



**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND COM A INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA  
FUNCIONALIZADA COM GRUPOS AMINA**

**JULLIANA SIMAS VASCONCELLOS**

**TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**FACULDADE DE TECNOLOGIA**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO  
PORTLAND COM A INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA  
FUNCIONALIZADA COM GRUPOS AMINA**

**JULLIANA SIMAS VASCONCELLOS**

**ORIENTADOR: JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO**

**COORIENTADORA: PATRÍCIA POMMÉ CONFESSORI  
SARTORATTO**

**TESE DE DOUTORADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL**

**PUBLICAÇÃO: TD – 08A/21  
BRASÍLIA/DF: JUNHO – 2021**

## **FICHA CATALOGRÁFICA**

VASCONCELLOS, JULLIANA SIMAS	
Microestrutura de pastas de cimento Portland com a Incorporação de Nanossílica Funcionalizada com Grupos Amina [Distrito Federal] 2021.	
xvii, 248p., 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Estruturas e Construção Civil, 2021).	
Tese de Doutorado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.	
Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.	
1. Nanomaterial cimentício suplementar	2. Nanossílica
3. Funcionalização	4. Nanossílica funcionalizada
I. ENC/FT/UnB	II. Título (Doutor)

## **REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA**

VASCONCELLOS, J. S. (2021). Microestrutura de pastas de cimento Portland com a Incorporação de Nanossílica Funcionalizada com Grupos Amina. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD – 08A/21, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 248p.

## **CESSÃO DE DIREITOS**

AUTORA: Julliana Simas Vasconcellos

TÍTULO: Microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de nanossílica funcionalizada com grupos amina.

GRAU: Doutor          ANO: 2021

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

---

Julliana Simas Vasconcellos  
Rua 1141, nº 574, Apto 3002, Setor Marista.  
74.180-081 Goiânia – GO – Brasil.  
E-mail: jullianasimas@gmail.com

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

**MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM  
A INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM  
GRUPOS AMINA**

**JULLIANA SIMAS VASCONCELLOS**

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL  
E AMBIENTAL DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA  
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL.**

**APROVADA POR:**

---

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

---

**Prof<sup>ª</sup>. Patrícia Pommé Confessori Sartoratto, Dr<sup>ª</sup>. (IQ -UFG)**  
**(Coorientadora)**

---

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

---

**Prof<sup>ª</sup>. Amparo Moragues Terrades, Dr<sup>ª</sup>. (Universidad Politécnica de Madrid)**  
**(Examinadora Externa)**

---

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

**BRASÍLIA/DF, 25 DE JUNHO DE 2021.**

Dedico à **Maria Júlia,**  
Minha filha,  
Minha base,  
Minha luz.

## AGRADECIMENTOS

Os momentos de agradecimento são sempre leves... Por isso resolvi interromper a escrita da tese só para vir aqui agradecer. Agradecer faz as coisas fluírem mais. Por isto eu gostaria de agradecer:

Ao Professor João Henrique da Silva Rêgo, pela orientação minuciosa, pela disponibilidade em todos os momentos e pela extrema competência com a qual me ajudou na elaboração desta tese, me auxiliando na organização do raciocínio em meio à pandemia e pelas ricas correções, revisões e sugestões.

À Professora Patrícia Pommé, pela competente orientação, por ter me orientado nos experimentos químicos e possibilitado a mim a ampliação do conhecimento sobre nanopartículas e experimentos: obrigada pela paciência, carinho, compreensão, amizade, compromisso e perseverança neste trabalho.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil do Departamento de Engenharia Civil da UnB, pela oportunidade e apoio dado no curso.

À Furnas Centrais Elétricas, pelo programa de apoio à pesquisa, que possibilitou o desenvolvimento do programa experimental nos laboratórios. Agradeço ao engenheiro Rodrigo Calixto, pela viabilização da realização do programa experimental, incentivo e disponibilidade. O meu muito obrigada em especial aos amigos Francisley, Raul Honorato e Gambale. Em especial ao amigo Ricardo Ferreira pelo inestimável apoio na realização deste trabalho.

Ao engenheiro de Furnas, Alexandre de Castro, sempre me ajudando com idéias desde a época do mestrado e durante todo doutorado: obrigada pelo apoio no programa experimental, pelas correções, pelo ensino das propriedades reológicas e pelo inestimável apoio na realização deste trabalho.

À toda equipe técnica de Furnas, em especial à Daiane Cupertino, Luciana dos Anjos, Solanda, Alício, Renato Batista, Edson, Aloísio, Emerson e Vander, pelo auxílio durante a realização do programa experimental.

À minha amiga Alexia Regine, pelo estímulo e força na conclusão deste doutorado, mas principalmente pelo desprendimento e amorosidade. Minha companheira de pesquisa

sempre quando precisei, com a qual atravessei grande parte dos momentos do programa experimental e com a qual dividi angústias e alegrias durante a realização desta pesquisa. À você, minha gratidão!

Aos queridos companheiros do doutorado Divino, Yuri e Gabriel, pelas discussões, apoio sempre que solicitei e auxílio em todas as etapas desta tese. Tenham certeza que, durante nosso convívio, em sua maioria remotamente, aprendi a respeitá-los e admirá-los pelos profissionais e pessoas maravilhosas que são, amigos que se empenham em colaborar e fizeram uma verdadeira equipe de trabalho. Agradeço o apoio do colega Matheus Yan, na interpretação dos resultados de calorimetria e à Maria José no apoio para início do programa experimental.

Ao amigo André Rodovalho, pela amizade, incentivo e por me socorrer quando era impossível conciliar a dupla jornada de trabalho e o programa experimental desta tese.

À Universidade Estadual de Goiás (UEG), pelo incentivo na qualificação profissional.

Ao Instituto de Química da UFG, pelo apoio na realização dos ensaios químicos, térmicos e morfológicos das nanossílicas.

Ao Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC/USP), pela realização do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio.

Às colegas do laboratório de Química da UFG, Ionara e Anna Flávia. Em especial ao colega André Teixeira, que muito me auxiliou na montagem dos equipamentos para realização do experimento no laboratório do IQ, dando suporte técnico.

À grande amiga Mayara Jordana, que a Pós-graduação me deu a oportunidade de conhecer e levar para minha vida. Por ser uma companhia dessas que me desafia a perseguir sonhos que eu largaria mão, por me fazer enxergar partes em mim que amo muito. Pelos momentos “peça rara” em Brasília que me injetaram ânimos diante da correria da rotina das viagens.

À Valéria, amiga que conheci na UnB, agradeço o convívio, palavras de afeto, carinho, amizade, companheirismo e aulas de didática, me ensinando a ser uma docente mais focada para a prática das disciplinas. Por ser para mim, um exemplo de dedicação e esforço.

À minha grande amiga, Ana Lúcia Carrijo, que sempre me incentivou para eu crescesse profissionalmente e sempre esteve do meu lado durante toda esta trajetória desta tese. Ela que me ajudou no primeiro dia do doutorado, indo comigo à UnB e no último dia de entrega desta tese, me dando dicas na formatação. Obrigada pelo braço que sempre me acolheu, pelas maravilhosas conversas, pelo carinho e troca de experiências.

Às minhas grandes amigas Josana Peixoto e Aline Monteiro, que sempre contribuíram para que eu pudesse vencer meus maiores desafios. Obrigada pela amorosidade, companheirismo, apoio e desprendimento. Agradeço a cada uma de vocês, que apareceram em todos os momentos da redação desta tese, cada uma em um momento específico e especial, com palavras de conforto, apoio e otimismo.

À minha filha, pelo simples fato dela existir: Maria Júlia, minha base, minha luz, que nasceu durante a elaboração desta tese e que hoje me ensina a ser mais leve, que leva meus pensamentos para longe e me chama para passear quando a angústia insiste em aparecer.

Ao meu amado Alex, meu companheiro, meu amigo, pelo apoio incondicional. Agradeço por cada palavra de incentivo, me mostrando o caminho a seguir e jamais desistir... E assim seguimos juntos, sempre em frente. Seu apoio foi, sem dúvida, essencial na realização deste sonho.

Aos meus pais, por tudo o que significam para mim, pelo amor incondicional e por sempre me ensinarem que as coisas acontecem no tempo em que devem acontecer e nunca desistir dos meus sonhos.

Ao meu irmão Júlio, pela eterna cumplicidade, por me ensinar a ser melhor e evoluir e pela referência que é para mim de profissional. Os finais de semana ao lado dele e de sua linda família serviram para descansar e serão eternizados.

Ao Professor Daniel Andrade, pelo apoio na realização do ensaio de infravermelho no Laboratório da UEG e pelo compromisso em ajudar nesta pesquisa sempre quando solicitei.

À Votorantim cimentos, em especial ao Eng. Valmir, pelo empenho na doação do cimento utilizado nesta pesquisa.

À Deus, onde sempre encontrei o apoio para as situações mais difíceis e por estar presente em todos os momentos na minha vida.

*“E as pessoas ficaram em casa  
E leram livros e ouviram música  
E descansaram e fizeram exercícios  
E fizeram arte e jogaram  
E aprenderam novas maneiras de ser  
E pararam  
E ouviram mais fundo  
Alguém meditou  
Alguém rezava  
Alguém dançava  
Alguém conheceu a sua própria sombra  
E as pessoas começaram a pensar de forma  
diferente  
E as pessoas curaram  
....  
E quando o perigo acabou  
E as pessoas se encontraram  
Eles ficaram tristes pelos mortos.  
E fizeram novas escolhas  
E sonharam com novas visões  
E criaram novas maneiras de viver  
E curaram completamente a terra  
Assim como eles estavam curados”.*

*(Catherine O'Meara)*

## RESUMO

### MICROESTRUTURA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM A INCORPORAÇÃO DE NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA COM GRUPOS AMINA

**Autora:** Julliana Simas Vasconcellos

**Orientador:** João Henrique da Silva Rêgo

**Coorientadora:** Patrícia Pommé Confessori Sartoratto

**Programa de Pós-Graduação em Estruturas e Construção Civil**

**Brasília, junho de 2021**

Nos últimos anos, percebe-se uma preocupação da sociedade com a criação, integração e fortalecimento de estudos nas áreas de nanociência e nanotecnologia, áreas atuantes na fronteira do desenvolvimento de novos nanomateriais. Dentro desta preocupação, a utilização de nanossílica tem se mostrado uma boa alternativa como nano material cimentício suplementar (NMCS), apresentando maior densificação da matriz cimentícia. Este trabalho amplia os estudos na área de nanociência, produzindo nanossílica funcionalizada (NSF) a partir de uma nanossílica comercial fornecida como dispersão coloidal aquosa (NS), empregando-se o reagente 3-aminopropiltriétoxissilano para enxerto dos grupos funcionais amina. Este trabalho foi desenvolvido com objetivo de estudar a microestrutura de pastas de cimento Portland com a incorporação de NSF, visando uma contribuição aos estudos de nanotecnologia aplicada aos NMCS, ampliando-se estudos das propriedades cinéticas de hidratação, mecânicas e da microestrutura de pastas de cimento Portland. Para isto, foi preparada dispersão de NSF em sistema reacional bifásico, constituído de dispersão aquosa com diclorometano, empregando-se razão molar APTES:NS (1:28,62), sendo a eficiência da funcionalização avaliada por técnicas de análise microestruturais. Através das técnicas, constatou-se a presença de bandas referentes aos grupos aminopropil nos espectros de infravermelho, pelos sinais de  $^{29}\text{Si}$  característicos de ligações Si-C nos espectros de RMN, pelo aumento no tamanho médio de partículas no diâmetro hidrodinâmico e microscopia eletrônica de transmissão, bem como pelo aumento no teor de grupos aminopropil incorporados à NS, confirmado pelas análises térmicas. Foram preparadas pastas de cimento com substituição da massa de cimento por 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF, e analisadas no estado fresco quanto à consistência, tensão de escoamento, viscosidade e componente elástica e no estado endurecido quanto à resistência à compressão, calorimetria de condução, difração de raios-X (DRX), análise térmicas (TG/DTG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP). Verificou-se que, mesmo em pequenas quantidades, as nanopartículas funcionalizadas afetaram as propriedades cinéticas de hidratação, apontando nos estudos de calorimetria de condução, extensão do período de indução proporcional ao percentual de NSF utilizado, cerca de 7 horas, 18 horas e 45 horas para as pastas com teores de substituição 0,3%, 0,9% e 2,7%, respectivamente, comparados à pasta de referência. Análises das propriedades reológicas e DRX confirmaram a extensão do período de indução e consequente estabilização das reações de hidratação das pastas de cimento contendo NSF, resultando em aumento do tempo de aplicação da pasta, sem prejuízo à resistência mecânica para idades superiores a 7 dias. Concluiu-se que a funcionalização da NS resultou no retardo das reações de hidratação do cimento Portland, porém contribuiu para a densificação da microestrutura das pastas de cimento.

**Palavras-chave:** nanomaterial cimentício suplementar; nanossílica; funcionalização; nanossílica funcionalizada.

## **ABSTRACT**

### **MICROSTRUCTURE OF PORTLAND PASTES WITH THE INCORPORATION OF NANOSYLICA FUNCIONALIZED WITH AMINE GROUPS**

**Authoress: Julliana Simas Vasconcellos**

**Advisor: João Henrique da Silva Rêgo**

**Co-advisor: Patrícia Pommé Confessori Sartoratto**

**Postgraduate Program in Structures and Civil Construction**

**Brasília, June of 2021**

In recent years, there has been a concern by society with the creation, integration and increasing of studies in the areas of nanoscience and nanotechnology, areas active on the frontier of the development of new nanomaterials. Within this concern, the use of nanosilica has been shown to be a good alternative as supplementary cementitious nanomaterial (NMCS), presenting greater densification of the cementitious matrix. This research expands the studies in the area of nanoscience, producing functionalized nanosilica (NSF) from a commercial nanosilica supplied as an aqueous colloidal suspension (NS), using the reagent 3-aminopropyltriethoxysilane for grafting the amine functional groups. This research was developed with the objective of studying the microstructure of Portland cement pastes with the incorporation of NSF, aiming at a contribution to the nanotechnology studies applied to cementitious materials, expanding studies of the kinetic properties of hydration, mechanics and the microstructure of Portland cement pastes. For this, NSF suspension was prepared in a biphasic reaction system, consisting of aqueous suspension with dichloromethane, using molar ratio (1:28.62) APTS/NS, with the efficiency of functionalization evaluated by microstructural analysis techniques. Through the techniques, the presence of bands referring to the aminopropyl group was found in the infrared spectra, by the  $^{29}\text{Si}$  signals characteristic of Si-C bonds in the NMR spectra, by the increase in the average particle size in the hydrodynamic diameter and transmission electron microscopy, as well as by the increase in the content of aminopropyl groups incorporated to NS, confirmed by thermal analyzes. Cement pastes were prepared with replacement of cement mass by 0.3%, 0.9% and 2.7% of NS and NSF, and analyzed for consistency, flow tension and viscosity, in the fresh state and compressive strength, conduction calorimetry, X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (TG/DTG), infrared spectroscopy (FTIR) and mercury intrusion porosimetry (MIP), in the hardened state. It was found that, even in small quantities, the functionalized nanoparticles affected the hydration kinetic properties, pointing in the conduction calorimetry studies, extension of the induction period proportional to the percentage of NSF used, about 7 hours, 18 hours and 45 hours for pastes with substitution contents 0.3%, 0.9% and 2.7%, respectively, compared to the reference paste. Analysis of rheological properties and XRD confirmed the extension of the induction period and the consequent stabilization of the hydration reactions of cement pastes containing NSF, resulting in an increase in the time of application of the paste, without prejudice to the mechanical strength for ages after 7 days. It was concluded that the functionalization of the NS resulted in a delay in the hydration reactions of Portland cement, however it contributed to the densification of the microstructure of the cement pastes.

**Keywords:** Supplementary cementitious nanomaterial; nanosilica; functionalization; functionalized nanosilica.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - (a) Unidade básica dos tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ); Arranjo estrutural bidimensional da sílica: (b) cristalina; (c) e Sílica amorfa (BERGNA; ROBERTS, 2006 - adaptado).....	33
Figura 2.2 - (a) Micrografia MEV ampliação NS 120000 vezes (GU et al., 2020); (b) Difractograma NS (GU et al., 2021 – adaptado).....	34
Figura 2.3 - Representação esquemática bidimensional de uma partícula de sílica coloidal desidratada, mas totalmente hidroxilada. O quarto oxigênio coordenado com Si está acima ou abaixo do plano do papel (BERGNA; 1994). ....	35
Figura 2.4 – Micrografia de alta resolução da NS (HUSEIEN <i>et al.</i> , 2019).....	37
Figura 2.5 – Diagrama de estabilidade (tempo de formação do gel) do sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas (BUTLER, 1964 - adaptado).....	37
Figura 2.6 - Espectro na região do infravermelho da sílica (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2012- adaptado).....	39
Figura 2.7 - Tipos de grupos silanóis e ponte de siloxano presentes na superfície das partículas de sílica: (1) silanol vicinal; (2) silanol geminal e (3) siloxano. A terminologia $Q_n$ é frequentemente empregada, onde n indica o número de oxigênios ligados ao silício (-O-Si) em ligação do tipo siloxano ( $n = 0-4$ ) (CERVENY <i>et al.</i> , 2012 - adaptado). ....	40
Figura 2.8 - Concreto convencional, de alto desempenho e alta performance (SINGH <i>et al.</i> , 2013). ....	43
Figura 2.9 – Evolução de calor de pastas de cimento contendo NS (RUPASINGHE <i>et al.</i> , 2017). ....	44
Figura 2.10 - Variação da resistência à compressão de concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE <i>et al.</i> , 2019). ....	45
Figura 2.11- Representação esquemática do efeito da aglomeração de NS: (a) Aglomerados menores atuando como preenchimento para liberar alguma água livre mas insuficiente para gerar fluidez entre as partículas de cimento; (b) Aglomerados maiores podem atuar como enchimentos e com tendência a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio e água livre ; (c) Aglomerados muito grandes absorvem alguma água livre que originalmente contribuiriam para a fluidez da pasta (KONG <i>et al.</i> , 2013- adaptado).....	46

Figura 2.12 - (a) Reação de hidrólise de uma oxi-ligação de um siloxano, onde R é um grupo de interesse, e R' é o grupo ligado ao -O-Si, retirado na hidrólise; (2) condensação entre dois siloxanos semelhantes (MONREDON, 2004). .....	51
Figura 2.13- Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI <i>et al.</i> , 2014). .....	52
Figura 2.14 - Modificação química da superfície da sílica em sistemas aquosos (HUANG; WANG, 2017).....	54
Figura 2.15 - Funcionalização de NS (BERRIOZABAL; MIGUEL, 2010).....	54
Figura 2.16 - Representação esquemática da síntese ideal da NS funcionalizada com aditivo PCE pelo método “grafting to”(GU <i>et al.</i> , 2016).....	55
Figura 2.17 – Estrutura de um agente de acoplamento silano (HERMANSON, 2008).....	57
Figura 2.18 - Espectros de FTIR da NS, APTES e NS funcionalizada com grupos amina em diferentes razões de massa (GU <i>et al.</i> , 2017a). .....	63
Figura 2.19 - Curvas termogravimétricas da NS pura e de uma amostra de NS funcionalizada com grupos amina com 6% de APTES em relação a massa de NS. ....	64
Figura 2.20 - (a) Esquema da distribuição de moléculas no gel de C-S-H; (b) Distribuição das moléculas de C-S-H na nanossílica funcionalizada. (MONASTERIO <i>et al.</i> , 2015). ...	66
Figura 2.21 - Ilustração de possíveis mecanismos dos efeitos da NS funcionalizada (NS@SRA) no aumento da força e na redução da retração da pasta de cimento (GU <i>et al.</i> , 2017b). .....	67
Figura 3.1 - Fluxograma geral do Programa Experimental.....	75
Figura 3.2 – Distribuição granulométrica a laser do cimento Portland CP I-40. ....	78
Figura 3.3 – Difratoograma de raios X da amostra do cimento Portland CP I-40 utilizado na pesquisa. ....	79
Figura 3.4 - NS utilizada na pesquisa: (a) Representação esquemática, apresentando a superfície hidratada contendo átomos de silício ligados a grupos “R”, correspondentes ao grupo hidroxila OH <sup>-</sup> (NOURYON, 2021); (b) Dispersão da NS com aparência física de líquido translúcido.....	82
Figura 3.5 - Reagentes utilizados para síntese NSF. ....	84
Figura 3.6 - Fluxograma do Estudo Preliminar de Funcionalização realizado na superfície da NS.....	86

Figura 3.7 - Incorporação do grupo amino utilizando como precursor o 3-aminopropiltriétoxissilano: núcleo de Sílica e APTES (cor azul) incorporado à superfície da Sílica (cor cinza).....	90
Figura 3.8 - Sistema reacional utilizado na obtenção de NSF: (a) Misturador tipo hélice no interior do balão acoplado ao condensador; (b) Detalhe das fases distintas no funil indicando fase orgânica e fase aquosa; (c) Fase orgânica (translúcida) sendo retirada da mistura. ....	91
Figura 3.9 - Verificação do pH da dispersão NSF. ....	91
Figura 3.10 - Nanossílicas utilizadas no programa experimental: (a) Nanossílica comercial (NS); (b) Nanossílica Funcionalizada (NSF). ....	92
Figura 3.11 - Processo de moagem da NSF para realização do ensaio com amostras sólidas(a) NSF submetida à secagem em temperatura ambiente; (b) NSF após secagem; (c) NSF transformada em pó.....	93
Figura 3.12 - (a) Detalhe da amostra para ensaio MET; (b) Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEM-2100.....	95
Figura 3.13 - Equipamento Zetasizer Nano ZS para medir nanopartículas NS e NSF.....	96
Figura 3.14 - Etapas ensaio DLS: (a) Leitura do pH após a diluição; (b) detalhe do porta amostra; (c) compartimento para inserção do porta amostra. ....	97
Figura 3.15 - Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo modelo JEOL JSM-7100F.....	99
Figura 3.16 - Equipamento utilizado para análises térmicas.....	100
Figura 3.17 - Espectrofotômetro PerkinElmer utilizado nas análises de FTIR.....	101
Figura 3.18 - Equipamento Bruker Avance III 500 11,75T.....	102
Figura 3.19 - (a) Misturador de bancada alta homogeneização e dispersão; (b) Hélice do dispersor tipo caules, utilizado no preparo da mistura das pastas; (c) Detalhe da geometria da hélice. ....	106
Figura 3.20- (a)Misturador mecânico planetário; (b) Aspecto da mistura com NSF no misturador planetário. ....	107
Figura 3.21- Aspecto da mistura dos materiais no misturador mecânico: (a) Pasta produzida com NS; (b) Pasta produzida com NSF. ....	108
Figura 3.22- Bolhas de ar verificadas em todas as pastas contendo NSF. ....	109
Figura 3.23- Modelo dos CdP's utilizados para as pastas no estado endurecido: (a) Molde cilíndrico 50mmx100mm; (b) Molde cilíndrico 20mmx50mm. ....	110
Figura 3.24- Aspecto dos CdP's no tanque de cura: (a) CdP's 20 x50 mm; (b) CdP's 50 x100mm.....	111

Figura 3.25- Paralisação da hidratação das amostras submetidas às análises microestruturais:	
(a) Fragmentos retirados do interior de CdP's submetidos à compressão imersos em álcool isopropanol;	
(b) Representação esquemática do molde utilizado para as análises quanto à porosimetria por intrusão de mercúrio. ....	112
Figura 3.26- Preparo da amostra das pastas em forma de pó: (a) Moinho de disco e câmara em cerâmica com movimento orbital utilizado na trituração das pastas; (b) Amostra previamente triturada; (c) Pastas dentro a câmara do moinho; (d) Pastas pulverizadas após tempo de 5 minutos; Retirada das pastas pulverizadas do moinho de disco.....	113
Figura 3.27 - (a) Molde tronco cônico de acrílico para ensaio do mini abatimento conforme Kantro (1980); (b) Leitura do mini abatimento nas pastas.....	114
Figura 3.28 - Ensaio de caracterização reológica da pasta: (a) Mistura das pastas em misturador mecânico de alta rotação IKA RW 20 digital; (b) Reômetro rotacional AR G2; (c) Colocação de amostra no reômetro; (d) Placas paralelas ocasionando o esmagamento da amostra a uma distância de 1 mm. ....	116
Figura 3.29 – Procedimento adotado para varredura da taxa de cisalhamento do ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional das pastas estudadas (COUTO, 2016).....	117
Figura 3.30 - Representação dos resultados do ensaio de fluxo, das rampas a serem descartadas e dos valores escolhidos para análise da tensão inicial de escoamento e viscosidade das misturas (AGOSTINHO, 2017). ....	118
Figura 3.31 - Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento mostrando a tendência de estabilização da viscosidade a altas taxas (AGOSTINHO, 2017). ....	119
Figura 3.32 - (a) Representação esquemática do ensaio de varredura de deformação em função do tempo; (b) metodologia para determinar a deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (BETIOLI, 2007). ....	121
Figura 3.33 – Ensaio de calorimetria isotérmica: (a) Calorímetro de condução isotérmica de oito canais utilizado na pesquisa; (b) pesagem da amostra na ampola; (c) vedação da amostra com lacre; (d) amostras retiradas do porta-amostras após 7 dias.....	123
Figura 3.34 – Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (QUARCIONI, 2008; ANDRADE, 2017 – adaptado). ....	123
Figura 3.35 – Ensaio de resistência à compressão de CdP's: (a) Prensa utilizada para realização do ensaio; (b) Ruptura do CdP; (c) Padrão de ruptura apresentado CdP.....	124

Figura 3.36 – Prensa para preparo das pastilhas do ensaio de FTIR das amostras das pastas. .....	126
Figura 4.1 – Espectro de DRX da NS e da NSF. ....	130
Figura 4.2 – Micrografia das nanopartículas NS obtida pela técnica de MET. ....	131
Figura 4.3 – Micrografia das nanopartículas NSF obtida pela técnica de MET. ....	132
Figura 4.4 – Histograma do tamanho das nanopartículas NS e NSF, obtidos a partir das dimensões obtidas nas imagens MET. ....	133
Figura 4.5 – Micrografia NS FEG:(a) 10.000x; (b) 20.000x; (c) 30.000x; (d) 50.000x...	138
Figura 4.6 – Micrografia NSF FEG:(a) 10.000x; (b) 20.000x; (c) 30.000x; (d) 50.000x.	139
Figura 4.7 - Micrografia da amostra de NS: (a) 1500x ; (b) 5000x ; (c), (d) e (e) Espectros de EDS da composição da matriz e dos precipitados.....	140
Figura 4.8 - Micrografia da amostra de NSF: (a) 1200x ; (b) 5000x ; (c), (d) e (e) Espectros de EDS da composição da matriz e dos precipitados.....	141
Figura 4.9 – Espectro de FTIR/ATR das suspensões aquosas contendo NS e NSF. ....	144
Figura 4.10 – Espectros de infravermelho das amostras sólidas do: reagente de funcionalização (APTES), NS e NSF. ....	146
Figura 4.11 – Perda de massa registrada pelos dados TGA sob ar atmosférico para as temperaturas de 20 °C a 800 °C para as nanopartículas NS e NSF. ....	148
Figura 4.12 – Curva TGA/DTG das nanopartículas, apresentando o comportamento sob ar atmosférico no intervalo de temperatura de 20 °C a 800 °C: (a) NS; (b) e NSF.....	148
Figura 4.13 - Espectro de <sup>29</sup> Si da NS e NSF, obtido via RMN de sólidos (99 MHz). ....	152
Figura 4.14 - Deconvolução do espectro de <sup>29</sup> Si: (a) NS (somatório em verde); (b) NSF (somatório em amarelo). ....	154
Figura 4.15 Espectro de <sup>13</sup> Si da amostra NSF após secagem, obtido via RMN de sólidos (125 MHz) (MUNGUÍA-CORTÉS <i>et al.</i> , 2017).....	156
Figura 4.16 - Experimento de HSQC da amostra de sílica funcionalizada após secagem (DMSO-d <sub>6</sub> , 500 MHz). ....	157
Figura 4.17 – Teor de aditivo superplastificante em relação à massa de materiais cimentícios das pastas estudadas. ....	158
Figura 4.18 – Efeito da substituição de NS e NSF na tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento das pastas de cimento. ....	163
Figura 4.19 – Efeito da substituição de NS e NSF na tensão de escoamento das pastas estudadas. ....	164

Figura 4.20 - Efeito da substituição de NS e NSF na viscosidade x taxa de cisalhamento das pastas de cimento mostrando a estabilização da viscosidade a altas taxas. ....	166
Figura 4.21 – Efeito da substituição de NS e NSF na viscosidade aparente das pastas de cimento. ....	167
Figura 4.22 – Evolução da componente elástica (G) obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.....	170
Figura 4.23 – Evolução das componentes elástica (G') obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.....	172
Figura 4.24 – Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NS. ....	174
Figura 4.25 – Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NSF. ....	176
Figura 4.26 – Regressão linear entre extensão do período de indução e teor de NSF. ....	178
Figura 4.27 – Curva de e calor total liberado acumulado das pastas com substituição das nanossílicas NS e NSF durante 169 horas.....	180
Figura 4.28 – Resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação das pastas referência e com substituição de cimento por NS ou por NSF. ....	182
Figura 4.29 – Estimativa da média global dos valores de resistência à compressão, com seu desvio padrão e intervalo de confiança de 95%, para cada tipo de nanossílica. ....	186
Figura 4.30 – Relação entre resistência à compressão e calor total acumulado.....	189
Figura 4.31 – Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 1 dia de hidratação.....	193
Figura 4.32 – Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 3 dias de hidratação. ....	193
Figura 4.33 - Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 7 dias de hidratação. ....	194
Figura 4.34 – Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 28 dias de hidratação. ....	194
Figura 4.35 - Análise termogravimétrica das pastas produzidas na idade de 1 dia de hidratação. ....	196
Figura 4.36 – Espectros no infravermelho das pastas aos de 28 dias de hidratação. ....	203

Figura 4.37 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio: (a) volume incrementado intrudido com escala real na faixa de 5 nm até 1000 nm; (b) volume acumulado de instrusão de mercúrio nas pastas com NSF, NS e REF aos 28 dias de hidratação com escala logarítmica de 5 nm até 1000 nm. .... 206

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Identificação espectrofotométrica de alguns grupos da rede de sílica (OLIVEIRA <i>et al.</i> , 2012). .....	39
Tabela 3.1 – Caracterizações físicas, químicas e mecânicas do cimento CP I-40. ....	77
Tabela 3.2 - Resultados de granulometria a laser para o cimento. ....	78
Tabela 3.3 - Resultados dos ensaios de caracterização do aditivo superplastificante utilizado. ....	80
Tabela 3.4 - Características da NS utilizada na pesquisa (NOURYON, 2020 - adaptado)	83
Tabela 3.5 – Concentração dos reagentes utilizados para funcionalização da NS e respectivos fabricantes. ....	83
Tabela 3.6 - Nomenclatura, fórmula estrutural, fórmula molecular e informações de identificação (CAS), massa molecular e ponto de ebulição do reagente tetraetoxisilano (TEOS) utilizado nesta pesquisa, conforme dados do fabricante (CHEMICAL BOOK, 2012). ....	84
Tabela 3.7 - Parâmetros de proporcionamento APTES/NS do Estudo Preliminar. ....	88
Tabela 3.8 - Parâmetros quanto à proporção APTES/NS do Estudo Final da NSF. ....	90
Tabela 3.9 - Parâmetros de utilizados para aquisição dos espectros de RMN no estado sólido. ....	103
Tabela 3.10 - Proporcionamento das pastas de cimento confeccionadas na pesquisa. ....	104
Tabela 3.11 - Parâmetros de análise do reômetro de pastas utilizado nos ensaios. ....	116
Tabela 4.1 - Resultado dos ensaios de massa específica, medição de pH e resíduo sólido das dispersões coloidais de NS e NSF. ....	128
Tabela 4.2 - Potencial zeta ( $\zeta$ ) das suspensões aquosas das nanoassílicas NS e NSF diluídas para ensaio em água-pura MilliQ <sup>®</sup> na proporção de 1:1 (nanossílica: água), pH=10. ....	134
Tabela 4.3 - Diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) das suspensões NS e NSF, leituras realizadas 14 dias após a síntese. ....	136
Tabela 4.4 - Percentual do número atômico dos materiais constituintes da NS e NSF. ....	142
Tabela 4.5 - Caracterização química por FRX da NS e NSF. ....	143
Tabela 4.6 - Percentuais de perda de massa obtidos pelos dados TGA para as nanossílicas NS e NSF. ....	149

Tabela 4.7 - Valores de grupos amina teórico (T) e Experimental (E) obtido pela TGA, para a nanossílica NSF. ....	151
Tabela 4.8 – Posição dos picos no RMN <sup>29</sup> Si, referente aos diferentes tipos de silício existente nas amostras NS e NSF. ....	154
Tabela 4.9 - Resultados dos tempos de início de pega das pastas de cimento. ....	160
Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de calorimetria por condução isotérmica das pastas. ....	181
Tabela 4.11 - Percentual de desempenho dos resultados de resistência à compressão em relação à pasta de referência para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias. ....	182
Tabela 4.12 - Resultados da análise de variância realizada com os dados individuais de resistência à compressão dos blocos de concreto, para os fatores considerados no modelo estatístico. ....	185
Tabela 4.13 - Classificação por grupos de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação. ....	187
Tabela 4.14 - Siglas utilizadas para identificar os compostos nas análises de DRX, com respectiva fórmula química e nome convencional. ....	192
Tabela 4.15 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 1 dia de hidratação. ....	198
Tabela 4.16 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 3 dias de hidratação. ....	199
Tabela 4.17 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTA das pastas com 7 dias de hidratação. ....	200
Tabela 4.18 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTA das pastas com 28 dias de hidratação. ....	201
Tabela 4.19 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas aos 28 dias de hidratação. ....	207
Tabela 4.20 - Porosidade relativa das pastas aos 28 dias de hidratação. ....	208

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Organoalcoxissilanos utilizados com frequência na modificação da superfície da sílica (SOUSA, 2017; NALIN, 2018). .....	53
Quadro 2.2 - Pesquisas recentes sobre NSF em misturas cimentícias. ....	58
Quadro 2.3 – Principais técnicas utilizadas em análise de NSF para aplicação em misturas cimentícias.....	61

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURAS E ABREVIACÕES

a/agl	Relação em massa entre água e aglomerante
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
APTES	3-Aminopropiltrietoxisilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	Refletância Total Atenuada
CH	Hidróxido de cálcio
cm	Centímetro ( $10^{-2}$ m)
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
CaO	Óxido de cálcio (cal livre)
CAS	Número de identificação de substância química
C <sub>2</sub> S	Silicato dicálcico
C <sub>3</sub> S	Silicato tricálcico
C <sub>3</sub> A	Aluminato tricálcico
C <sub>4</sub> AF	Ferroaluminato tetracálcico
CdP's	Corpos de prova (singular: CdP)
CP	Cimento Portland
C-S-H	Silicato de Cálcio Hidratado
DLS	Dynamic lighth scattering (Espalhamento dinâmico de luz)
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
dTG	Derivada da curva de Termogravimetria
EDS	Energia Dispersiva
ELS	Espalhamento Eletroforético de Luz
FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura
FRX	Espectroscopia por Fluorescência de raios X
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com Transformada de Fourier
FURNAS	Furnas Centrais Elétricas S.A.
DTEC.E	Divisão de Tecnologia em Engenharia Civil e Hidráulica de Furnas

HRMET	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IV	Espectroscopia na Região do Infravermelho
IQ	Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás
mL	Mililitro
MCSs	Materiais cimentícios suplementares
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MM	Massa Molecular
MPa	Mega Pascal, unidade de medida de resistência
min	Minutos
NBR	Norma Brasileira
NM	Norma Mercosul
NMCS	Nanomaterial Cimentício Suplementar
NS	Nanossílica
NSF	Nanossílica Funcionalizada com APTES
NSF/E	Nanossílica Funcionalizada com APTES e solvente etanol
NSF/D	Nanossílica Funcionalizada com APTES e solvente diclorometano
PCE	Policarboxilato
pH	Potencial Hidrogeniônico
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SP	Superplastificante
TG	Análise Termogravimétrica
UEG	Universidade Estadual de Goiás
UnB	Universidade de Brasília
UFG	Universidade Federal de Goiás
$\varepsilon$	Deformação
$\gamma$	Taxa de cisalhamento
$\eta$	Viscosidade
$\mu\text{m}$	Micrômetro, ou $10^{-6}\text{m}$
$\text{nm}$	Nanômetro, ou $10^{-9}\text{m}$
$\tau$	Tensão de cisalhamento

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>25</b>
1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA .....	25
1.2. MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA .....	28
1.3. OBJETIVOS .....	29
1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO .....	30
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>31</b>
2.1. NANOMATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (NMCS) .....	31
2.2. A NANOSSÍLICA (NS) E SUA ESTRUTURA QUÍMICA .....	33
2.3. ATUAÇÃO DA NS COMO NMCS.....	41
<b>2.3.1. Propriedades da NS em misturas cimentícias .....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.2. Desafios da NS como NMCS .....</b>	<b>48</b>
2.4. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DA NS.....	49
<b>2.4.1. Métodos de funcionalização da NS .....</b>	<b>54</b>
<b>2.4.2. Técnicas para análise da microestrutura da NSF .....</b>	<b>61</b>
<b>2.4.3. Aplicações da NSF em misturas cimentícias.....</b>	<b>65</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>73</b>
3.1. MATERIAIS.....	76
<b>3.1.1. Cimento Portland.....</b>	<b>76</b>
<b>3.1.2. Aditivo Superplastificante (SP).....</b>	<b>80</b>
<b>3.1.3. Nanossílica (NS).....</b>	<b>81</b>
<b>3.1.4. Reagentes .....</b>	<b>83</b>
3.2. 1ª ETAPA - FUNCIONALIZAÇÃO DA NS COM GRUPOS AMINA .....	84
<b>3.2.1. Estudo Preliminar para preparo da dispersão de NSF .....</b>	<b>85</b>
<b>3.2.2. Cálculo da Quantidade de APTES .....</b>	<b>87</b>
<b>3.2.3. Estudo Final para preparo da dispersão de NSF .....</b>	<b>89</b>
<b>3.2.4. Ensaios de caracterização realizados para a NS e NSF .....</b>	<b>92</b>

3.2.4.1.	Massa específica, medição de pH, perda ao fogo e teor de sólidos .....	93
3.2.4.2.	Difração de raios X (DRX) .....	94
3.2.4.3.	Microscopia eletrônica de transmissão (MET) .....	95
3.2.4.4.	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) .....	96
3.2.4.5.	Potencial Zeta .....	97
3.2.4.6.	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG).....	98
3.2.4.7.	Termogravimetria (TG/DTG) .....	99
3.2.4.8.	Fluorescência de raios X (FRX).....	100
3.2.4.9.	Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) .....	101
3.2.4.10.	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	102
3.3.	<b>2ª ETAPA – ESTUDO DA NSF EM PASTAS DE CIMENTO</b> .....	103
<b>3.3.1.</b>	<b>Produção das pastas de cimento</b> .....	<b>103</b>
3.3.1.1.	Mistura das pastas de cimento.....	105
3.3.1.2.	Moldagem dos corpos de prova .....	109
3.3.1.3.	Procedimentos após moldagem das pastas em corpos de prova .....	110
<b>3.3.2.</b>	<b>Ensaio das pastas de cimento no estado fresco</b> .....	<b>113</b>
3.3.2.1.	Ensaio de <i>Mini-Slump</i> .....	114
3.3.2.2.	Ensaio de tempo de pega.....	115
3.3.2.3.	Ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional .....	115
3.3.2.4.	Ensaio de reologia do tipo oscilatório .....	120
3.3.2.5.	Calorimetria por condução isotérmica .....	122
<b>3.3.3.</b>	<b>Ensaio das pastas de cimento no estado endurecido</b> .....	<b>124</b>
3.3.3.1.	Resistência à compressão .....	124
3.3.3.2.	Análises térmicas (TG/DTG) .....	125
3.3.3.3.	Difração de raios X (DRX) .....	125
3.3.3.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	126
3.3.3.5.	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) .....	127
<b>4.</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>128</b>
4.1.	<b>1ª ETAPA: FUNCIONALIZAÇÃO DA NS COM GRUPOS AMINA</b> .....	128
4.1.1.	<b>Ensaio de caracterização realizados para a NS e NSF</b> .....	<b>128</b>
4.1.2.	<b>Cor, massa específica, pH, perda ao fogo e teor de sólidos</b> .....	<b>128</b>
4.1.3.	<b>Difração de raios X (DRX)</b> .....	<b>130</b>
4.1.4.	<b>Microscopia eletrônica de transmissão (MET)</b> .....	<b>131</b>

4.1.5.	Potencial zeta .....	134
4.1.6.	Espalhamento dinâmico de luz (DLS).....	136
4.1.7.	Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG).....	138
4.1.8.	Fluorescência de raios X (FRX).....	142
4.1.9.	Espectroscopia na região do infravermelho .....	143
4.1.10.	Termogravimetria (TGA).....	148
4.1.11.	Ressonância magnética nuclear (RMN).....	152
4.2.	ESTUDO DA NSF EM PASTAS DE CIMENTO .....	158
4.2.1.	Ensaio de <i>mini slump</i> .....	158
4.2.2.	Ensaio de determinação dos tempos de pega.....	160
4.2.3.	Ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional .....	162
4.2.4.	Ensaio de reologia do tipo oscilatório.....	169
4.2.5.	Ensaio de calorimetria por condução isotérmica .....	173
4.3.	ENSAIOS DAS PASTAS DE CIMENTO NO ESTADO ENDURECIDO .....	181
4.3.1.	Ensaio de resistência à compressão das pastas.....	181
4.3.2.	Difração de raios X .....	191
4.3.3.	Termogravimetria (TG/DTG).....	196
4.3.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) .....	202
4.3.5.	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	205
5.	CONCLUSÕES.....	211
5.1.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	212
	REFERÊNCIAS .....	214
	APÊNDICE A - ESTUDO PRELIMINAR DE FUNCIONALIZAÇÃO DA NS ...	232
	APÊNDICE B - RESULTADOS DOS ENSAIOS DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS NO ESTADO FRESCO .....	240
	APÊNDICE C - RESULTADOS DOS ENSAIOS DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS NO ESTADO ENDURECIDO .....	244

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. IMPORTÂNCIA DO TEMA

A nanotecnologia inaugura um marco histórico, denominado *The New Industrial Revolution* ou “novo renascimento da ciência e da tecnologia”, sendo considerada por muitos como um novo capítulo na história mundial, mobilizando as ciências da vida sob a forma da biotecnologia, bem como uma gama multidisciplinar de ciências exatas e cognitivas, denominada nanociência (ROCO; BAINBRIDGE, 2002; MAYNARD, 2006; NOLASCO, 2016).

Trata-se de uma plataforma tecnológica que alguns cientistas qualificam de tecnologias invasivas ou tecnologias emergentes, referindo-se à combinação sinérgica de quatro grandes campos da ciência e tecnologia chamadas de nano-bio-info-cogno, porque podem alterar o desenvolvimento, as características e o futuro de todos os setores industriais (GARÍ, 2010). Dentre as disciplinas que aplicam seus modelos e tecnologias, destacam-se a biologia, a medicina, as engenharias, a química, a física e a ciência da computação (SANCHEZ; SOBOLEV; 2010; NOLASCO, 2016).

Estes avanços no campo da nanotecnologia desempenham um papel significativo para melhorar as propriedades dos materiais cimentícios, possibilitado aos pesquisadores a ampliação de pesquisas com nanopartículas com dimensões menores que 200 nm que podem melhorar as propriedades mecânicas de muitos materiais na área da tecnologia do concreto (ATEWI *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2019; TAWFIK *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2021).

Dentre os estudos de nanotecnologia na Engenharia Civil, campo onde as aplicações estão concentradas em estudos na área dos materiais de construção, observa-se que a maioria dos trabalhos são recentes e se limitam a substituições parciais de cimento Portland por nanomateriais, dentre os quais destaca-se a nanossílica (NS). Ao se consultar na literatura sobre a utilização de NS em matrizes cimentícias, observa-se que esta foi introduzida recentemente em materiais de construção e tem se mostrado muito benéfica devido à sua alta finura e reatividade, resultando em produtos com maior resistência à compressão, maior durabilidade e baixa manutenção (QING *et al.*, 2007; GAITERO *et al.*, 2008; SENFF, 2009; NAZARI; RIAHI, 2011; NAJIGIVI *et al.*, 2013; RASHAD, 2014; LUZ, 2015; SINGH *et al.*, 2017; RECHES, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019; BARBHUIYA *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2021).

Dentre os setores que se mostram promissores, o campo tecnológico da construção civil vem se consolidando na esfera global como área importante do desenvolvimento da nanotecnologia (BARBOSA *et al.*, 2017). Neste contexto, o desenvolvimento de estudos explorando a nanotecnologia, têm despertando o campo do conhecimento de aplicado a materiais cimentícios em escala comercial, despertando condições de trabalhos na área de tecnologia do concreto, porém poucos resultados foram convertidos com sucesso em produtos comercializáveis. Existem várias razões possíveis que justificam a pequena quantidade de produtos comercializados em escala industrial, dentre as quais se destacam a a falta de compreensão dos mecanismos físicos e químicos e da estrutura em escala nanométrica, falta de instrumentação adequada e também o preço relativamente baixo do concreto, que muitas vezes é um fator limitante para a implementação da nanotecnologia. Atualmente, a aplicação de nanomateriais e a investigação do concreto em nanoescala são consideradas áreas de interesse emergentes, sendo foco de muitos pesquisadores (SINGH *et al.*, 2017).

Estas pesquisas têm apresentado avanços na tecnologia do concreto e desenvolvimento de novos nanomateriais cimentícios suplementares (NMCS), com propriedades mecânicas, térmicas e elétricas específicas, avanços promissores que possivelmente apresentarão ao mercado da construção civil novas perspectivas para os próximos anos. Além disso, a nanotecnologia e os NMCS têm desempenhado um papel significativo para melhorar as propriedades em compósitos cimentícios, devido aos seus efeitos de preenchimento e nucleação, os nanomateriais podem acelerar a hidratação do cimento e otimizar a estrutura dos poros dos compósitos cimentícios, resultando na melhoria da resistência e durabilidade (YANG *et al.*, 2021). Além disso, a introdução desses novos nanomateriais na esfera pública, por meio da infraestrutura civil exige uma ampla avaliação e melhor entendimento do impacto que eles podem ter sobre o meio ambiente e a saúde humana (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010; NORHASRI *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2017).

Apesar do grande número de trabalhos que mostram a influência da NS como NMCS na comunidade científica (XU *et al.*, 2003; SENFF *et al.*, 2010; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; FRAGA *et al.*, 2020; VARGHESE *et al.*, 2019), os efeitos não estão bem caracterizados ainda, sendo observados apenas alguns relatos. As partículas de NS apresentam uma alta facilidade em se aglomerar devido a sua elevada energia superficial (SINGH *et al.*, 2013; HOU *et al.*, 2013a; 2013b; LUZ, 2015; BAHMANI *et al.*, 2016; DURGUN; ATAHAN, 2017; 2018; ANDRADE *et al.*, 2018; RATHOD *et al.*, 2018; SONEBI *et al.*, 2018; YANG *et al.*, 2021). As

aglomerações de NS na matriz cimentícia geralmente resultam em efeitos negativos sobre o comportamento reológico, trabalhabilidade e propriedades endurecidas finais de compósitos de cimentos. Assim, aditivos químicos dos mais diversos tipos, como superplastificantes e aditivos redutores de retração são convenientemente usados para controlar os efeitos negativos que a NS pode trazer (HOU *et al.*, 2013; SINGH *et al.*, 2013; KONG *et al.*, 2015; ANDRADE *et al.*, 2018; RATHOD *et al.*, 2018; ; FENG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2020).

Paralelo ao crescimento da utilização de NS no mundo, observa-se também sua constante evolução como nanoadição em substituição ao cimento (QUERCIA *et al.*, 2012; QIAO *et al.*, 2015; ALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017; BARBHUIYA *et al.*, 2020). Todavia, as evidências experimentais existentes sobre o efeito da aglomeração das partículas de NS devido à sua elevada energia superficial podem ser inconclusivas (GU *et al.*, 2017; 2018). Uma proposta já verificada em pesquisas para ampliar os estudos sobre aglomeração de partículas é alterar quimicamente a superfície da nanossílica por inserções de novas funções químicas, reação denominada funcionalização.

A funcionalização ou silanização da NS é uma mudança química na superfície da NS que consiste em substituir os grupos silanóis (OH) da sua superfície da NS por outra função química, a fim de criar adaptações de acordo com a necessidade, através de ligação covalente entre as partes, (NASSAR; SERRA, 2000; COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2016; HUANG; WANG, 2017; GU *et al.*, 2018).

Entre os grupos funcionais mais utilizados para funcionalização da NS estão os grupos amina ou aminosilanos, os grupos carboxilas e os grupos glicóis. Os grupos amina são conhecidos por possuir polaridade capaz de dispersar em meios iônicos (como pastas de cimento Portland) com mais facilidade que outros grupos orgânicos, como por exemplo os grupos silanóis presentes na NS (MONASTERIO *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015b; GU *et al.*, 2016; 2017; 2017; SOUSA, 2017; SINGH *et al.*, 2019; FENG *et al.* 2020; GU *et al.* 2020; RONG *et al.* 2020). Por isso, é uma função orgânica que vem se destacando em processos de funcionalização/silanização para meios cimentícios (KHALIL *et al.*, 2007; BARLUENGA *et al.*, 2015; MONASTERIO *et al.*, 2015; PALOMAR; PUENTES, 2015; GU *et al.*, 2017a, 2018).

Assim como outros nanomateriais, alguns obstáculos quanto à utilização de nanopartículas de NSF precisam ser minimizados para que estas se destaquem quando inseridas em matrizes cimentícias. O principal obstáculo encontrado na literatura se deve à dispersão destas

nanopartículas que tendem a aglomerar quando inseridas em matrizes cimentícias, resultando em alterações das propriedades no estado fresco relacionadas à reologia das matrizes, resultando em alterações quanto às propriedades no estado endurecido, especificamente ligadas ao comportamento mecânico e de durabilidade dessas matrizes. Estudos apontam que a funcionalização da NS com grupos amina tem se mostrado promissora, proporcionando maior afinidade quando utilizada em conjunto com aditivos químicos, tais como os redutores de retração (SRA) e superplastificantes à base de éter policarboxilato (PCE) (GU *et al.*, 2016, 2017a, 2017b, 2018).

## 1.2. MOTIVAÇÃO PARA A REALIZAÇÃO DA PESQUISA

A funcionalização da superfície da NS pode melhorar a homogeneidade da dispersão na matriz polimérica, além de possibilitar interações fortes entre a NS e a matriz (SPRENGER, 2013; YANG *et al.*, 2021). Estudos demonstram que, apesar de ser evidente o potencial da NSF proporcionar redução do consumo de aditivos químicos redutores de água e aumento do tempo de aplicação em misturas cimentícias (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; GU *et al.*; 2017b), não há ainda um consenso sobre o percentual ideal de adição e em quais condições de mistura se pode obter o melhor desempenho para materiais de matrizes cimentícias.

A equipe de pesquisadores do Laboratório de Síntese de Materiais Complexos do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG) atua no desenvolvimento de nanossílicas funcionalizadas com diferentes funções químicas na superfície. Parte deste trabalho foi desenvolvido nesta equipe, focado em uma abordagem que representou uma plataforma material inédita, considerando o tipo de cobertura modulada com terminações de grupos amina. O Grupo de Pesquisa e Inovação em Materiais Cimentícios da UnB e os Laboratórios de FURNAS (DTEC.E), centros de pesquisa vinculados a esta pesquisa, os quais deram suporte técnico para que parte deste trabalho fosse desenvolvido, apresentam laboratórios qualificados para avaliar as propriedades destas pastas de cimento, sendo que os pesquisadores dos respectivos laboratórios possuem grupos de pesquisas que estudam o desenvolvimento de pesquisas com NS.

A partir de uma busca na base de dados da literatura científica utilizando os bancos de dados *Web of Science*, *Scopus* e *Google Scholar*, de forma sistemática, utilizando o modelo da teoria

da abordagem meta-analítica (MARIANO; ROCHA SANTOS, 2017), usando como filtro as palavras-chave *cementitious nanomaterial*, *nanosilica*; *functionalization*; *functionalized nanosilica* e a sub-área de engenharia, foram encontrados 16 artigos científicos, publicados no período de 2014 a 2021, mostrando o crescente interesse da sociedade científica em se aprofundar no tema (COLLODETTI *et al.* 2014; MONASTERIO *et al.* 2015; PEREZ *et al.* 2015a; 2015b; GU, *et al.* 2017a, 2017b; HUANG; WANG, 2017; SUN *et al.*, 2017; FENG *et al.* 2020; GU *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; REN *et al.*, 2020; RONG *et al.*, 2020; MARTINS *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020; FRAGA *et al.*; 2021).

Poucos trabalhos se propuseram a pesquisar os efeitos da NSF para utilização em matrizes cimentícias e, dentre estes, são raros os que estudaram a microestrutura dos materiais cimentícios com NSF com grupos amina. Ainda, sobre o estudo de misturas cimentícias contendo NSF, é interessante salientar que os artigos citados anteriormente não se aprofundaram na análise da microestrutura dos materiais cimentícios, evidenciando uma lacuna na literatura sobre o estudo da NSF com grupos amina em misturas cimentícias somada à necessidade de aprofundamento no estudo do tema.

### 1.3. OBJETIVOS

O objetivo principal desse trabalho é avaliar o comportamento de pastas de cimento Portland produzidas com substituições de cimento por nanossílica funcionalizada com grupos amina (NSF).

São objetivos específicos:

- Otimizar o processo de funcionalização da NS em meio aquoso com APTES, através da reação química de hidrólise e condensação dos grupos amina;
- Avaliar a NSF quanto à composição, estabilidade coloidal, estabilidade térmica e morfologia, utilizando técnicas avançadas de análises microestruturais;
- Avaliar o efeito da NSF em pastas de cimento Portland no estado fresco e endurecido, por meio do estudo das propriedades reológicas, mecânicas e microestruturais.

#### **1.4. ESTRUTURA DO TRABALHO**

Esta pesquisa está estruturada em cinco capítulos. Neste primeiro capítulo, como já apresentado, consta a introdução com a importância do tema, motivação da pesquisa, os objetivos e a estrutura da tese.

No segundo capítulo é apresentada uma revisão da literatura sobre NMCS, enfatizando o estado da arte e efeitos químicos e físicos da NS como NMCS, propriedades em meios cimentícios e desafios da NS como NMCS. São apresentados os aspectos da funcionalização química da NS, com foco principal nos efeitos que estas propiciam nas propriedades de misturas cimentícias, no estado fresco e endurecido, com foco nas técnicas de análises microestruturais amplamente utilizadas em pesquisas com NMCS.

No terceiro capítulo, apresenta-se a descrição do programa experimental realizado, apresentando as variáveis de estudo, os critérios utilizados para seleção dos materiais e os métodos adotados para funcionalização e caracterização da NSF, bem como os métodos utilizados na avaliação de pastas de cimento produzidas com a substituição de cimento Portland por NSF.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos, realizando-se a análise dos dados obtidos. A apresentação dos resultados obedece a mesma divisão do capítulo anterior, em que a primeira etapa aborda a caracterização da NSF e a segunda aborda a avaliação das pastas de cimento produzidas com substituição em massa do cimento por NSF.

No quinto capítulo estão apresentadas as conclusões obtidas com base nos resultados experimentais, além de sugestões para trabalhos futuros.

E por fim, apresentam-se as referências utilizadas na elaboração desta tese.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo se propõe a abordar uma revisão sistemática da literatura sobre o tema Nanomateriais Cimentícios Suplementares (NMCS), apresentando considerações sobre a NS e NSF, com foco nas modificações da superfície da nanopartícula com a funcionalização, apresentando aspectos relacionados à estrutura cristalina, propriedades individuais e, por fim, apresentar relatos sobre as modificações da superfície da NS devido à funcionalização química em meios cimentícios.

### 2.1. NANOMATERIAIS CIMENTÍCIOS SUPLEMENTARES (NMCS)

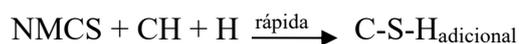
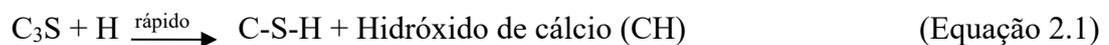
Com o avanço e desenvolvimento da nanotecnologia nos últimos anos, os pesquisadores desenvolveram nanopartículas com dimensões menores que 100 nm (GUNEYISI *et al.*, 2019). Estes estudos apontam que estas nanopartículas tendem a melhorar as propriedades mecânicas de muitos materiais, tais como os polímeros, concretos e também são aplicáveis nas áreas da engenharia, indústrias de alimentos e camposmédicos (SINGH *et al.*, 2017; LI *et al.*, 2019; BARBHUIYA *et al.*, 2020; TAWFIK *et al.*, 2020). Isso tem levado pesquisadores a estudar as aplicações da nanotecnologia em diversos produtos da engenharia, dentre os quais se destacam os nanomateriais cimentícios suplementares (NMCS) (RECHES, 2018).

Estudos mostram que o uso de nanomaterial cimentício suplementar (NMCS) para melhorar as propriedades mecânicas e os desempenhos de durabilidade dos compósitos cimentícios (pasta de cimento, argamassa e concreto) tem recebido notável atenção na última década (NAJIGIVI *et al.*, 2013; RASHAD, 2014; RECHES, 2018; DU *et al.*, 2019; VARGHESE *et al.*, 2019). Os NMCS são utilizados na produção de compósitos cimentícios como estratégia para diminuir custos de produção e redução dos impactos ambientais provocados pela emissão de carbono e ao mesmo tempo obter melhorias significativas nas propriedades mecânicas e de durabilidade (CAI *et al.*, 2017; RECHES, 2018).

Entre os NMCS's encontrados na literatura para melhorar as propriedades microestruturais e o desempenho de misturas cimentícias estão o óxido de grafeno (GO) nanotubos de carbono (NTCs), o nano-TiO<sub>2</sub>, o nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, o nanometacaulim (NMK) e a nanossílica (NS) (DU *et al.*, 2019; RECHES, 2018; YANG *et al.*, 2021). Comparado a esses NMCS's, a NS tem atraído muita atenção de pesquisadores por causa de sua reação pozolânica com o Hidróxido de Cálcio

(CH) para formar gel de Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). Embora vários artigos tenham sido publicados, a amplitude e a profundidade das pesquisas relatadas na literatura sobre a NS e seus efeitos em compósitos cimentícios são mais recentes e discretas, buscando atender as demandas quanto à sua atuação em propriedades específicas, como trabalhabilidade, tempo de pega, mecanismo da hidratação, lixiviação porosidade, resistência mecânica e durabilidade (CAI *et al.*, 2017; RECHES *et al.*, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2021).

As partículas de NS reagem com o hidróxido de cálcio, gerado na hidratação do cimento, formando silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) adicional (Equação 2.1), colaborando para diminuição de espaços vazios e para o ganho de resistência (SENFF *et al.*, 2010; PEREZ *et al.*, 2015a; DURGUN; ATAHAN, 2017; JAMSHEER *et al.*, 2018). Essa reação é conhecida como reação pozolânica e corresponde ao efeito químico da NS em meio cimentício, que, em pastas contendo NS é maior nas idades iniciais que em idades mais avançadas (SINGH *et al.* 2013). Outro efeito característico da NS é o efeito físico, que é caracterizado pelo aumento dos pontos de nucleação e pelos preenchimentos dos espaços vazios, propiciando uma microestrutura mais densa.



O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) formado na hidratação cimento e na reação pozolânica é a fase principal que tem função de aglomerar os agregados, formando a resistência e outras propriedades macroscópicas dos compósitos cimentícios. O tamanho da unidade estrutural básica do C-S-H está na faixa dos nanômetros (RAKI *et al.*, 2010; DU *et al.*, 2019). Logo, o entendimento das características do C-S-H em nanoescala e a manipulação eficiente de nanopartículas NMCS corroboram para o aprimoramento das propriedades nano/microestruturais.

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

## 2.2. A NANOSSÍLICA (NS) E SUA ESTRUTURA QUÍMICA

A nanossílica é uma pozolana com elevada pureza e amorficidade, formada essencialmente por partículas de sílica, com diâmetros de partículas entre 1 e 1000 nm. A partícula de sílica apresenta-se em unidades tetraédricas, constituídas de um átomo de silício rodeado por 4 átomos de oxigênio o que lhes dá uma carga total possível de “-4”. A coordenação tetraédrica é possível quando o valor da relação dos raios do cátion e do ânion varia de 0,225 a 0,414. Ou seja, a relação dos raios dita qual o número de ânions que podem ajustar-se em torno do cátion. Nesse caso, a sílica tem raio de 0,40 Å, o oxigênio de 1,40 Å e a razão entre os raios Si:O é de aproximadamente 0,29 Å, confirmando o seu tipo de coordenação (GOMES *et al.*, 2018). Essa estrutura permite a formação de uma rede cristalina tridimensional ou amorfa através do compartilhamento dos oxigênios com grupos vizinhos (Figura 2.1).

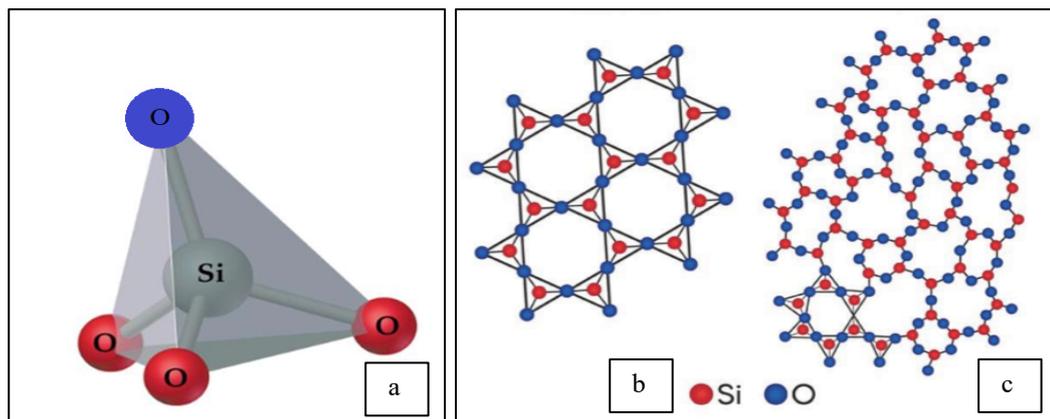


Figura 2.1 - (a) Unidade básica dos tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4^{2-}$ ); Arranjo estrutural bidimensional da sílica: (b) cristalina; (c) e Sílica amorfa (BERGNA; ROBERTS, 2006 - adaptado).

A sílica cristalina (Figura 2.1b), apresenta-se com átomos de oxigênio e silício agrupados dentro de um padrão regular que abrange todo o cristal, onde cada cristal consiste em uma molécula gigante com uma fórmula estequiométrica média, correspondendo ao dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) (ZHURAVLEV; POTAPOV, 2006; GOMES *et al.*, 2013).

A sílica amorfa (Figura 2.1c) apresenta-se com átomos sem ordenação espacial, formando sólidos genéricos, resultado da ação de condições naturais ou artificiais sobre o dióxido de silício. Esta diversidade de formas de sílica amorfa não exibem o mesmo padrão de DRX, como acontece com as várias formas de sílica cristalizada, sendo determinada por DRX, onde se observa ausência de picos cristalinos característicos e a presença de halo amorfo correspondente

ao desvio da linha base entre os ângulos de 15 e 30 graus ( $2\theta$ ) (Figura 2.2b) (GOMES *et al.*, 2018).

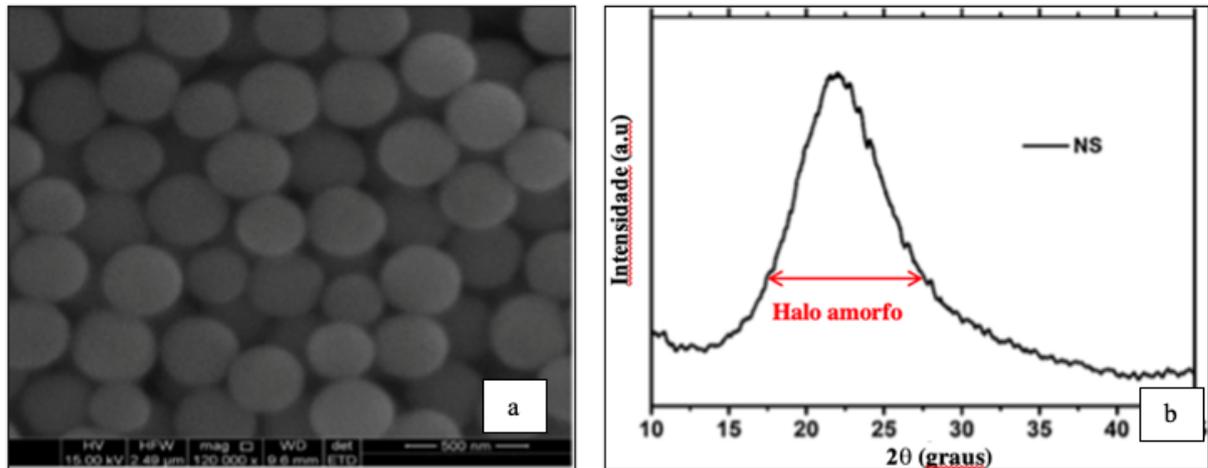


Figura 2.2 - (a) Micrografia MEV ampliação NS 120000 vezes (GU *et al.*, 2020); (b) Difratoograma NS (GU *et al.*, 2021 – adaptado).

A NS é uma partícula de sílica amorfa, com diâmetro variando entre 10 nm a 200 nm, encontrada comercialmente na forma de pó ou dispersa em solução coloidal, utilizada em muitas formulações de produtos, como tintas, plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, selantes ou materiais isolantes (NOURYON, 2021), sendo um tipo de nanomaterial amplamente utilizado em misturas cimentícias (RONG *et al.*, 2020).

Quando a NS se apresenta como solução coloidal, as nanopartículas dispersas na solução apresentam-se com diâmetros variando entre 1 nm e 1000 nm em movimento aleatório ou browniano, movimento que ocorre entre as nanopartículas e as moléculas do dispersante.

Comercialmente, há uma tendência crescente na utilização de NS coloidal como material de preenchimento, modificador de propriedades reológicas e/ou em recuperação de processos da construção civil. Também é usada em muitas formulações de produtos, como tintas, plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, selantes ou materiais isolantes (NOURYON, 2021). Este material é produzido pela precipitação de soluções de silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), por meio de uma resina de troca iônica, em um processo químico contendo hidróxido de sódio (NaOH), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Após troca iônica, os íons passam por um reator com temperatura e pressão definidos, formando grupos silanóis (Si-OH) e siloxanos ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ), dando origem às nanopartículas de sílica (KONTOLEONTOS *et al.*, 2012; ROYAL, 2021).

Os átomos de silício internos tendem a manter sua coordenação tetraédrica com o oxigênio, formando a ligação siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ). Os silícios mais externos completam seu número de coordenação através da ligação com grupos hidroxilas, formando os chamados grupos silanóis ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ). Propriedades da NS relacionadas à adsorção, aderência, reatividade química e catalítica, dependem da química e da sua estrutura de superfície. A química da superfície da sílica também tem sido estudada com frequência, pois é de extrema importância para definição de várias de suas aplicações (BERGNA, 1994).

Bergna e Roberts (2006) apresentaram na Figura 2.3, o que denominaram de diagrama de partícula de sílica desidratada. Os autores destacaram que o referido diagrama não seria um modelo, haja vista que em um modelo de sílica amorfa, o ângulo de ligação Si-O-Si pode variar, mas as distâncias de Si-O são constantes; cada íon de oxigênio está ligado a não mais do que dois cátions; o número de coordenação de íons de oxigênio sobre o cátion de controle é 4 ou menos; tetraedros de oxigênio compartilham cantos, não bordas ou faces; e pelo menos dois cantos de cada tetraedro são compartilhados. Neste diagrama, a NS, apresenta-se com grande área superficial formada por grupos silicatos ( $\text{SiO}_2$ ), organizados de forma aleatória, com superfície lisa contendo vários grupos silanóis (Si-OH), de modo a completar as ligações dos oxigênios da superfície com um hidrogênio, formando hidroxilas ligadas a silícios (NASSAR; SERRA, 2000).

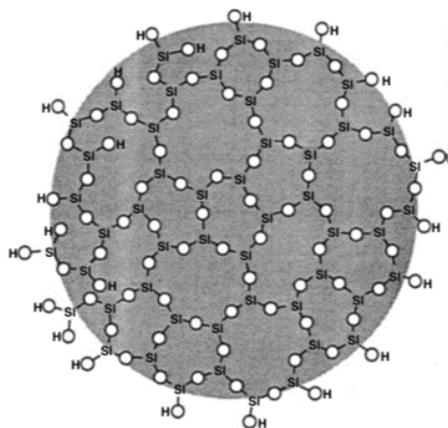


Figura 2.3 - Representação esquemática bidimensional de uma partícula de sílica coloidal desidratada, mas totalmente hidroxilada. O quarto oxigênio coordenado com Si está acima ou abaixo do plano do papel (BERGNA; 1994).

A superfície das partículas da NS coloidal é hidratada e contém átomos de silício ligados a grupos hidroxila (OH) (RECHES *et al.*, 2018). As ligações Si—O são chamadas de grupos silanóis e apresentam um considerável caráter covalente (BERGNA; ROBERTS, 2006). Esses

grupos são os principais determinantes da química da superfície de sílica atuando como sítios para ligação covalente das espécies desejadas ou para ligação de hidrogênio com moléculas circundantes, incluindo água. O teor de silanol diminui com o aumento da temperatura à medida que os grupos hidroxilas se condensam em pontes de siloxano ( $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ ) (BERGNA, 1994; BERGNA; ROBERTS, 2006; GOMES *et al.*, 2018; SOUSA, 2017).

Os tipos de ligações químicas predominantes nos grupos silanos/siloxanos são forças de atração do tipo Van der Waals e forças de repulsão eletrostática. As partículas de NS coloidal não sofrem interferências da força gravitacional, ou seja, não sedimentam, por serem muito leves.

A presença do agrupamento OH é responsável pela capacidade de adsorção das partículas da NS coloidal em qualquer espécie aquosa, uma vez que as partículas polares são capazes de se associar aos silanóis, tanto em grupos externos quanto internos, por meio de ligações de hidrogênio. Isso faz com que as reações químicas que envolvam a NS como um dos reagentes sejam de interface em sua maioria (BERGNA, 1994). Deste modo, o grau de efetividade dessas reações dependerá da concentração e distribuição das hidroxilas (DANTAS, 2013).

As NS's coloidais disponibilizadas ao mercado, apresentam-se com teor de sólidos variando em massa entre 5% e 50%, superfície específica entre 30 m<sup>2</sup>/g e 1100 m<sup>2</sup>/g, pH entre 2 e 12, densidades entre 0,04 e 2,3 g/cm<sup>3</sup> e diâmetros variando entre 1 nm e 1000 nm em movimento aleatório ou browniano, o qual ocorre entre as nanopartículas e as moléculas do dispersante (DANTAS, 2013; ROYAL, 2019; 2021; NOURYON, 2021). Na literatura são encontrados valores de superfície específica de NS entre 50.000 e 64.000 m<sup>2</sup>/kg, para uso em concreto e 50.000 a 300.000 m<sup>2</sup>/kg para uso em argamassas (OLIVEIRA, 2019). Na Figura 2.4, tem-se uma micrografia de alta resolução da NS, obtida por MEV.

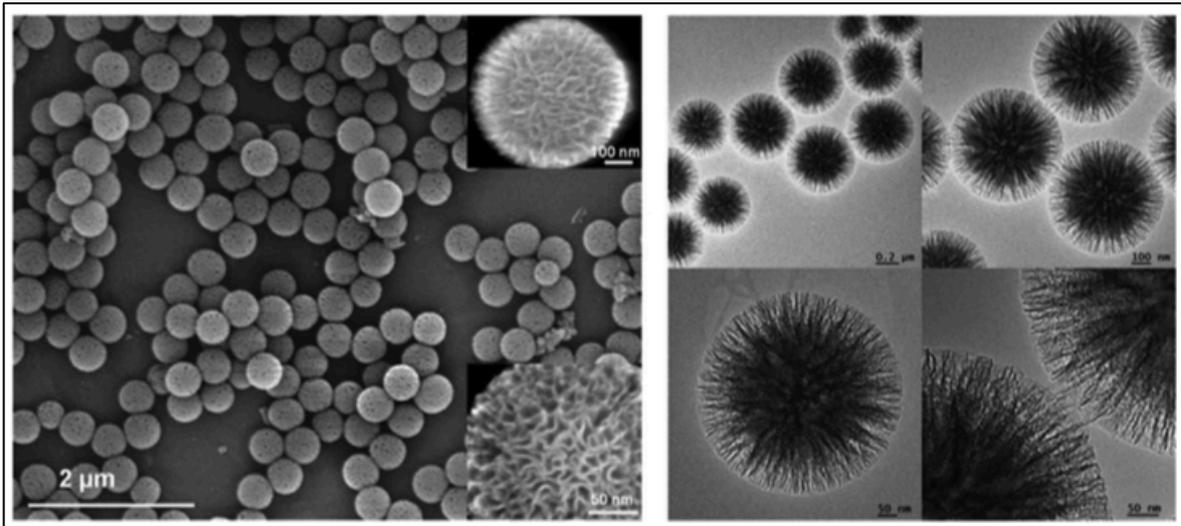


Figura 2.4 – Micrografia de alta resolução da NS (HUSEIEN *et al.*, 2019).

O pH da suspensão é aspecto extremamente relevante para a estabilização da nanossílica coloidal. Na Figura 2.5, tem-se um consagrado diagrama de estabilidade do colóide de sílica.

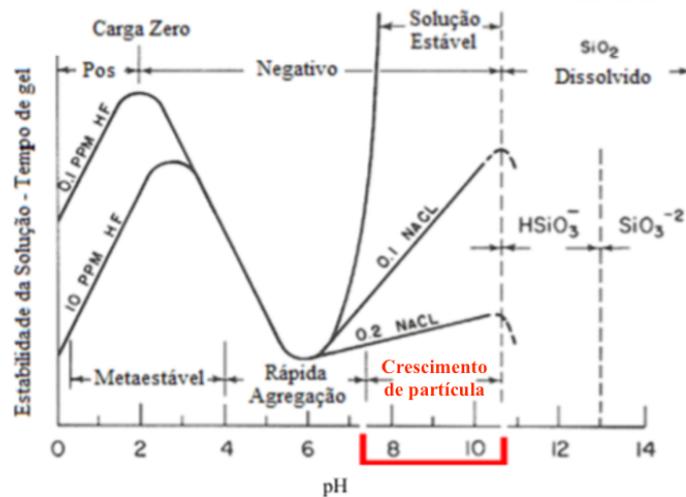


Figura 2.5 – Diagrama de estabilidade (tempo de formação do gel) do sistema sílica coloidal/água em relação ao pH e concentração de soluções salinas (BUTLER, 1964 - adaptado).

Ao se analisar a Figura 2.5, verifica-se que para pH superiores a 11, o colóide de sílica é completamente instável, dando lugar a ânions silicatos em solução. Abaixo de pH 7, as partículas de NS coloidal encontram-se agregadas, formando gel. As hidroxilas do meio básico abstraem os hidrogênios do grupo silanol (Si-OH), formando água. Sendo assim, a superfície da nanocarga apresenta grupos -Si-O<sup>-</sup> com carga negativa, que evitam a aglomeração e precipitação das nanopartículas (BUTLER, 1964). Normalmente às suspensões NS são adicionados sais ou óxidos (comumente NaO), para estabilização eletrostática desta carga. Em

meio alcalino (acima de 10,5), o dióxido de silício apresenta-se dissociado na forma de ânions  $\text{HSiO}_3^-$  e  $\text{SiO}_3^{2-}$  (BUTLER, 1964).

Ogasawara *et al.* (2008) realizaram estudo no consagrado diagrama de estabilidade do colóide de sílica apresentado na Figura 2.5 e afirmaram que para valores de pH compreendidos entre 9 e 10,7, aproximadamente, detecta-se uma região de estabilidade dos colóides de  $\text{SiO}_2$ , cujo domínio depende da presença de eletrólitos no meio aquoso. Neste sentido, análises quanto à estabilidade da dispersão, especificamente potencial zeta, estão sendo frequentemente analisadas em pesquisas com NS (POTAPOV *et al.*, 2020) e os avanços na compreensão da hidratação em materiais cimentícios (SCRIVENER *et al.*, 2015).

Os parâmetros do processo de formação da NS têm influências sobre o tamanho médio de partículas de sílica coloidal formada. Na formação de dispersões coloidais de NS, bem como a obtenção do pó de NS, observa-se a polimerização dos monômeros de condensação seguida por agregação ou aglutinação e secagem. O crescimento das partículas coloidais ocorre mesmo na ausência de sais. Em soluções de ácido ou na presença de floculação, as partículas de NS coloidal formam géis por agregação em redes tridimensionais.

A dispersão inadequada de partículas tende à formação de aglomerados, podendo reduzir a capacidade de a nanossílica atuar como preenchimento dos nanoporos da matriz cimentícia, deixando de atuar também como núcleo para formação de um C-S-H adicional durante a hidratação do material.

Para a caracterização da superfície da sílica, duas técnicas espectroscópicas são as mais usadas, sendo uma delas a Espectroscopia na região do Infravermelho, que permite evidenciar a existência de silanóis livres e geminais, e a Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN-MAS), que permite identificar, além dos silanóis livres e geminais também os silanóis vicinais (MONREDON, 2004; BERGNA, 2006).

Várias técnicas analíticas possibilitam confirmar e expandir a visão da superfície da nanossílica em termos de grupos silanol, pontes de siloxano e água ligada por hidrogênio. A caracterização microestrutural da sílica por Espectroscopia na região do Infravermelho fornece muitas informações sobre a sua superfície. A partir desta técnica de análise, é possível observar pelo

espectro resultante as bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de sílica, como pode ser visualizado no exemplo da Figura 2.6 e resumidas na Tabela 2.1.

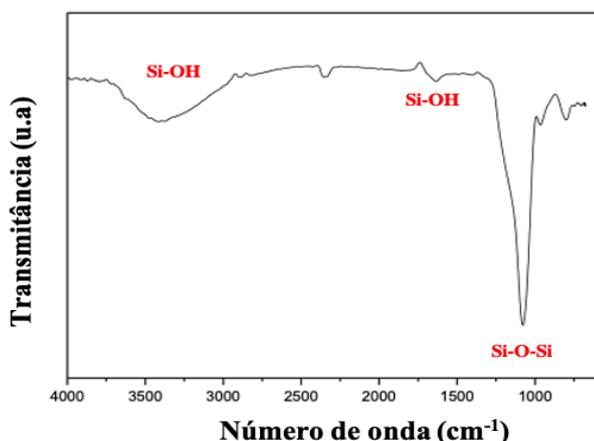


Figura 2.6 - Espectro na região do infravermelho da sílica (OLIVEIRA *et al.*, 2012- adaptado).

Na Figura 2.6 estão mostrados os espectros de infravermelho que possuem bandas de absorção referentes às vibrações fundamentais da rede de NS, em torno de 3700-3100, 1200-1080, 960, 810, 460  $\text{cm}^{-1}$ . A banda entre 1160 e 1080  $\text{cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si do  $\text{SiO}_4$ . As bandas em 1640  $\text{cm}^{-1}$  e 960  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas aos grupos silanóis existentes na estrutura do material. A banda em torno de 810  $\text{cm}^{-1}$  é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O-Si. A banda larga na região de 3550-3100  $\text{cm}^{-1}$ , relaciona-se ao grupo hidroxila da água e ao modo de vibração de deformação axial de -OH do grupo Si-OH.

Tabela 2.1 - Identificação espectrofotométrica de alguns grupos da rede de sílica (OLIVEIRA *et al.*, 2012).

Bandas principais de Sílica ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
3550-3100	$\nu(\text{s})$ H-O-H, $\nu(\text{s})$ Si-OH
~1640	$\delta$ H-O-H, $\delta$ Si-OH
1080-1160	$\nu(\text{ass})$ Si-O-Si
~960	$\delta$ Si-OH
~810	$\nu(\text{s})$ Si-O-Si

A região de 3660-3750  $\text{cm}^{-1}$  é a mais estudada, pois mostra os modos vibracionais associados ao estiramento O-H dos grupos de diferentes tipos de grupos silanóis (isolado, geminal), os quais são também sensíveis ao ambiente, ou seja, às interações com substratos e outras moléculas (BERGNA, 2006; MONREDON, 2004).

Os grupos silanóis podem se apresentar como grupos silanóis isolados ou mesmo tipos geminais (grupos silanodiol) ou vicinais. Esses silanos não apenas fornecem locais reativos para o enxerto de outros produtos químicos, mas fornecem estabilidade aprimorada ao prevenir fisicamente a formação de pontes de siloxano que podem resultar na formação de agregados ou estruturas de gel (ROYAL, 2018). Esses grupos silanóis e siloxano encontrados na superfície das sílicas estão representados na Figura 2.7, bem como a terminologia utilizada para sua representação ( $Q^n$ ).

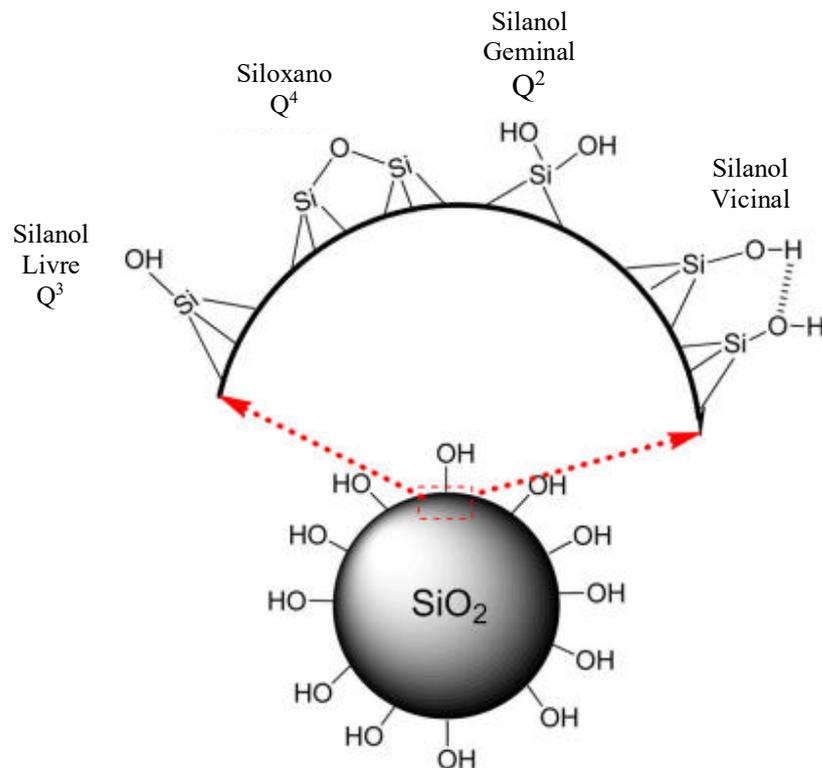


Figura 2.7 - Tipos de grupos silanóis e ponte de siloxano presentes na superfície das partículas de sílica: (1) silanol vicinal; (2) silanol geminal e (3) siloxano. A terminologia  $Q^n$  é frequentemente empregada, onde  $n$  indica o número de oxigênios ligados ao silício ( $-O-Si$ ) em ligação do tipo siloxano ( $n = 0-4$ ) (CERVENY *et al.*, 2012 - adaptado).

A representação dos grupos silanóis e siloxanos também podem ser encontrados na terminologia  $Q^n$ , em que “ $n$ ” designa o o número de oxigênios ligados ao silício ( $-O-Si\equiv$ ) em ligação do tipo siloxano ( $n=4$ ) (ZHURAVLEV, 1987; PAQUIEN *et al.*, 2005; ZHURAVLEV; POTAPOV, 2006; NAIR *et al.*, 2008):

- Silanóis simples: também conhecidos como silanóis livres ou isolados ( $\equiv Si-OH$ ) ou tipo  $Q^3$ ;
- Silanóis geminais: também chamados silanodiol, onde dois grupos hidroxila estão ligados a um único átomo de silício ( $= Si(OH)_2$ ) ou tipo  $Q^2$ ;

- Silanotrióis: cuja existência real não é geralmente aceita;
- Silanóis vicinais: onde duas hidroxilas simples, ligadas a átomos de silício diferentes estão próximas o suficiente para formar uma ligação de hidrogênio ou tipo Q<sup>3</sup>;
- Pontes de siloxano, onde duas sílicas apresentam ligação por uma ponte com o átomo de oxigênio ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ), tipo Q<sup>4</sup>;

Os silanóis podem ser também estar presente dentro da matriz de sílica ou em ultramicroporos (<1nm) e são então classificados como “internos” (WRIGHT *et al.*, 2017).

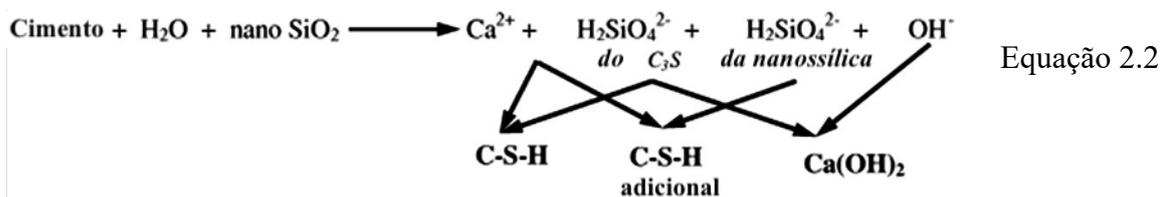
### 2.3. ATUAÇÃO DA NS COMO NMCS

Nos últimos anos, nanopartículas de SiO<sub>2</sub> têm sido estudadas em pesquisas com objetivo de avaliar sua influência em algumas características como NMCS (ISFAHANI *et al.*, 2016; EHSANI *et al.*; 2017; PALLA *et al.*, 2017; BALAPOUR *et al.*, 2018; HUSEIEN *et al.*; 2019; LAVERGNE *et al.*, 2019; LIU *et al.*, 2019; MENDOZA *et al.*, 2019; RÊGO *et al.*, 2019; GU *et al.*, 2020; KOOSHAFAR *et al.*, 2020; NAVARRETE *et al.*, 2020; SNEHAL *et al.*, 2020; BRITO; KURDA, 2021; FRAGA *et al.*, 2021). A NS, além de provocar a redução dos vazios na microestrutura dos materiais cimentícios, proporciona alta reatividade pozolânica devido a sua elevada área superficial específica. Estudos recentes revelaram que devido aos efeitos de preenchimento e nucleação, a NS pode acelerar a hidratação do cimento (e otimizar a estrutura porosa em compósitos cimentícios, resultando no aumento das propriedades mecânicas (KHALOO *et al.*, 2016; SINGH *et al.*, 2016; TORABIAN *et al.*, 2016; RUPASINGHE *et al.*, 2017; LIU *et al.*, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019), durabilidade (DÍAZ-PEÑA *et al.*, 2015; GANESH *et al.*, 2016; LIU *et al.*; 2018; DU *et al.*, 2019; RÊGO *et al.*, 2019) e microestrutura dos materiais cimentícios, além de promover alterações na cinética de hidratação dos compósitos cimentícios (GU *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2016; CAI *et al.*, 2017; PALLA *et al.*, 2017; DIAZ-PENA HANI *et al.*, 2017; WU *et al.*, 2016; YAMEI *et al.*, 2017; MENG *et al.*, 2019). Geralmente, nessas pesquisas foram utilizadas NS industrializadas de elevada pureza (teor de SiO<sub>2</sub> maior que 93%), partículas que variaram de 9 nm a 100 nm e teores de substituição de cimento por NS entre 0,5 % e 10%.

Com o intuito de analisar a quantidade ideal de NS a ser utilizada, assim como sua adequada inserção na matriz cimentícia, estudos recentes têm se destacado no meio acadêmico, apresentando análises no estado fresco e endurecido, bem como aspectos relacionados às principais propriedades microestruturais. Neste sentido, foram relacionados nos subitens a seguir, trabalhos relevantes dentro do escopo desta pesquisa, visando ampliar a compreensão dos fatores mais relevantes às propriedades da NS em compósitos cimentícios.

### 2.3.1. Propriedades da NS em misturas cimentícias

Singh *et al.* (2013; 2019), Huseien *et al.* (2019), Aswed (2020), Barbhuiya *et al.* (2020) e Thakkar *et al.* (2020) apresentaram estado da arte sobre os efeitos da utilização da nanossilica como adição ou substituição em meios cimentícios, abordando prováveis mecanismos que possam justificar a aceleração da hidratação de cimento com nanossilica. Consideraram que, ao ser adicionada a nanossilica aos grãos de cimento, há a formação do  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ , o qual reage com o  $\text{Ca}^{2+}$  disponível na reação, formando um novo produto: silicato de cálcio hidratado adicional (C-S-H). Essas partículas de C-S-H são dissolvidas na água entre as partículas de cimento e propiciam a formação de uma fase C-S-H mais compacta. Assim, a formação da fase C-S-H não é mais limitada apenas na superfície do grão, como no  $\text{C}_3\text{S}$  puro, mas também no espaço poroso. Deste modo, a formação de um grande número de silicatos de cálcio hidratado adicional favorece uma aceleração da hidratação precoce do cimento. Esta reação é apresentada na Equação 2.2 e na Figura 2.8.



Aswed (2020) aponta em suas referências pesquisas que o consumo de hidróxido de cálcio pela reação pozolânica é tão acelerado e intenso que o CH oriundo da hidratação dos silicatos ( $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$ ) não é suficiente para promover as reações pozolânicas que a NS é capaz. Por fim, encerram sugerindo que se faça a cura das misturas cimentícias com solução de cal saturada.

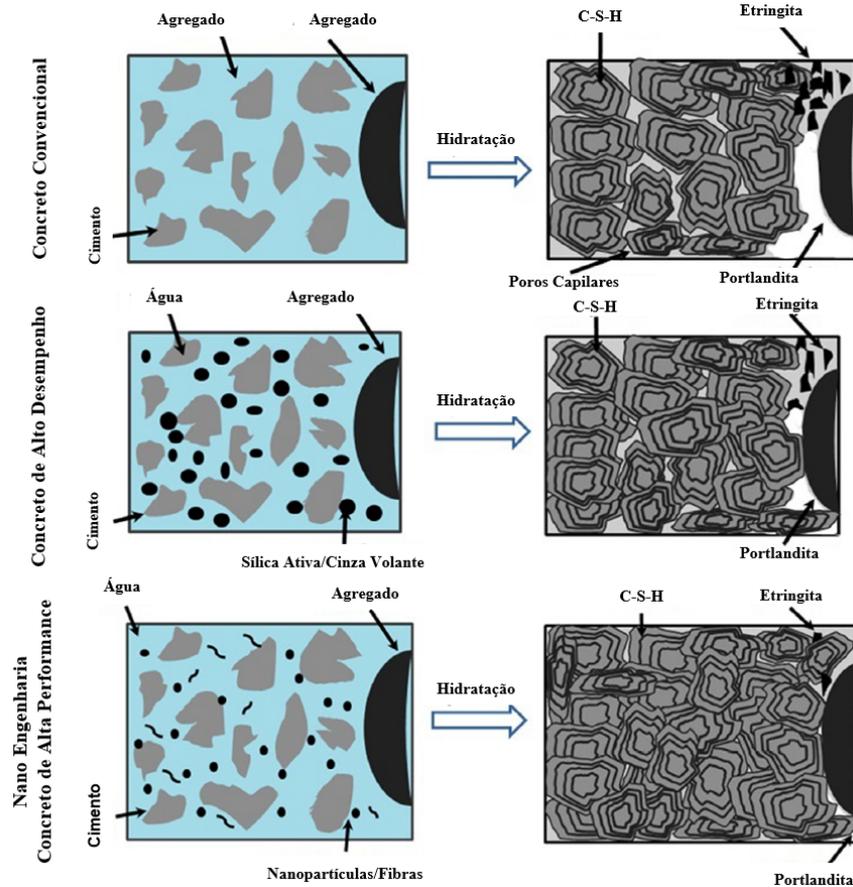


Figura 2.8 - Concreto convencional, de alto desempenho e alta performance (SINGH *et al.*, 2013).

O efeito do NS na evolução do calor tem sido estudado por um grande número de pesquisadores (SINGH *et al.*, 2013; ASGARI *et al.*, 2016; PALLA *et al.*, 2017; RUPASINGHE *et al.*, 2017;). Rupasinghe *et al.* (2017) mostra que na presença de NS, a evolução do calor é aumentada e o período de indução diminuído (Figura 2.9). As curvas podem ser divididas em três partes: o primeiro pico com intensidade muito alta (0 e 2 h), que se deve à hidratação inicial que ocorre na superfície das partículas de cimento, principalmente no  $C_3A$ . O segundo pico (5 e 8 h), devido à hidratação e consumo de silicato tricálcico formando C-S-H e CH. O terceiro pico (entre 8 e 13 h), corresponde à formação de *AFm* do tipo sulfato (monossulfato) e etringita. É relatado que NS atua como material de preenchimento e pozolânico, acelerando as reações de hidratação, proporcionando maior densidade da pasta, decorrente dos pontos de nucleação.

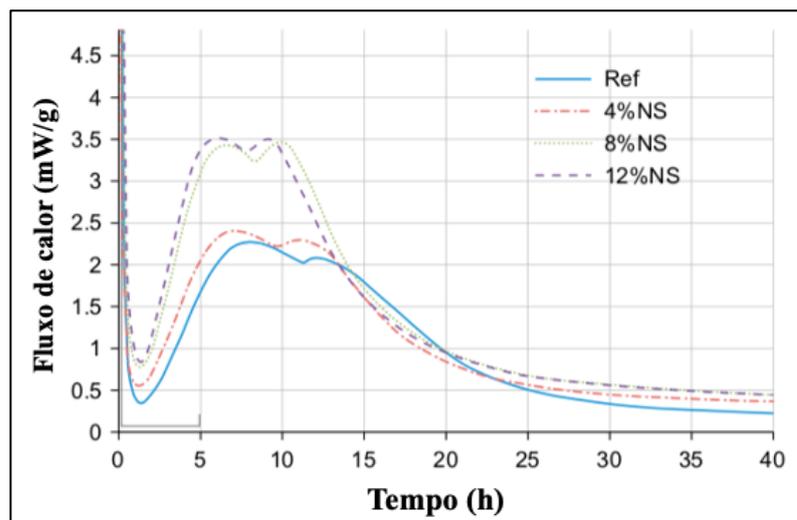


Figura 2.9 – Evolução de calor de pastas de cimento contendo NS (RUPASINGHE *et al.*, 2017).

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

Segundo Luz (2015), apesar do grande número de artigos que mostram a influência da nanossilica nas propriedades dos compósitos do cimento, os efeitos não estão bem caracterizados ainda, e algumas discrepâncias e diferenças em resultados são observadas. A medição da reatividade das nanossilicas, por exemplo, em várias pesquisas tem sido feita com altas relações água/cimento, o que pode não refletir precisamente reatividade pozolânica com baixas relações água/cimento.

Varhese *et al.* (2019) analisaram o desenvolvimento da resistência à compressão das misturas de concreto contendo 0,6% de NS e 0,75% de microssilica (MS), conforme é apresentado na Figura 2.10, a partir do qual foi observado que a taxa de ganho de resistência à compressão da amostra contendo NS foi maior nas primeiras idades em comparação com o concreto de referência e ao concreto contendo microssilica (0,75% de MS). A resistência à compressão da amostra com NS às 24 horas era 33,25% da resistência à compressão característica selecionada,  $F_{ck}$  (isto é, 40 MPa), enquanto excedia a mesma em 13,5% aos 7 dias. Por outro lado, eles observaram que ao final de 90 dias, a amostra contendo MS superou a resistência a compressão da amostra com NS.

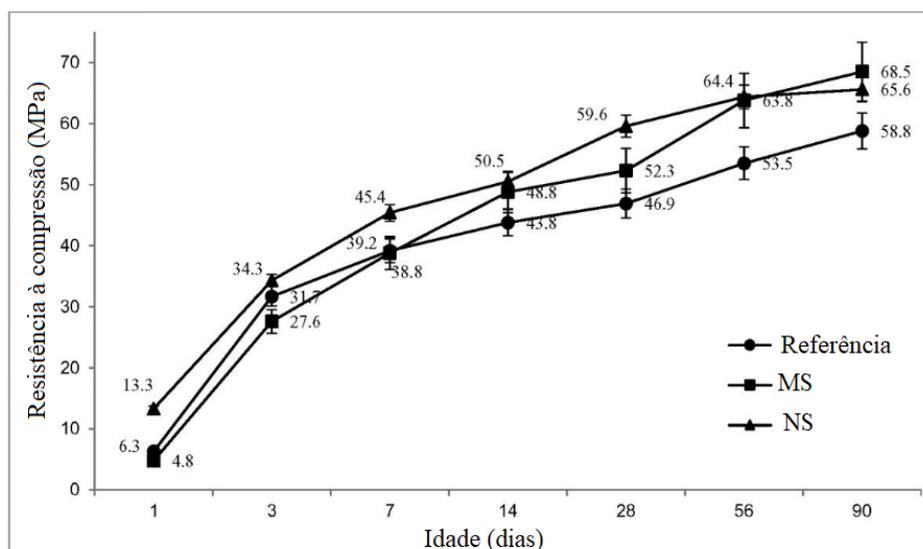


Figura 2.10 - Variação da resistência à compressão de concreto com NS e MS em função da idade (VARGHESE *et al.*, 2019).

Segundo Manzano (2016), o ganho de resistência em idades precoces de misturas cimentícias com NS pode levar surgimento da retração autógena e provocar fissuras que podem comprometer a resistência a compressão em idades avançada.

Li *et al.* (2006), relataram que a substituição de 1% de NS poderia aumentar a resistência à compressão do pavimento de concreto mais do que substituições de 3% ou 5% de NS. Segundo esses autores o uso de porcentagens maiores de NS levou à maiores aglomerações de nanopartículas e com conseqüente desempenho inferior.

O teor de substituição de NS a ser utilizado também é bastante discutido. Alguns pesquisadores relataram um progressivo aumento de resistência com o aumento da adição de nanossílica de 0,2 a 10-12% em relação à massa de cimento (PORRO *et al.*, 2005; GAITERO *et al.*, 2008; CHITHRA *et al.*, 2016). Shih *et al.* (2006) encontraram um máximo de ganho de resistência (43%) adicionando 0,6% de NS em relação à massa de cimento. Esse ganho de resistência caiu para 19% quando a quantidade de NS era aumentada de 0,6% para 0,8% em relação à massa de cimento.

Segundo Li *et al.* (2004), quando uma pequena quantidade de NS é uniformemente dispersa na pasta de cimento, os produtos hidratados do cimento se depositarão nas partículas de nanossílica devido à grande energia na superfície durante a hidratação e ao crescimento para formar aglomerados com as partículas de nanossílica como núcleo. As partículas de NS encontradas

na pasta de cimento irão promover ainda uma aceleração da hidratação do cimento devido à sua alta reatividade.

Berra *et al.* (2015) concluíram que a trabalhabilidade das pastas de cimento ensaiadas se apresentou menor do que a esperada quando adicionada a nanossílica (10 nm) em solução, o que evidencia a formação de géis com significativa capacidade de retenção de água. Essa diminuição da trabalhabilidade foi evitada adicionando superplastificante.

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

A Figura 2.11 ilustra as aglomerações de NS, em que a Figura 2.11(a), demonstra as nanopartículas preenchendo os espaços intersticiais entre as partículas de cimento. Já a Figura 2.11(b) mostra a formação de pequenos grupos de NS que prejudicam o preenchimento dos espaços vazios, tendendo a afastar as partículas a sua volta, aumentando os espaços vazios e consumindo um pouco da água livre que contribuiria para a melhoria da fluidez. Figura 2.11(c) apresenta a formação de grupos maiores, que absorvem mais água livre, comprometendo a fluidez do sistema.

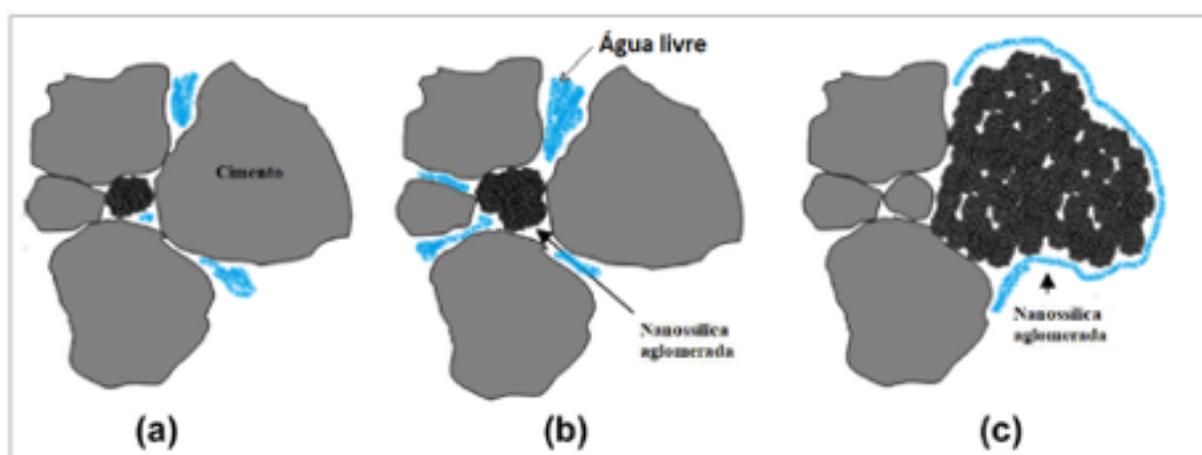


Figura 2.11- Representação esquemática do efeito da aglomeração de NS: (a) Aglomerados menores atuando como preenchimento para liberar alguma água livre mas insuficiente para gerar fluidez entre as partículas de cimento; (b) Aglomerados maiores podem atuar como enchimentos e com tendência a afastar as partículas ao redor deles, resultando em um aumento do espaço vazio e água livre ; (c) Aglomerados muito grandes absorvem alguma água livre que originalmente contribuiriam para a fluidez da pasta (KONG *et al.*, 2013-adaptado).

Para evitar efeitos adversos sobre a trabalhabilidade, Berra *et al.* (2012) sugeriram adição tardia de água, em vez de adicionar toda a água de mistura de cada vez, mantendo certa quantidade de água e a ser adicionada um pouco mais tarde. Para evitar a formação das aglomerações maiores é convenientemente utilizado a NS na forma de dispersão coloidal. Adicionar forma coloidal é considerado mais fácil e mais eficiente do que a forma de pó devido à melhor dispersão das partículas (CHITHRA *et al.*, 2016). No entanto, o mais comum para evitar os efeitos adversos da NS em meio cimentício é a incorporação de um superplastificante (GU *et al.*, 2016, 2017a). Portanto, a influência da adição de NS sobre o comportamento reológico da pasta é dependente das nanopartículas aglomeradas de NS poderem atuar no preenchimento da matriz.

Bustos *et al.* (2014) estudaram o efeito da adição de NS sobre as propriedades de pastas de cimento após 28 dias de hidratação, utilizando uma abordagem microestrutural por meio de DRX, análise térmica, análise de adsorção de azoto, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear (RMN) e testes de resistência à compressão. Os resultados das pastas com NS, mostraram aumento da resistência, redução e refinamento dos poros da pasta, bem como aumento do gel de C-S-H. Vale salientar que os espectros de RMN sugeriram que a presença de NS produz uma inclusão do íon  $Al^{3+}$  na estrutura do gel.

Perez *et al.* (2015b) avaliaram a estrutura do gel C-S-H em amostras de cimento hidratado preparadas com e sem a adição de nanopartículas de sílica. Técnicas de análises microestruturais avaliando  $^{29}Si$ -MAS-RMN. Os autores verificaram que o aumento da sensibilidade do deconvolução do espectro de RMN é interessante para a caracterização de componentes de baixa concentração no espectro de RMN, permitindo entender representativamente o efeito da adição de NS na nanoestrutura gel de C-S-H. Como conclusão, verificaram que a adição de NS é proporcional à reação pozolânica, resultando em um aumento do comprimento médio de cadeia de C-S-H e com uma incorporação do alumínio na fase do gel desta cadeia.

Yang *et al.* (2021) comentam que a NS pode ajudar a reduzir a porosidade e poros prejudiciais, aumentar a cadeia de tetraedro de silicato e aumentar a resistência do C-S-H, melhorando assim as resistências mecânicas e a durabilidade significativamente.

### 2.3.2. Desafios da NS como NMCS

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

Quando se observa na literatura já relatada, a NS, apesar do grande potencial em melhorar as propriedades dos compósitos cimentícios, ainda apresenta imperfeições que podem ser melhoradas. Entre elas destacam-se:

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

Para responder a esses desafios alguns pesquisadores passaram a promover modificações na superfície da NS (ou funcionalização da NS) de forma a criar adaptações de acordo com a necessidade (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015b;

GU *et al.*, 2016, 2017b, 2018, 2020; HUANG; WANG, 2017 AMIRBEYGI; KHOSRAVI; TOHIDLOU, 2019; LAVERGNE *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2021).

#### 2.4. FUNCIONALIZAÇÃO QUÍMICA DA NS

A síntese de nanopartículas de sílica tem se apresentado um campo de grande interesse científico devido às variadas aplicações. Segundo Fraga *et al.* (2021), em geral, os nanomateriais exibem propriedades físicas únicas que são industrialmente úteis, entretanto na maioria dos casos, o desafio é ajustar a superfície para a aplicação necessária. Quando se estuda a NS como NMCS, tem-se verificado que a combinação da alta superfície específica da NS e uma atividade pozolânica mais eficiente promove uma nano/microestrutura mais densa, aumentando a resistência e durabilidade das matrizes cimentícias (NAJIGIVI *et al.*, 2013; RASHAD, 2014; RECHES, 2018; VARGHESE *et al.*, 2019).

Apesar do grande potencial para melhorar as propriedades dos compósitos cimentícios, a NS ainda apresenta alguns aspectos que necessitam ser melhorados, principalmente quanto à forte tendência em aglomerar (CAI *et al.*, 2017; VARGHESE *et al.*, 2019; MARTINS *et al.*, 2020). Para obter um melhor desempenho do compósito, a NS precisa estar dispersa na matriz cimentícia, porém há a necessidade de ampliar os estudos quanto aos procedimentos de dispersão da NS nestas matrizes cimentícias. Os métodos mais comuns utilizados para dispersar nanopartículas são técnicas de processamento de mistura direta, mistura ultrassônica e mistura de cisalhamento (moinho de três rolos) (MARTINS *et al.*, 2020).

A modificação química da NS, visa buscar compatibilidade com matrizes cimentícias, ampliando a afinidade entre as fases orgânicas e inorgânicas e, ao mesmo tempo, promover maior dispersão de NS dentro da matriz cimentícia (PRADO; AIROLDI, 2002; SOUSA, 2017). Martins *et al.*, 2020 e Fraga *et al.*, apresentaram o estado da arte sobre a funcionalização aplicada à misturas cimentícias e verificaram que dentre os grupos funcionais mais utilizados para funcionalização das NS estão os grupos amina ou aminosilanos, os grupos carboxilas e os grupos glicóis.

Os silanos são considerados moléculas de caráter híbrido por apresentarem em sua estrutura tanto grupos orgânicos quanto inorgânicos. Cada um dos grupos fornece diferentes

propriedades à estrutura final, por exemplo, a parte inorgânica apresenta características mecânicas, e assim, auxiliam no aumento da resistência e durabilidade, já os grupos orgânicos, que têm características poliméricas, fornecem maior flexibilidade e densidade (ZHELUDKEVICH *et al.*, 2006).

Os silanos possuem fórmula geral  $R_3Si(CH_2)_nY$ , onde R representa um grupo hidrolisável alcoóxi, como metóxi ( $OCH_3$ ) ou etóxi ( $OC_2H_5$ ) e Y um grupo organofuncional, como vinil ( $-CH=CH_2$ ), mercapto ( $-SH$ ) ou amino ( $-NH_2$ ). Os organosilanos são então divididos em dois sub-grupos: os mono-silanos e os bis-silanos. Quando existir simetria na molécula com relação ao grupamento Y, resultará em uma fórmula geral  $R_3Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiR_3$ , sendo então chamados de bis-silano (VAN OOIJ; ZHU, 2003). Já em relação aos mono-silanos, o que os diferenciam é a presença de um átomo de silício e três ou quatro grupos hidrolisáveis, em comparação aos dois átomos de silício e seis grupos alcoóxi hidrolisáveis dos bis-silanos.

Entre os grupos funcionais mais utilizados para funcionalização das NS estão: os grupos amina ou aminosilanos, os grupos carboxilas e os grupos glicóis. Os grupos amina (ou aminosilanos) são conhecidos por possuir polaridade que o permite dispersar em meios iônicos, tais como pastas de cimento Portland com mais facilidade que outros grupos orgânicos, como por exemplo os grupos silanóis presentes na NS. Por isso é uma função orgânica que está entre as mais usadas em processos de funcionalização/silanização para meio cimentício (KHALIL *et al.* 2007; COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.* 2017; FRAGA *et al.*, 2021).

Outro grupo funcional com destaque na literatura para meio cimentício são os grupos carboxilas, grupos amplamente conhecidos por constituírem os aditivos redutores de água superplastificantes, como o éter policarboxilato (PCE). Pelo lado do agente funcionalizador (muitas vezes chamados apenas de siloxano pelos autores (COLLODETTI *et al.* 2014). Segundo Colloretti (2013) e Sousa (2017), a funcionalização da NS com siloxanos ocorre então em duas fases, a hidrólise e posteriormente a condensação. A reação de hidrólise ocorre em presença de água ou de um álcool, pois é o grupo  $-OH$  que vai propiciar a reação. Por isso eles são geralmente escolhidos como solvente para o processo.

A Figura 2.12 apresenta um esquema genérico e simplificado da reação de hidrólise de um siloxano (a), que ocorre apenas nos grupos ligados ao  $-O-Si$ , e da reação de condensação (b) que ele sofre em seguida, simulada com outro siloxano (mas também pode ocorrer com a superfície da NS). Os grupos carboxilas são utilizados em geral junto as NS's para promover

uma melhor dispersão das nanopartículas. Na funcionalização os grupos funcionais de carboxilas enxertados na NS criam uma camada protetora comumente chamada de “*shell*” que provoca um efeito repulsivo entre as NP’s por repulsão estérica.

Além desses agentes de funcionalização citados para meio cimentício, outras pesquisas inovadoras recentes buscaram desenvolver trabalhos com outros agentes, como por exemplo agentes redutores de retração (SRA) (GU *et al.*, 2017b), grafeno(GO) (GU *et al.*, 2020) e polidialildimetilamônio (PDDA) (HUANG *et al.*, 2020). Com bases nessas referências este artigo se propõe a realizar uma sistematização dos últimos 10 anos das principais referências bibliográficas sobre síntese de nanopartículas funcionalizadas para aplicação em meio cimentício e as técnicas de caracteriza-las.

Na reação de funcionalização, as hidroxilas (OH) da superfície da nanossílica atuam como sítios ativos ou pontos de ancoragem (COLLODETTI *et al.*, 2014; GU *et al.*, 2016; GU *et al.*, 2016, 2017a; GU *et al.*, 2018). A molécula a ser ligada deve possuir estrutura básica R-Si-X (Figura 2.12).

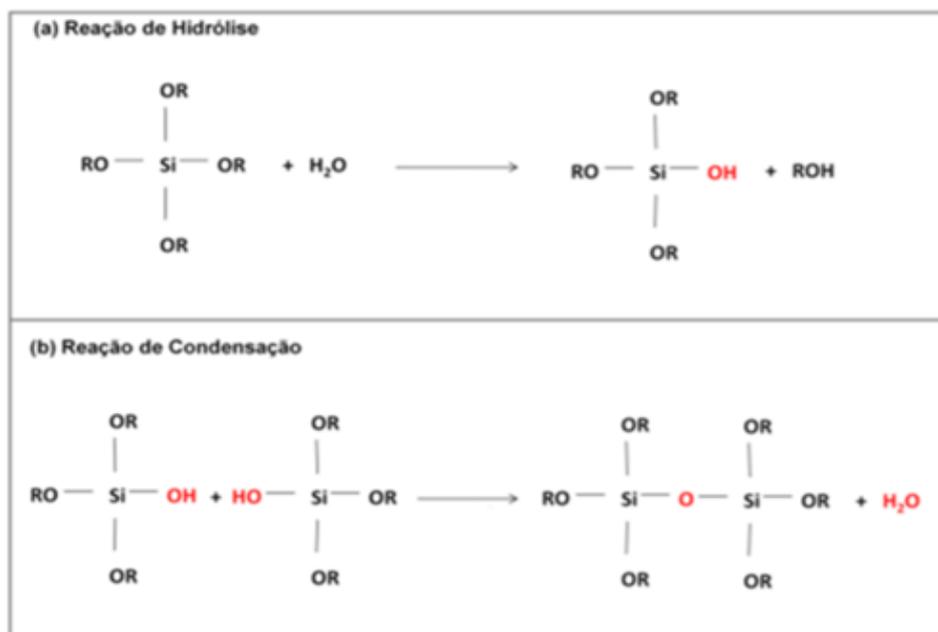


Figura 2.12 - (a) Reação de hidrólise de uma oxi-ligação de um siloxano, onde R é um grupo de interesse, e R' é o grupo ligado ao -O-Si, retirado na hidrólise; (2) condensação entre dois siloxanos semelhantes (MONREDON, 2004).

Os siloxanos, como os aminosilanos, têm sido os mais empregados como agentes modificadores da superfície da sílica, geralmente usados em forma de organoalcoxissilanos ou

organoclorossilanos, para fazerem ligações covalentes com a sílica, conforme ilustra a Figura 2.13 (COLLODETTI *et al.*, 2014). Ocorre reação dos grupos hidroxilas na superfície da NS com o reagente, liberando água no processo, porém para que isto ocorra é necessário que o reagente utilizado possua uma estrutura R-Si-X (siloxano).

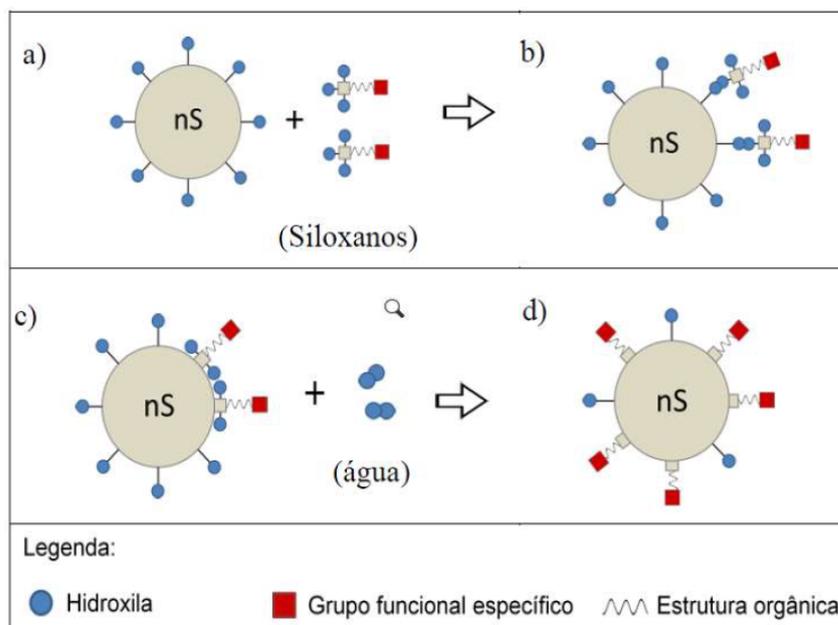


Figura 2.13- Esquema de funcionalização da NS com siloxano. (a) uma NS e duas moléculas idênticas de siloxanos após contato com água; (b) interação dos reagentes através das hidroxilas; (c) ligação dos siloxanos na NS por condensação – uma molécula de água é liberada em cada ligação; (d) NS funcionalizada (COLLODETTI *et al.*, 2014).

Dentre os principais parâmetros de reação para funcionalização em NS's, tem-se: o tipo e teor do reagente de funcionalização, o tipo e quantidade de solvente (em geral, etanol), o tempo e temperatura de reação, o modo de agitação e o tipo de catalisador (ácido, básico ou organometálico). Na literatura científica, esses parâmetros são bastante variados e são escolhidos conforme o resultado e aplicação desejados (COLLODETTI *et al.* 2014; MONASTERIO *et al.* 2015; PEREZ *et al.* 2015).

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

No Quadro 2.1 estão apresentados alguns dos organoalcoxissilanos mais comuns utilizados para a modificação da superfície de sílica.

Quadro 2.1 - Organoalcoxissilanos utilizados com frequência na modificação da superfície da sílica (SOUSA, 2017; NALIN, 2018).

Reagente	Sigla	Fórmula Estrutural
Viniltrietoxissilano	VTES	$(C_2H_5O)_3Si-CH=CH_2$
3- Metacriloxipropiltrimetoxissilano	MPS	$CH_3CCH_2COO(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
3-Aminopropiltriethoxissilano	APTES	$NH_2-CH_2CH_2CH_2-Si(OC_2H_5)_3$
3-Glicidiloxipropiltrimetoxissilano	GPTMS	$CH_2OCHCH_2O(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
3- Mercaptopropiltriethoxissilano	MPTMS	$SH-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$
Cloropropiltriethoxissilano	CPTS	$(C_2H_5O)_3Si-CH_2CH_2CH_2Cl$

Segundo Huang e Wang (2017), a modificação química da superfície de sílica usando agentes de acoplamento a base de amina pode ser realizada por meio de um sistema aquoso ou não aquoso, também conhecido como pós-modificação. Por outro lado, o sistema aquoso é melhor indicado para a produção em larga escala. No sistema aquoso, os organoalcoxissilanos sofrem hidrólise e condensação antes da deposição sobre a superfície das partículas. As moléculas são hidrolisadas em contato com a água e, depois, sofrem reações de policondensação. Posteriormente, os oligômeros se depositam na superfície da sílica por reações de condensação entre os grupos silanóis superficiais e os silanóis ainda presentes nos oligômeros, formando ligações siloxano e liberando moléculas de água (RAHMAN; PADAVETTAN, 2012). Portanto, o uso de solvente orgânico fornece um maior controle dos parâmetros de reação e é preferido para a reação de acoplamento usando APTES.

Para o sistema não aquoso, as moléculas de silano são ligadas à superfície da sílica via reação de condensação direta e a reação geralmente é conduzida em condições de refluxo. Por outro lado, o sistema aquoso é favorável à produção em larga escala. Nesse sistema, os silanos sofrem hidrólise e condensação antes da deposição na superfície (Figura 2.14). As moléculas alcóxi são hidrolisadas em contato com a água. Em seguida ocorrem reações de autocondensação entre os silanos hidrolisados e as moléculas de silano são depositadas na superfície da sílica através da formação de ligações de siloxano entre os grupos silanol e silanos hidrolisados com a liberação de moléculas de água (HUANG; WANG, 2017).

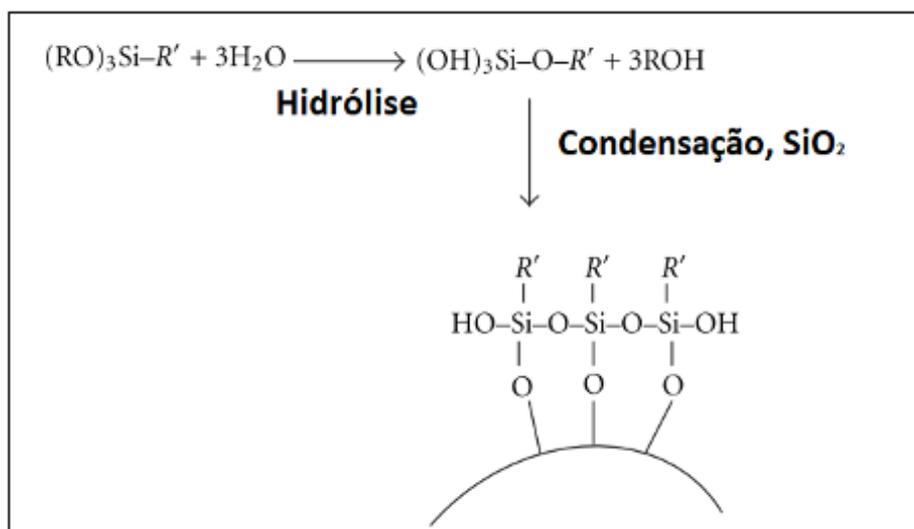


Figura 2.14 - Modificação química da superfície da sílica em sistemas aquosos (HUANG; WANG, 2017)

Berriozabal e Miguel (2010) avaliaram nanopartículas de sílica com diferentes funcionalidades amina, (nitrilo, fenilo e vinilo), sintetizando estas em duas etapas e com verificação das características microestruturais. A análise mostrou que os tamanhos dessas nanopartículas sintéticas são principalmente na escala de 60 a 100 nm. Os autores identificaram em estudos de RMN, o <sup>13</sup>C e <sup>29</sup>Si, utilizado para criação de grupos funcionais orgânicos, confirmando a funcionalização. Utilizaram medições do potencial zeta para determinar a estabilidade das dispersões coloidais, em cada caso. Na Figura 2.15, tem-se uma representação deste processo de funcionalização.

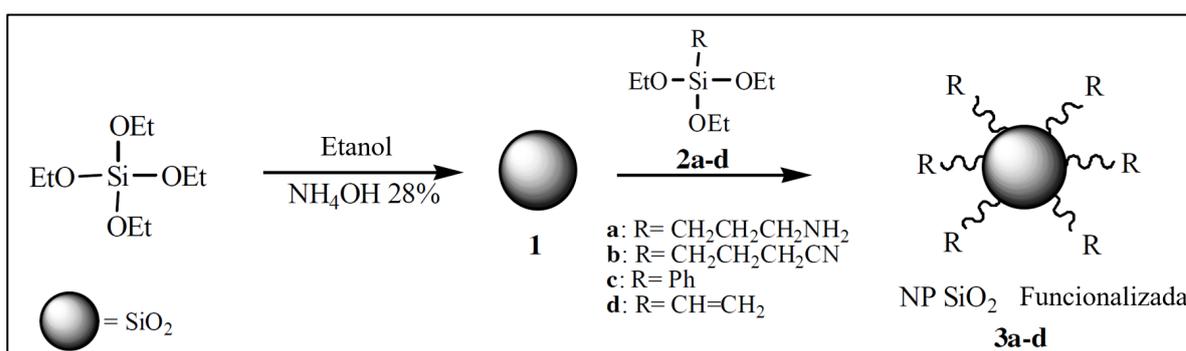


Figura 2.15 - Funcionalização de NS (BERRIOZABAL; MIGUEL, 2010).

### 2.4.1. Métodos de funcionalização da NS

O método de funcionalização se refere ao procedimento químico necessário para enxertar os grupos orgânicos na superfície da NS. Basicamente, há três metodologias relatadas na literatura

para funcionalização em NS e posterior uso em materiais cimentícios: método de Stöber e suas variações; método “*grafting to*” e método de aquecimento por microondas.

O método de Stöber *et al.* (1968), conhecido como processo sol-gel, consiste em um método eficiente de preparação de partículas de sílica esféricas no qual as partículas de NS são formadas a partir de reações de hidrólise e policondensação de tetraalcóxidos de silício, numa mistura constituída por álcool, amônia e água. Eles realizaram um estudo sistemático dos parâmetros de reação e após algumas mudanças importantes nas condições experimentais, eles obtiveram suspensões de esferas de sílica quase monodispersas. Após esse trabalho pioneiro, partículas de sílica funcionalizadas pelo método de Stöber têm sido utilizadas como modelo de coloides em muitas investigações experimentais (COLLODETTI *et al.*, 2014; MONASTERIO *et al.*, 2015; PEREZ *et al.*, 2015).

O método “*grafting to*” é uma derivação do método de Stöber utilizados para materiais a base de sílica, como a NS. Existem muitos grupos Si-OH na superfície da NS em condições normais, que são ativos o suficiente para serem substituídos por muitos grupos funcionais em solução aquosa. Como ilustrado na Figura 2.16, o superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE) silanizado pode sofrer uma reação de condensação com NS sob a condição alcalina, o que permite que o PCE seja quimicamente imobilizado (enxertado) na superfície da NS (SUN *et al.* 2017; GU *et al.* 2018).

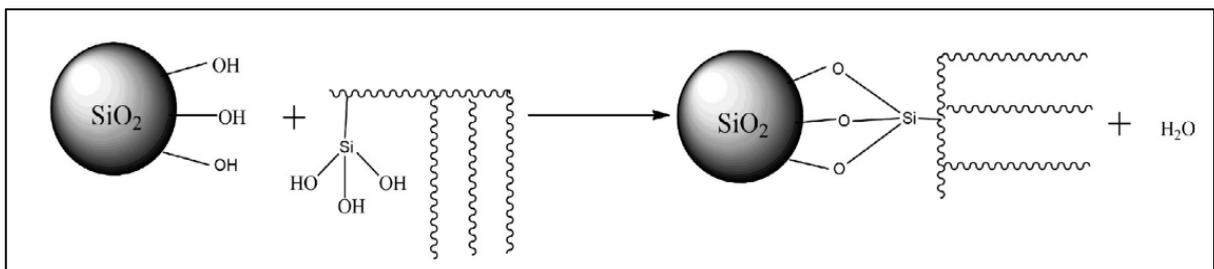


Figura 2.16 - Representação esquemática da síntese ideal da NS funcionalizada com aditivo PCE pelo método “*grafting to*”(GU *et al.*, 2016)

O método aquecimento por irradiação de microondas é comumente utilizado por alguns autores quando se fala em processos de funcionalização por método ecológico (HUANG; WANG, 2017; KSHIRSAGAR; MAHULIKAR, 2017; QU *et al.*, 2006). Esse método oferece muitos benefícios, quando se trata de materiais poliméricos, sobre os métodos sintéticos convencionais, como rápida reação, maior rendimento, aquecimento diretamente seletivo, instantâneo e

controlável, economia de energia, baixo custo, menor poluição ambiental, operação segura, maior confiabilidade e reprodutibilidade (KSHIRSAGAR; MAHULIKAR, 2017).

As principais metodologias de funcionalização encontradas nas literaturas envolvem processos químicos com destaque para alguns parâmetros tais como: controle de agitação, temperatura e solventes. Durante o estudo literatura encontrada, os dados encontrados relevantes ao delineamento deste projeto foram estudados, tais como: tipo de NS, siloxano, grupos enxertados na NS, procedimento de mistura, solvente, secagem e aplicação.

É interessante salientar que os agentes de acoplamento silano têm sido utilizado quando se pretende aumentar as propriedades mecânicas de compósitos, através da funcionalização química das nanocargas. Neste processo, o fragmento orgânico termina em um grupo funcional reativo, o que facilita a ligação covalente a outra molécula orgânica. A outra parte consiste em grupos reativos ligados diretamente ao átomo de silício, que são grupos hidrolisáveis, responsáveis pela denominação do silano, e, neste caso, o APTES utilizado é um alcóxissilano de uso muito comum como agente de acoplamento (BERGNA; ROBERTS, 2006; HERMANSON, 2008).

Os aminossilanos são conhecidos por terem uma polaridade que permite que eles sejam dispersos em meio iônico (como pastas de cimento Portland) mais facilmente do que outros grupos orgânicos, como os grupos silanol presentes em NS. Portanto, é uma função orgânica que está entre as mais utilizadas em processos de funcionalização / silanização de meio cimentício (KHALIL *et al.*; 2007; GU *et al.*, 2017a). Além disso, estudos indicam que a funcionalização de NS com aminossilanos aumenta sua afinidade para se conectar a outros aditivos químicos, como aditivo redutor de retração (SRA) e superplastificantes de éter de policarboxilato (PCE) (GU *et al.*, 2016; 2017; 2017a; 2017b). Além dos aminossilanos, outros grupos funcionais também foram pesquisados, como SRA, glicol, carboxila, grafeno, entre outros.

Neste trabalho, o mecanismo de hidrólise será explicado utilizando como substrato a superfície da NS e como alcóxissilano, o 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES). A estrutura geral de um agente de acoplamento silano é apresentada na Figura 2.17.

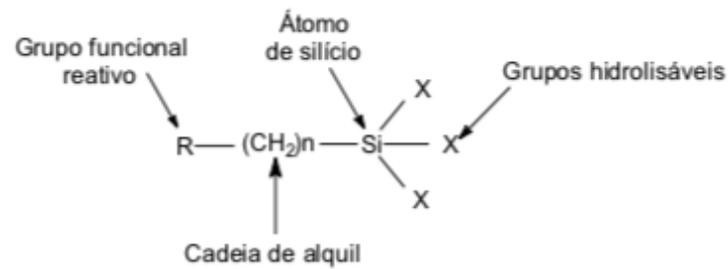


Figura 2.17 – Estrutura de um agente de acoplamento silano (HERMANSON, 2008).

No geral os processos encontrados na literatura apresentam grande variação nas condições de preparo da NSF. Martins *et al.* (2020) e Fraga *et al.* (2021) apresentaram um estudo da arte relação dos principais agentes funcionalizadores bem como os solventes e procedimentos de mistura utilizados em processos de funcionalização para aplicação meio cimentício nos últimos 10 anos. No Quadro 2.2, verificam-se os trabalhos e os métodos utilizados para a funcionalização dessa nanopartícula.

Quadro 2.2 - Pesquisas recentes sobre NSF em misturas cimentícias.

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
<b>Berriozabal; De Miguel (2010)</b>	NS funcionalizada com grupo amina	Tetraetoxissilano (TEOS), 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES), 3-cianopropiltriethoxissilano, trietóxi-vinililsilano, trietoxifenilsilano, amido e hidróxido de amônio.	No estágio 1 uma dispersão coloidal de nanopartículas de sílica foi preparada pela adição de TEOS (3,8 mL) a uma solução de etanol absoluto (114 mL) e hidróxido de amônio concentrado (5,7 mL). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 24 h. No segundo estágio, uma alíquota de 50 mL foi retirada da mistura preparada no estágio 1 (sem purificação) e o organossilano com os grupos amina, nitrila, vinil ou fenil (1 mL) foi adicionado a ela. A
<b>Collodetti et al. (2014)</b>	NS funcionalizada com grupo amina e NSF com grupos glicol.	N- (2-aminoetil) -3-aminopropil-trimetoxissilano (AAS); (3-glicidoxipropil) -trimetoxissilano (GS).	A NS foi, primeiro, dispersa em água e misturado por 10 min. Em seguida, o siloxano escolhido foi adicionado até atingir 2,5 vezes a massa do NS. A solução foi agitada em um frasco selado até ser usada. Isso pode levar pelo menos 4 horas para garantir que a maioria das reações foi concluída, mas não mais que 3 dias para evitar a oxidação.
<b>Monasterio et al., (2015)</b>	NS funcionalizada com grupo amina	Etanol; tetraetoxissilano; 3-aminopropiltriethoxissilano (APTES); Hidróxido de amônia	A rota de síntese é baseada no método Stöber (WERNER STÖBER, 1968): Etanol (4 L), água (83,3 mL), tetraetoxissilano (121 mL, 0,542 mol) e (3-aminopropiltriethoxysilane (13,2 mL, 0,0566 mol) são adicionados a um recipiente de vidro Pyrex de 5 L. A isto, hidróxido de amônio concentrado (39 mL) é adicionado e a reação é deixada em agitação por três dias. Após três dias, é obtida uma dispersão coloidal branca. O sólido é separado do solvente por centrifugação e decantação. O sólido é lavado três vezes com etanol para remover quaisquer reagentes e centrifugado
<b>Gu et al. (2016)</b>	NS@PCE (Nanossílica funcionalizada com superplastificante policarboxilato)	Na(OH); PCE	Colocou-se a 300g NS coloidal sob agitação magnética em um balão à 30 ° C por 20 min, depois o balão foi aquecido a 60 ° C sob uma atmosfera de nitrogênio, "X" gramas (essa quantidade foi variada) de solução de PCE a 30% em peso e uma certa quantidade de solução de NaOH a 2% em peso foram adicionados gota a gota para reagir durante os períodos de 60 min. Finalmente, a mistura foi agitada por mais 60 minutos, mantendo a temperatura a 60 ° C. A dispersão resultante foi purificada pelo método de diálise para remover o copolímero de PCE livre e não reagido em solução aquosa.

Quadro 2.2 - Pesquisas recentes sobre Nanossílica Funcionalizada em misturas cimentícias - continuação.

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
<b>Gu et al. (2017a)</b>	NS@PCE	Na(OH); PCE	(GU et al., 2016): NS @ PCE foi sintetizada a partir de superplastificante de poliacarboxilato (PCE) silanizado e NS coloidal pelo método de "grafting to"
<b>Gu et al. (2017b)</b>	NS@SRA	Tolueno; APTES e Aditivo redutor de retração (SRA)	O procedimento foi dividido em dois passos: No primeiro, a NS coloidal e 3-aminopropil trietoxissilano (APTES) foram dispersos em tolueno recentemente destilado. A suspensão obtida foi agitada a 95 °C por 16 h após evacuar o ar com N <sub>2</sub> por 20 min. O produto foi lavado com tolueno abundante sob ultra-sonicação, precipitado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 1 dia. O segundo passo é a auto-montagem entre NS e SRA por força eletrostática em solução aquosa.
<b>Huang; Wang (2017)</b>	NS@PCE	G-metacriloxipropil trimetoxi-silano (KH570)	Irradiação de microndas: PCE contendo grupos Si-OH pode ser quimicamente enxertado na superfície da NS, sofrendo uma reação de condensação entre o agente de acoplamento de silano (g-metacriloxipropil trimetoxi-silano, KH570) e a NS sob condição alcalina.
<b>Sun et al. (2017).</b>	NS@PCE	CaO, Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> , Na(OH), CaNO <sub>3</sub> e PCE	A amostra foi preparada por agitação contínua usando um agitador magnético a uma certa temperatura e velocidade. Além disso, foi realizado o controle de pH 11.6±1. Após o período de agitação, a suspensão de nanopartículas foi liofilizada em um liofilizador por 48 horas. Em seguida foi adicionada a água deionizada a fim de remover os reagentes restantes e liofilizadas novamente.
<b>Gu et al. (2020)</b>	NS@GO (Nanossílica funcionalizado com óxido de grafeno)	Grafeno; ácido sulfúrico; Permanganato de potássio; nitrato de sódio; peróxido de hidrogênio, hidróxido de amônia, etanol, tetratoxisilano (TEOS) e APTES	Primeiro, a NS funcionalizada com amino foi sintetizada através de um processo simples. Foram adicionados NS coloidal e APTES a 150 mL de etanol sob ultrassom e agitação constante. A suspensão obtida foi colocada em um balão, depois agitada constantemente a 50 ° C por 12 h após evacuar o ar. O produto foi lavado com álcool e água várias vezes, precipitado por centrifugação e seco sob vácuo à temperatura ambiente durante 1 dia. Segundo passo, a automontagem entre NS e GO por força eletrostática foi realizada em solução aquosa.

Quadro 2.2 - Pesquisas recentes sobre Nanossílica Funcionalizada em misturas cimentícias - continuação.

Autores	NSF	Reagentes	Procedimento de Mistura
<b>Huang <i>et al.</i> (2020)</b>	NS@PDDA (Nanossílica funcionalizada com Cloreto De Dimetil Dialil Amônio)	Cloreto De Dimetil Dialil Amônio	Mistura via solução aquosa com atração eletrostática entre a NS e o PDDA.
<b>Rong <i>et al.</i> (2020)</b>	NS funcionalizada com grupo amina	KH550 (APTES ou 3-Aminopropiltrietoxissilano); etanol e ácido clorídrico.	NS em suspensão com etanol ultrassonificada por 15 minutos; em seguida adicionou-se o agente de acoplamento de silano (APTES) com temperatura e agitação constante. Após a reação, a suspensão foi filtrada várias vezes por um filtro e lavada com álcool. O material sólido foi seco em uma câmara de secagem a temperatura constante a vácuo a 50 ° C por 3 dias.
<b>Feng <i>et al.</i> (2020)</b>	NS@PCE	PCE; Isopreniloxi polietileno glicol (TPEG); Trietóxi vinilsilano (VTEO); Ácido acrílico (AA), ácido tioglicólico (MPA), Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) e Vitamina C (Vc).	Baseado no procedimento proposto por GU <i>et al.</i> (2016).
<b>Liu <i>et al.</i> (2020)</b>	NS@PCE	PCE; Trietóxi vinilsilano (VTEO), Ácido acrílico (AA), Ácido tioglicólico (MPA), Peróxido de hidrogênio (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ), vitamina C (Vc) e isopreniloxi polietilenoglicol	Duas etapas: a síntese do modificador PCE através da polimerização por radicais livres e enxertar o modificador PCE na superfície do nano-SiO <sub>2</sub> através de uma reação de condensação por desidratação.

### 2.4.2. Técnicas para análise da microestrutura da NSF

Pesquisas têm se dedicado a avaliar a dispersão e a estabilidade de pós em suspensões, e vários métodos são utilizados para caracterizá-las, como o Espalhamento dinâmico de luz (DLS), a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), as análises térmicas (TG, TGA e DTG) e potencial zeta (RAO; ROOPA; KANNAN, 1999), porém esses métodos possuem limitações, além de demorados e muitas vezes de custo elevado (BESRA, *et al.*, 2004; MARTINS *et al.*, 2020).

Apresenta-se no Quadro 2.3, as principais técnicas de análise utilizadas para a caracterização das nanopartículas de sílica funcionalizadas avaliadas para utilização em misturas cimentícias.

Quadro 2.3 – Principais técnicas utilizadas em análise de NSF para aplicação em misturas cimentícias.

Autores	FTIR	MET	DLS	Zeta	CH	MEV	DRX	TGA	BDS	RM	AFM
Berriozabal; De Miguel (2010)			x	x						x	x
Collodetti <i>et al.</i> (2014)			x					x			
Monasterio <i>et al.</i> (2015)		x						x	x		
Gu <i>et al.</i> (2016)	x		x					x			
Gu <i>et al.</i> (2017a)			x					x			
Gu <i>et al.</i> (2017b)	x		x	x				x			
Huang; Wang, (2017)	x	x		x	x						
Sousa (2017)	x	x	x	x		x		x		x	
Gu <i>et al.</i> (2020)	x					x	x				
Huang <i>et al.</i> , (2020)	x		x					x			
Rong; Zhao; Wang (2020)	x							x			
Feng <i>et al.</i> (2020)	x	x	x					x			
Liu <i>et al.</i> (2020)			x								

Quando se analisa as técnicas de análises microestruturais utilizadas em NSF, tem-se análises no estado seco e análises nas suspensões coloidais amplamente utilizadas para confirmação das características. Destacam-se os ensaios de caracterização das NSF para quantificar e confirmar o grau de funcionalização das nanopartículas. Entre os ensaios mais

utilizados destacam-se: o Espalhamento dinâmico de luz (DLS), a espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), as análises térmicas (TG, TGA e DTG).

O Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS) é utilizado para determinar o diâmetro hidrodinâmico das amostras de NS e NSF. E verificar se houve ou não aumento das partículas com a funcionalização (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010; COLLODETTI *et al.* 2014; GU *et al.*, 2016, 2017a; SUN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2020; HUANG *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020).

O Potencial Zeta é uma técnica de fundamental importância utilizada para caracterização do material funcionalizado, possibilitando verificar a interação eletrostática e consequente estabilidade da dispersão (BERRIOZABAL; DE MIGUEL 2010; GU *et al.* 2017b; HUANG; WANG 2017).

Pelas técnicas de análise quanto à morfologia destaca-se a microscopia eletrônica de transmissão (MET). O MET forneceu informações sobre a forma e tamanho aproximado das nanopartículas sintetizadas. Berriozabal e Miguel (2010) verificaram tamanho das nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos amina e não funcionalizada (NS). Outros autores, de forma semelhante também utilizaram o MET para avaliar a morfologia das nanopartículas funcionalizadas (MONASTERIO *et al.* 2015; HUANG; WANG 2017; FENG *et al.* 2020). Além do MET outra técnica de microscopia utilizada foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (GU *et al.*, 2020).

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

Na Figura 2.18, é possível observar alguns espectros de NS funcionalizada com grupos amina com diferentes razões de massa de agente funcionalizador (NS/ APTES). Segundo Rong *et al.* (2020), Observa-se três picos principais: os picos de absorção a  $3420\text{ cm}^{-1}$ ,  $1636\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  nos espectros de NS e NS@SRA. O valor de pico em  $800\text{ cm}^{-1}$  corresponde

à vibração simétrica de estiramento do Si - O - Si, e a vibração de flexão ocorre perto de 476  $\text{cm}^{-1}$ . O pico de absorção em 1636  $\text{cm}^{-1}$  responde à flexão de O-H e o pico de absorção em 3420  $\text{cm}^{-1}$  responde ao alongamento de O-H. Outro ensaio utilizado em pesquisa para análises das ligações químicas foi a espectroscopia por Ressonância magnética Nuclear dos núcleos de Hidrogênio, Carbono e Sílica (BERRIOZABAL; DE MIGUEL, 2010).

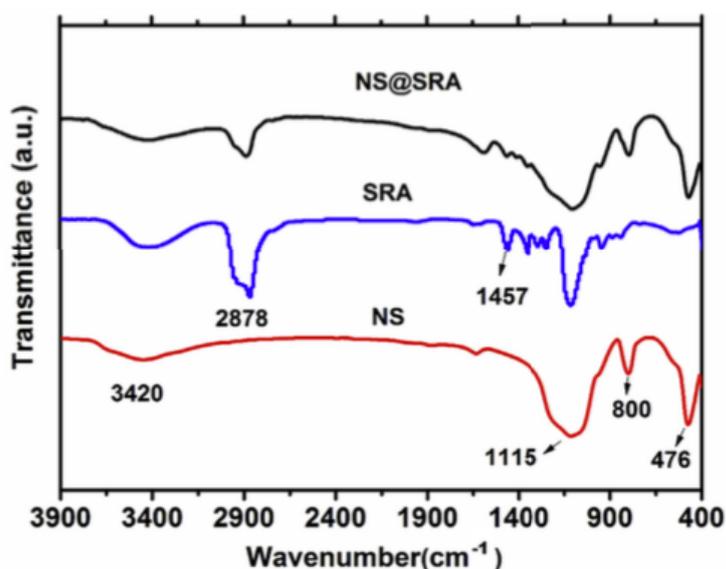


Figura 2.18 - Espectros de FTIR da NS, APTES e NS funcionalizada com grupos amina em diferentes razões de massa (GU *et al.*, 2017a).

Outra caracterização importante encontrada nos trabalhos pesquisados são as análises térmicas, que foram realizadas pela maioria dos autores (Quadro 2.2) buscam verificar as alterações de massa das amostras em função da temperatura, enquanto submetida ao aquecimento a uma taxa programada. Huang *et al.* (2020), por exemplo, utilizou a termogravimétrica para estimar a quantidade de PDDA que foi encapsulado na superfície da partícula NS. Na Figura 2.19, tem-se análises térmicas de uma amostra de nanossílica funcionalizada.

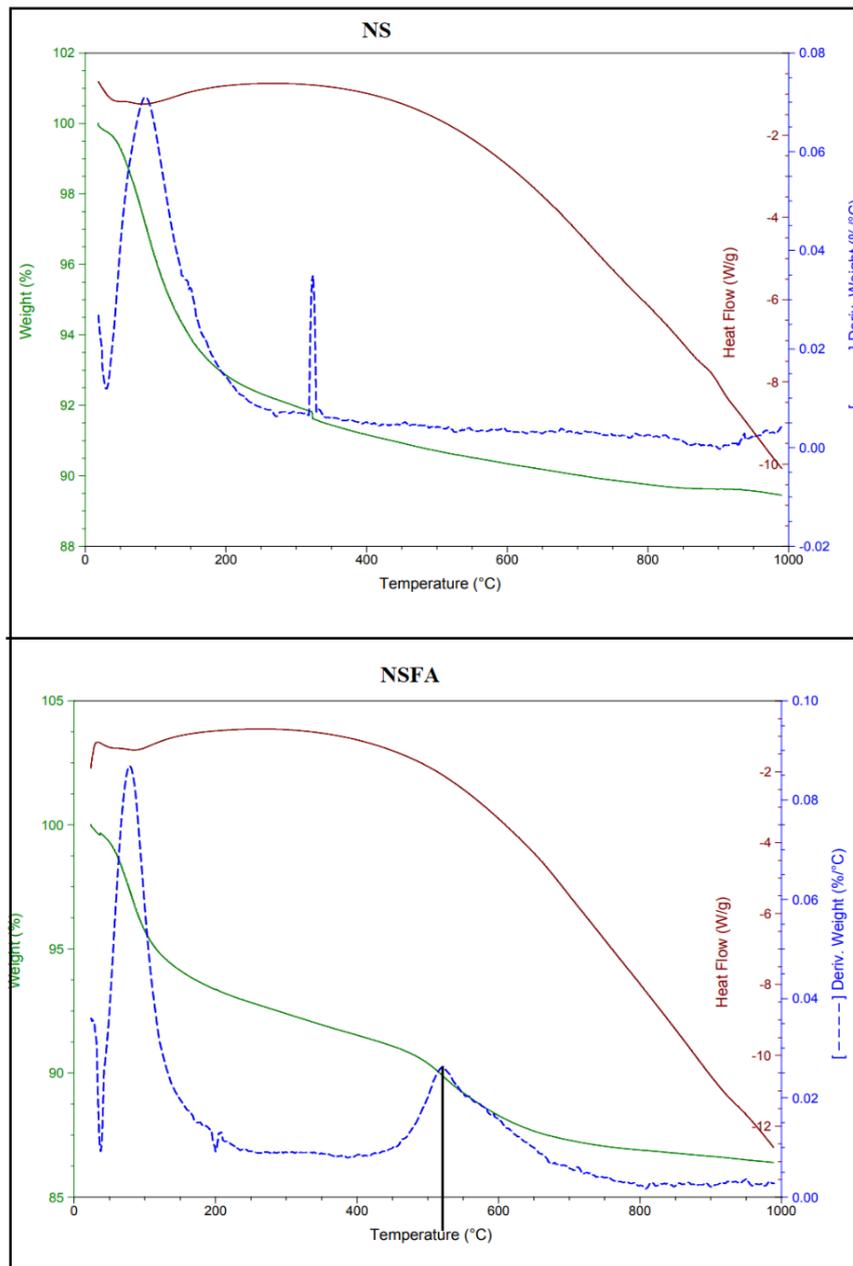


Figura 2.19 - Curvas termogravimétricas da NS pura e de uma amostra de NS funcionalizada com grupos amina com 6% de APTES em relação a massa de NS.

Observa-se, pela Figura 2.19, que é possível determinar próximo a temperatura de 500 °C um início decomposição térmica do grupo amina incorporado a NS, com pico de decomposição em 520 °C. De forma semelhante, Feng *et al.*, (2020) utilizou a perda massa identificada no ensaio de termogravimétrico para determinar o teor percentual enxertado de PCE na superfície de NS e os autores sugeriram essa avaliação pode ser significativa para determinar o teor ideal de enxerto necessário para a melhor atuação da NS em meio cimentício.

### 2.4.3. Aplicações da NSF em misturas cimentícias

Collodetti *et al.* (2014) avaliaram pastas de cimento contendo Nanossílica funcionalizada em substituição ao cimento em percentuais de 0,1% e 0,5%, com relação água/cimento 0,3. Pastas de referência (sem nS e sem siloxano) e com nS pura (não funcionalizada) também foram feitas. Para os ensaios de resistência mecânica foram feitas também pastas com 1,0% de nS. Dois tipos de siloxanos foram usados para funcionalização das partículas de NS, aminopropiltrimetoxisilano e glicidooxipropiltrimetoxisilano. As medidas calorimétricas de pastas de cimento Portland com relação a/c de 0,3 mostraram que os grupos funcionais dos siloxanos interferiram nas reações das pastas nas primeiras idades. Imagens obtidas em MET das pastas no estado fresco evidenciaram aumento do período de indução entre 15 e 30 horas. O maior efeito foi observado em pastas com teores de 0,5%. Diante disso, o calor acumulado em 100 h de hidratação foi semelhante para todas as pastas com adição de NSF e muito próximo à pasta de referência. Assim, as reações de hidratação foram de intensidade semelhante à pasta de referência; o grau de hidratação após 100 h não foi afetado em nenhum grau significativo. Os possíveis motivos deste comportamento foram discutidos, incluindo a densificação da matriz e o preenchimento da nanoestrutura do C-S-H. Os resultados obtidos indicaram potencialidade para uso deste híbrido na melhoria da nanoestrutura da matriz de pasta de cimento.

Monasterio *et al.* (2015) estudaram a influência da adição de NS e nanossílica funcionalizada com aminopropil ( $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ ), na síntese do gel de C-S-H. Para isto, misturaram 2,5 gramas de  $\text{C}_3\text{S}$  em 700 gramas de água destilada com nanossílica funcionalizada. Observaram pela análise de RMN  $^{29}\text{Si}$ , que a adição dos dois tipos de NSF resultou no aumento do comprimento médio das cadeias de silicato no gel de C-S-H, sendo este efeito mais expressivo no caso da adição da NSF com grupos amina, conforme pode ser visualizado na Figura 2.20. As autoras também verificaram nas análises de potencial isoelétrico que a dinâmica da água, indicou que a microestrutura do gel C-S-H muda consideravelmente com a adição das nanopartículas. Esses resultados sugeriram que os C-S-H produzidos com NS funcionalizada apresentam mais interações água-superfície e menores poros de C-S-H quando comparado à NS sem funcionalização.

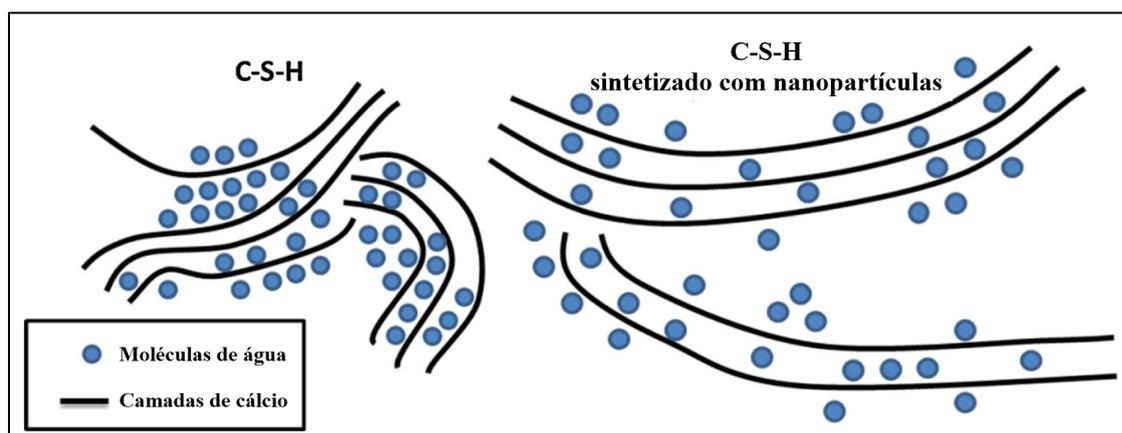


Figura 2.20 - (a) Esquema da distribuição de moléculas no gel de C-S-H; (b) Distribuição das moléculas de C-S-H na nanossílica funcionalizada. (MONASTERIO *et al.*, 2015).

Perez *et al.* (2015) estudaram a autoregeneração do concreto utilizando duas adições inovadoras na área para produção de NS funcionalizada: microcápsulas de sílica contendo epóxi e NS funcionalizada com amina. O efeito de duas concentrações dos MCS sobre a microestrutura de uma pasta de cimento com sílica ativa foi estudado e os resultados indicaram uma dispersão adequada como NMCS dentro da matriz, onde se observou que a reação pozolânica foi induzida por NS e a estabilidade das microcápsulas que isolaram o epóxi da pasta. A eficiência da autoregeneração foi confirmada em amostras de concreto para fissuras com larguras da ordem de 150  $\mu\text{m}$  e uma concentração específica de NMCS. Segundo os autores, estes resultados serão essenciais para o desenvolvimento posterior de um concreto autoregenerante confiável com base no adesivo epóxi-amina.

Gu *et al.* (2017b), avaliaram a metodologia de funcionalização apresentada em uma pesquisa anterior (GU *et al.*; 2016) em pastas de cimento com relação  $a/c=0,4$  e teores de substituição de 0,3%, 1%, 2% e 3% de NS funcionalizada a partir de superplastificante de policarboxilato silanizado (PCE). Os autores avaliaram as propriedades referentes aos estágios de hidratação da pasta em ensaios de calorimetria de condução, resistência à compressão nas idades de 12 h, 24 h, 48 h e 72 h (idades precoces), difração de raios X e imagens quanto à morfologia em MEV. Verificaram pelos ensaios de calorimetria, que a taxa de hidratação das amostras de NS funcionalizada com PCE segue uma correlação linear com a liberação de calor acumulado, sugerindo que as propriedades mecânicas das pastas cimentícias podem ser estimadas por dados referentes à calorimetria. Uma hipótese foi proposta para explicar o efeito de modificação de NS @ PCE, baseada no equilíbrio entre a dispersão inicial e a reatividade pozolânica. Embora o polímero funcionalizado na superfície da NS possa

melhorar a propriedade de dispersão, por outro lado, a modificação da superfície da NS diminui a reatividade pozolânica das nanopartículas, que se deve ao fato do polímero na superfície proteger o ataque de íon alcalino. Ao avaliarem a resistência à compressão das pastas, verificaram que as amostras contendo NS funcionalizada com PCE resultaram em resistência à compressão superior à amostra de referência após 1 dia de hidratação. Esse resultado foi atribuído à maior dispersão desse nanomaterial na matriz da pasta de cimento. Os autores também atribuíram esse aumento à produção de C-S-H adicional. Neste sentido, concluíram que tanto o efeito de aceleração quanto o efeito de retardo das pastas podem ser obtidos pelo controle das propriedades do agente funcionalizador na superfície da NS.

Gu *et al.* (2017b) destacam a utilização do grupo amina como intermediário para enxerto de aditivo redutor de retração, em pastas de cimento com relação  $a/c$  0,3 e teores de substituição de 2% de cimento por NS funcionalizada. Esse mesmo comportamento foi observado nos trabalhos com superplastificante à base de policarboxilato (PCE), descrito anteriormente. Ou seja, o agente funcionalizador não tem afinidade com a NS, mas quando está enxertado com grupos amina, passa a ter afinidade. Neste sentido, os autores sugeriram uma representação esquemática da afinidade química estudada, conforme ilustra na Figura 2.21. A funcionalização da NS com o aditivo redutor de retração (SRA) melhorou a dispersão e o empacotamento das partículas de NS na pasta de cimento, acelerando a hidratação e o ganho de resistência. Assim, os grupos amino ou aminosilanos melhoraram a compatibilidade da NS com outros tipos de agentes químicos utilizados nos compósitos cimentícios como os superplastificantes policarboxilato (PCE) e aditivos redutores de retração (SRA).

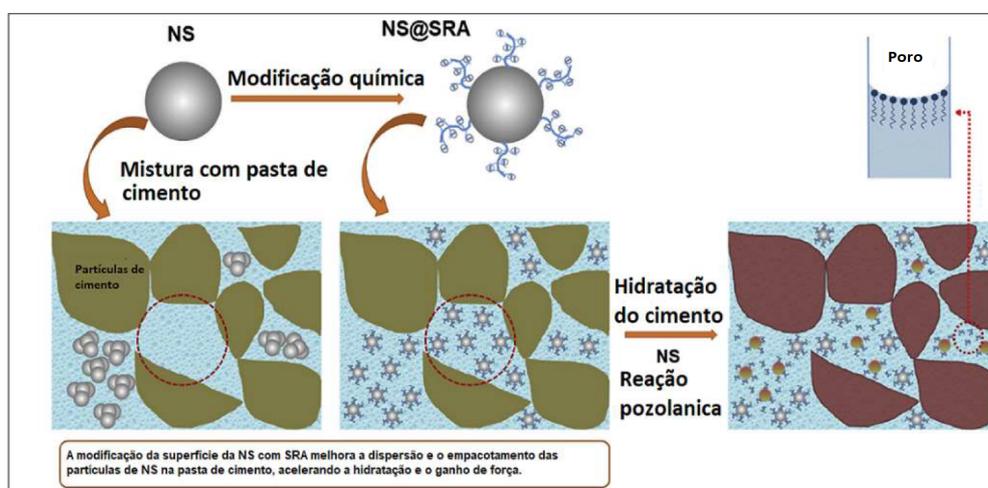


Figura 2.21 - Ilustração de possíveis mecanismos dos efeitos da NS funcionalizada (NS@SRA) no aumento da força e na redução da retração da pasta de cimento (GU *et al.*, 2017b).

Huang e Wang (2017) estudaram propriedades mecânicas e durabilidade de materiais à base de cimento reforçados por partículas de NS, apresentando um método inovador que denominaram “ecologicamente correto”, propondo a melhoria da distribuição de partículas NS através da modificação de sua superfície usando superplastificante à base de éter de policarboxilato (PCE) contendo agente de acoplamento de silano sob irradiação de microondas. Verificaram que o método de funcionalização proposto garantia a formação de uma estrutura núcleo-concha-concha, em que a concha PCE exibe propriedades de repulsão de impedimento estérico e eletrostática aprimoradas. Além disso, após a modificação da superfície, uma compatibilidade melhorada entre NS e PCE e uma maior estabilidade de dispersão de NS na solução saturada de hidróxido de cálcio são alcançadas, o que é comprovado pelas respectivas razões de enxerto e parâmetros de encapsulação das partículas NS modificadas pela superfície. Realizaram análise de fluidez em pastas de cimento contendo 0,4% de NS com espalhamento de 250 mm. Verificaram que as pastas contendo NS funcionalizada apresentaram-se mais fluidas quando comparadas às pastas de referência ou mesmo as pastas contendo apenas NS. A aplicação do método proposto garante uma fluidez aprimorada de uma pasta de cimento fresca, o que a torna lucrativa para a produção de componentes críticos a partir de materiais à base de cimento nano-reforçados.

Huang *et al.* (2020) avaliaram pastas de cimento com relação a/c 0,35, onde se substituiu cimento por 0,3%, 1% e 3% de NS ou NSF com cloreto de dimetil dialil amônio (NS@DADMAC), avaliando propriedades relacionadas à resistência ao ataque de sulfatos nas pastas parcialmente imersas em solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com uma concentração de 5%. Antes do teste de ataque de sulfato, a estrutura de poro das amostras foi avaliada usando porosimetria de intrusão de mercúrio. A perda de massa, expansão linear e perda de resistência dos corpos de prova foram avaliadas para caracterizar o progresso do dano. A microestrutura e a composição de fase das amostras deterioradas foram analisadas usando microscopia eletrônica de varredura equipada com espectroscopia dispersiva de energia e difração de raios X. Os resultados indicaram que a incorporação da NS refinou os poros e reduziu a conectividade dos poros, o que levou à melhora da resistência ao sulfato das argamassas de cimento sob condição de imersão parcial. Além disso, a resistência ao sulfato das argamassas de cimento sob condição de imersão parcial aumentou à medida que seu teor de nanossílica aumentou (na faixa de 0 a 5% em massa de substituição à massa de cimento). A NS com maior dimensão, que apresentava tamanho médio de partícula de 50 nm, apresentou melhor potencial para aumentar a resistência ao sulfato das amostras em comparação com a NS de

menor dimensão (tamanho médio de partícula de 10 nm). O principal mecanismo para o dano à zona de evaporação de argamassas parcialmente expostas ao ambiente de sulfato foi o ataque químico do sulfato ao invés da cristalização do sal.

Sun *et al.* (2017) estudaram a influência de nanocompósitos sintéticos de C-S-H/policarboxilato (PCE) (CPNs) na hidratação e nas propriedades de pastas de cimento hidratadas. Para produção dos nanocompósitos sintéticos, copolímeros HPEG-PCE exibindo comprimento de cadeia lateral de 45 unidades de óxido de etileno (EO) foram utilizados para sintetizar CPNs por precipitação de C-S-H de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  na solução de PCE. Os CPNs preparados foram caracterizados por distribuição de tamanho de partícula (PSD), difração de raios-X (XRD), espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e análises termogravimétricas / derivadas termogravimétricas (TG/DTG). A influência dos CPNs nas propriedades de hidratação do cimento foi avaliada e discutida em termos de cinética de hidratação, propriedades mecânicas, composição de fases e análise da estrutura dos poros. Os resultados experimentais mostraram que os parâmetros sintéticos ótimos, uma temperatura experimental de 30,1 C, velocidade de fluxo do reagente de 0,63 ml / min e volume inicial de solução de PCE de 28,5 ml, produziram CPNs com tamanho mínimo de 329,12 nm. Foi demonstrado que os polímeros de PCE foram enxertados na superfície ou parcialmente intercalados nas regiões intercamadas de C-S-H, e sua introdução também aumentou a distância entre as camadas intercalares C-S-H. A hidratação do cimento foi significativamente promovida como resultado de uma maior liberação de calor, mesmo com baixo teor de CPNs. A resistência inicial à compressão da argamassa melhorou significativamente com o aumento do teor de CPNs devido à hidratação acelerada do cimento dos CPNs: o teor de 0,6% em peso de CPNs melhorou a resistência à compressão em 18,97%. Além disso, a inclusão de CPNs é vantajosa para a modificação dos poros: a porosidade total diminuiu 25,77% após 3 dias. Finalmente, a análise da composição da fase confirmou que nenhuma nova fase cristalina foi produzida após a adição de CPNs.

Feng *et al.* (2020) investigaram a influência de tipos de NS funcionalizadas, correlacionando esta dispersão em estudos de hidratação de pastas de cimento em idades precoces. Eles utilizaram um método desenvolvido recentemente para enxertar quimicamente o superplastificante de policarboxilato em partículas de NS para produzir partículas bem dispersas com a estrutura do núcleo da casca (NS@PCE). Nesse estudo, a dispersão de NS@PCE em água deionizada (água DI) e em solução de poros simulada de pastas de

cimento foi caracterizada por técnicas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectrômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). Os efeitos da dispersão de NS na hidratação precoce de pastas de cimento foram investigados. Os resultados mostraram que, com boa dispersão, apenas 0,5% em massa de NS pode acelerar significativamente a hidratação. Os autores observaram que o efeito de retardo causado não intencionalmente pelo PCE influenciou particularmente na duração do período de indução, ao invés de outros estágios de hidratação.

Rong *et al.* (2020) utilizaram como agente de acoplamento os grupos silano para modificar a superfície do NS, as partículas e os efeitos das partículas modificadas da NS nas propriedades mecânicas de compósitos à base de cimento de alto desempenho e seu mecanismo. Os autores investigaram 5 espécimes e obtiveram curvas de calor de hidratação relativamente próximas. O período de aceleração da hidratação das amostras sem SN foi de cerca de 15 a 20 horas. Além disso, o valor de pico máximo foi alcançado em cerca de 32 h. A adição de NS e FNS aumentou a taxa de liberação de calor e o tempo para atingir o valor máximo aumentou 2 h e 6 h, respectivamente. O calor acumulado liberado pela adição de FNS também foi maior que o de NS após 3 dias de hidratação. Segundo os autores, os resultados indicaram que os parâmetros de modificação ideais foram um teor de agente de acoplamento de 10%, temperatura de reação de 65° C e tempo de reação de 8 h. Comparado com a NS não modificada, a NS modificada promoveu e acelerou o processo de hidratação do cimento. Os efeitos pozolânico, preenchimento e nucleação da NS modificada tornaram a microestrutura do compósito mais compacta e, assim, proporcionaram incrementos das propriedades mecânicas estáticas dos compósitos à base de cimento. O FNS com melhor dispersibilidade pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos da pasta. Aos 7 dias de hidratação, a resistência à compressão da amostra de referência (apenas com cimento Portland) foi de 62,2 MPa. Por outro lado, a resistência das amostras com NS não modificado e 0,5% modificado foi de 65,3 MPa e 69,0 MPa, que aumentaram 5% e 11%, respectivamente.

Gu *et al.* (2020) utilizaram como agente de acoplamento de superfície o óxido de grafeno (GO). As nanopartículas de NS enxertadas com óxido de grafeno (NS@GO) foram sintetizadas por GU *et al.* (2020) usando GO e NS coloidal por um método de auto-montagem eletrostática. Os resultados das propriedades mecânicas desse novo composto mostraram que NS@GO pode aumentar a resistência à flexão de compósitos de cimento em

49,2% com a idade. Além disso os autores investigaram o efeito da aplicação de uma mistura simples de NS com GO em relação a NS@GO em material cimentício. O resultado apresentado mostrou que o NS@ mantém a estrutura espacial do GO quando misturado com cimento. Em geral, a incorporação de nanopartículas melhorou a resistência à compressão nas idades de cura inicial e subsequente. Os autores atribuíram esse comportamento aos efeitos de nucleação e refinamento da microestrutura. A resistência à compressão das pastas cimentícias contendo NS @ GO foi 28,2% maior que a da amostra de referência (pasta sem adição de NS).

Liu et al (2020) avaliaram compósitos leves de aerogel / cimento (ACCs) preparados por modificação de agente de acoplamento de silano em uma pasta de cimento contendo adição de NS, com relação água/cimento 0,50 e percentuais de 1,5% de NS ou Nano @ PCE. O efeito da modificação na estrutura de poros e no desempenho de endurecimento dos ACCs foi investigado. Os resultados indicam que a nanossílica pode melhorar a matriz. A modificação da superfície do aerogel resulta em melhor compatibilidade e facilita a preparação de ACCs com propriedades mecânicas sinérgicas e propriedades de isolamento térmico. Um ACC com uma condutividade térmica de 0,067 W / (m K), uma resistência à compressão de 1,2 MPa e uma densidade de 390 kg / m<sup>3</sup> foi preparado com sucesso por 66 vol% de substituição da pasta de cimento pela pasta de aerogel modificada. Além disso, a porosidade total e o diâmetro médio dos poros do compósito são 72,8% e 170,9 nm, respectivamente. A amostra NS @ PCE resultou em aumento do fluxo de calor em dois picos de referência (o pico de hidratação de silicatos e o pico de depleção de sulfato). Em termos de tempo, a amostra NS @ PCE obteve atraso de hidratação em relação ao NS não modificado, mas acelerou em relação à pasta de referência (sem NS).

Ren *et al.* (2020) estudaram NS enxertada em cadeias moleculares de PCE por meio de polimerização radical. Superplastificante de policarboxilato enxertado na NS (NS / PCE) foi assim obtido e utilizado como redutor de água modificado em pastas de cimento e argamassas. O efeito do NS / PCE na adsorção, dispersão e propriedades mecânicas de pastas de cimento ou argamassas também foi investigado. Os resultados mostraram que o PCE foi quimicamente ligado para ancorar na superfície do NS por Si-O-. A NS foi uniformemente dispersa no PCE devido à propriedade estérica e força repulsiva eletrostática. O NS / PCE obtido apresentou melhor dispersão e melhor desempenho de adsorção em comparação com o PCE sem tratamento. Concluíram que o enxerto de PCE na NS pode efetivamente reduzir

a quantidade e o coeficiente de orientação dos cristais de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  em materiais à base de cimento, o que é benéfico para o refinamento da microestrutura e a melhoria das propriedades mecânicas da matriz de cimento.

Vasconcellos *et al.* (2020) investigaram o efeito da NSF com grupos amina em pastas de cimento Portland. Foram realizados ensaios de FTIR, TGA e MET para caracterização da NSF e confirmação do enxerto dos grupos orgânicos amina na superfície da nanossílica (NS). Para as pastas de cimento foram realizadas amostras contendo NSF e NS que variaram de 0,3% a 2,7% em massa e uma amostra de referência. Para caracterização das pastas de cimento foram realizados ensaios de calorimetria por indução, porosimetria por intrusão de mercúrio e resistência à compressão. Os resultados mostraram que as amostras de NSF levaram a redução do uso de superplastificante e aumento no tempo de pega e que a amostra com 0,9% de NSF atingiu resultados satisfatórios de resistência a compressão aos 28 dias, superando a amostra de referência.

Martins *et al.* (2020) e Fraga *et al.* (2021) reuniram trabalhos sobre NS funcionalizada para aplicações em como NMCS e apresentaram um estado da arte sobre a funcionalização da NS, perspectivas, lacunas e um amplo estado da arte com foco na melhoria do desempenho em aplicações específicas, como alta resistência e durabilidade em concretos. Segundo os autores, desenvolvimentos recentes na síntese da distribuição monodispersa e de pequeno tamanho de nanopartículas por métodos de funcionalização fornecem um impulso significativo para o desenvolvimento de NSF.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental desta tese foi elaborado com o intuito de investigar aspectos relacionados à nanotecnologia dos materiais cimentícios, produzindo NSF e avaliando a influência desta NSF em pastas de cimento Portland, de modo a se obter informações relacionadas à microestrutura das pastas no estado fresco e endurecido.

Para a realização do programa experimental, inicialmente foi desenvolvido um Estudo Preliminar, visando definir quais seriam os materiais adequados e métodos para funcionalização da NS, já que havia a necessidade de produzir quantidade necessária da dispersão de NSF para utilização em corpos de prova padronizados para materiais cimentícios.

Assim, para avaliar a responsividade e a sensibilidade das técnicas quanto ao comportamento das pastas de cimento Portland com a incorporação da NSF, o programa experimental foi estruturado em torno de três variáveis independentes:

- Tipos de nanossílica: duas nanossílicas foram estudadas, a nanossílica coloidal comercial (NS), usada conforme recebida do fornecedor e a NSF, produzida após realização do Estudo Preliminar (Apêndice A), utilizando-se NS e o reagente 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES);
- Teor de nanossílica: três teores de substituição de nanossílica (NS e NSF) foram usados, 0,3%, 0,9% e 2,7% (sobre a massa de cimento) e foi confeccionada também a pasta de referência, utilizando água, cimento e aditivo superplastificante com relação água aglomerante (a/agl) de 0,4, assim como as demais. Os teores de substituição foram definidos em revisão sistemática da literatura (BERRA *et al.*, 2012; COLLODETTI, 2013; HOU *et al.*; 2012; 2013; KONG *et al.*, 2012; ZAPATA, 2013; CHEN *et al.*, 2016; ANDRADE, 2017; GU *et al.*, 2017a; 2017b; NADDAF; NIA, 2018; BARBHUIYA *et al.*, 2020).
- Idade para ensaio: quatro idades de hidratação das pastas de cimento foram escolhidas para realizar os ensaios mecânicos e microestruturais: 1, 3, 7 e 28 dias.

As variáveis dependentes são aquelas afetadas ou explicadas pelas variáveis independentes, variando de acordo com as mudanças nas variáveis independentes. Assim, foram definidas como variáveis dependentes, as propriedades ligadas à reologia, comportamento mecânico e de hidratação das pastas de cimento produzidas, com os respectivos parâmetros de ensaio, conforme seguem detalhadas:

- Teor de aditivo superplastificante;
- Viscosidade e Tensão de Escoamento;
- Componente elástica ( $G'$ ): 6 horas;
- Calorimetria de Condução: 7 dias;
- Análises Térmicas (TG/DTG): 1, 3, 7 e 28 dias;
- Resistência à compressão: 1, 3, 7 e 28 dias;
- Difração de Raios X (DRX): 28 dias;
- Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR): 28 dias;
- Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM): 28 dias

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

- Condições de cura: cura em água saturada com cal, com o intuito de evitar a perda dos íons de cálcio do cimento Portland para o meio, eles foram mantidos nesse ambiente em uma câmara úmida com temperatura de  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  até a data dos ensaios mecânicos. As condições de armazenamento em câmara úmida seguiram as recomendações da NBR 7215 (ABNT, 2019);
- Consistência: fixada em  $(110 \pm 10\text{mm})$ , fazendo com que as pastas com adição de NS e NSF tivessem uma trabalhabilidade similar à pasta de referência, visando facilitar o adensamento e moldagem dos corpos de prova. Para obtenção desta consistência fixa, utilizou-se adição de aditivo superplastificante à base de policarboxilato, de modo com que cada pasta resultasse em um teor de aditivo diferente.

Na Figura 3.1, pode-se visualizar um fluxograma, contendo análise esquemática das duas etapas do Programa Experimental, especificando os materiais e métodos utilizados em cada uma das etapas.

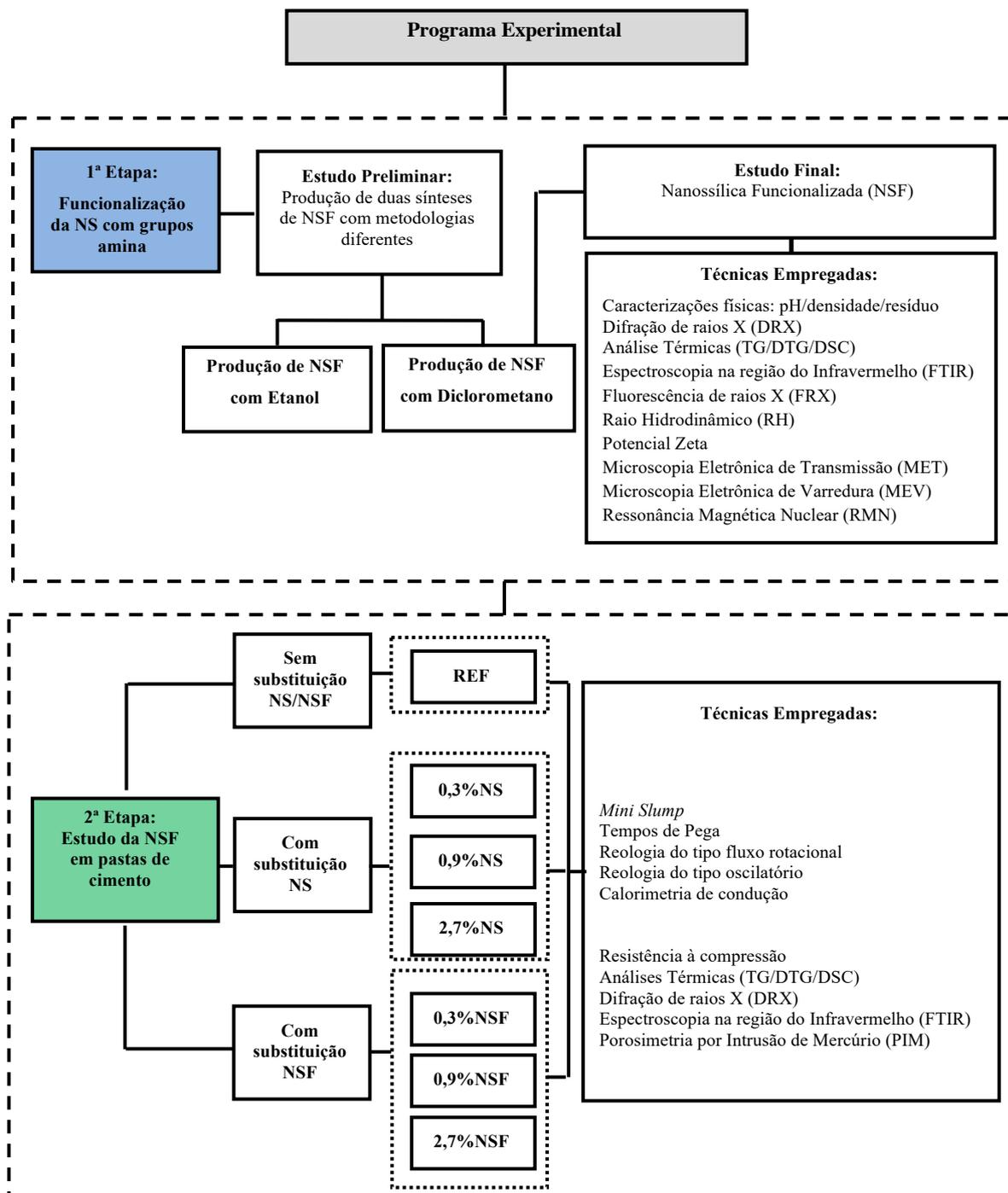


Figura 3.1 - Fluxograma geral do Programa Experimental.

### 3.1. MATERIAIS

Neste item estão apresentados o processo de seleção e caracterização dos materiais utilizados no programa experimental. A caracterização dos materiais foi fundamental para o entendimento das influências que a NSF exerce sobre a microestrutura das pastas de cimento.

Para a realização deste programa experimental, foram utilizados os materiais:

- Cimento Portland CP I-40 (Votorantim Cimentos);
- Nanossílica coloidal Levasil CB 30 (30% nanopartículas SiO<sub>2</sub>, Nouryon);
- Aditivo superplastificante, Viscocrete 6900 (policarboxilato, Sika);
- Álcool Etilico Absoluto PA (99,5%, Isofar);
- Hidróxido de amônio PA (28%, Cac);
- Acetona PA-ACS (100%, Synth);
- Diclorometano (99,5%, Dinâmica);
- 3-Aminopropiltriétoxissilano - APTES (99%, Acros Organics);
- Água deionizada obtida por um MiliQ sistema (Milipore).

#### 3.1.1. Cimento Portland

O cimento utilizado na pesquisa foi o Cimento Portland Comum, CP I, classe de resistência 40, fornecido pelo fabricante Votorantim Cimentos, fornecido em sacos de 50 Kg, de um mesmo lote e especificado. Este cimento possui em sua composição a soma de clínquer e sulfatos de cálcio variando nos teores de 95 a 100% e teor variando de 0 a 5% de material pozolânico ou carbonático, conforme limites de composição em massa apresentados na NBR 16697 (ABNT, 2018). Este cimento foi adotado por ser um cimento sem materiais cimentícios suplementares, visando minimizar interações destes com a NSF na interpretação dos resultados, além daquelas decorrentes dos grãos de cimento e os produtos da hidratação do cimento Portland.

Na Tabela 3.1 encontra-se a caracterização física, química e mecânica desse cimento, conforme requisitos preconizados pela NBR 16697 (ABNT, 2018). O equipamento utilizado para caracterização química foi o espectrômetro de fluorescência de raios X Thermo, modelo ARL Perform'x. Todas as caracterizações do cimento foram realizadas nos Laboratórios de FURNAS.

Tabela 3.1 – Caracterizações físicas, químicas e mecânicas do cimento CP I-40.

Característica Determinada		Método de ensaio	Resultado	Limites NBR 16697 (ABNT, 2018)	
Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )		NBR NM 23 (ABNT, 2000)	3,15	-	
Área Específica Blaine (cm <sup>2</sup> /g)		NBR 16372 (ABNT, 2015)	3420	≥2400	
Finura- Resíduo na peneira 75 µm (%)		NBR 12826 (ABNT, 2014)	0,5	≤12,0	
Tempo de Início de Pega (h:min)		NBR 16607 (ABNT, 2017)	2:10	≥1:00	
Tempo de Fim de Pega (h:min)			3:10	≤10:00	
Água de Consistência (%)		NBR 16606 (ABNT, 2017)	27,6	-	
Resistência à Compressão (MPa)	3 dias	NBR 7215 (ABNT, 2018)	24,7	≥8	
	7 dias		31,4	≥15	
	28 dias		36,3	≥25 a ≤42	
Teor de umidade		NBR NM 24 (ABNT, 2002)	0,17	-	
Perda ao fogo		NBR 5743 (ABNT, 2004)	1,45	≤2,0	
Resíduo insolúvel		NBR NM 15 (ABNT, 2004)	0,38	≤1,0	
Componentes Químicos (%)	Sulfato de cálcio (CaSO <sub>4</sub> )		NBR NM 16 (ABNT, 2004)	4,23	-
	Óxido de cálcio livre (CaO)		NBR 5748 (ABNT, 1993)	1,40	-
	Anidrido Sulfúrico (SO <sub>3</sub> )		NBR NM 16 (ABNT, 2004)	2,49	≤4,0
	Óxido de magnésio (MgO)		NBR NM 11-2 (ABNT, 2004)	4,94	≤6,5
	Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )		NBR NM 11-2 (ABNT, 2004)	17,70	-
	Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		NBR NM 11-2 (ABNT, 2004)	3,12	-
	Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		NBR NM 11-2 (ABNT, 2004)	4,62	-
	Óxido de cálcio (CaO)		NBR NM 11-2 (ABNT, 2004)	64,03	-
	Óxido de Titânio (TiO <sub>2</sub> )		ISO 29581-2 (2010)	0,26	-
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		ISO 29581-2 (2010)	0,15	-
	SrO		ISO 29581-2 (2010)	0,13	-
	Fechamento Σ=			99,52	-
	Expansibilidade em Autoclave-Média (%)		ISO 29581-2 (2010)	9,01	≤0,8
	Álcalis Totais	Óxido de sódio (Na <sub>2</sub> O)	ISO 29581-2 (2010)	0,10	-
		Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	ISO 29581-2 (2010)	0,53	-
Equivalente alcalino em Na <sub>2</sub> O		ISO 29581-2 (2010)	0,45	-	

A granulometria do cimento CPI-40 foi realizada, em um granulômetro a laser – CILAS - Modelo Microcurve, do Laboratório de FURNAS. A metodologia de ensaio empregada foi a proposta pela norma EDANA ERT 420.2-02 (2002), utilizando-se como dispersante o álcool isopropílico (99,8%). Três amostras em pó e secas, após depositadas no equipamento, foram submetidas ao ultrassom durante 60 segundos. Na Figura 3.2, pode-se visualizar a curva de distribuição acumulada resultante desta análise.

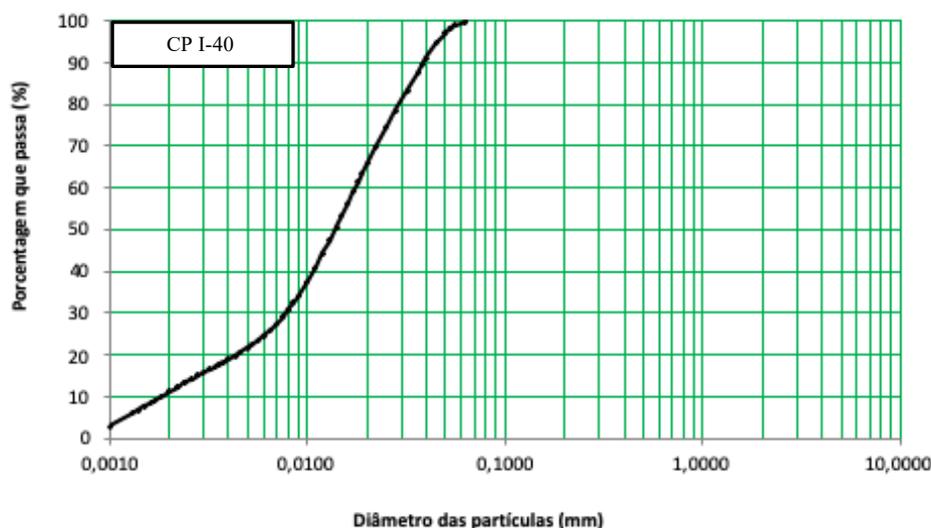


Figura 3.2 – Distribuição granulométrica a laser do cimento Portland CP I-40.

Como pode ser observado na Figura 3.2, o cimento Portland CP I-40 utilizado, possui granulometria contínua. Na Tabela 3.2 tem-se a caracterização da granulometria, obtida na avaliação de granulometria à laser das partículas de cimento, apresentando resultados quanto ao diâmetro médio D10 (10% das partículas estão abaixo deste diâmetro), D50 (diâmetro mediano, 50% abaixo e 50% acima deste diâmetro) e D90 (90% das partículas estão abaixo deste diâmetro).

Tabela 3.2 - Resultados de granulometria a laser para o cimento.

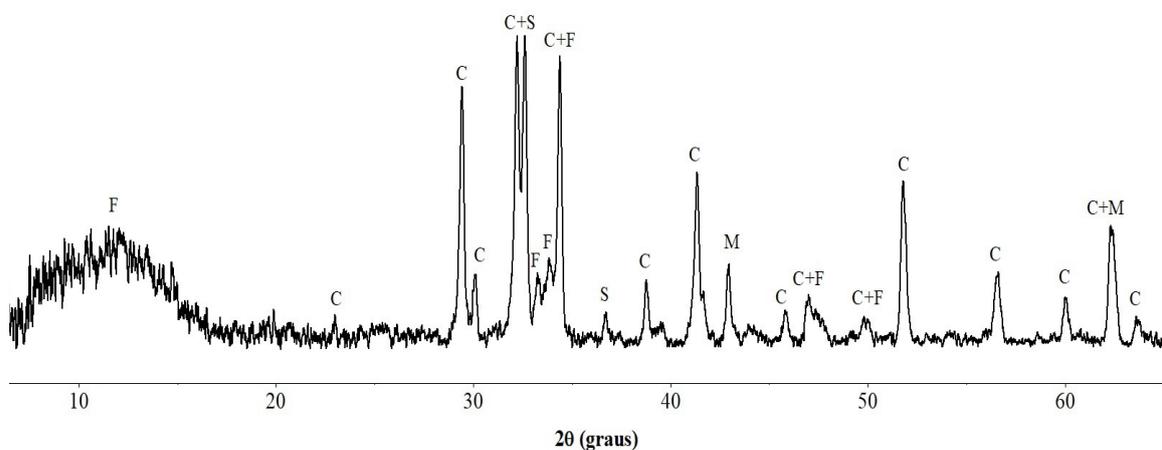
Material	D <sub>10</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>50</sub> ( $\mu\text{m}$ )	D <sub>90</sub> ( $\mu\text{m}$ )	Diâmetro médio ( $\mu\text{m}$ )
Cimento CP I-40	1,82	20,79	38,64	13,80

É interessante salientar que a amostra do cimento CPI-40 apresentou, no mínimo 90% das partículas menores que 45  $\mu\text{m}$  (Tabela 3.2). Sabe-se que diâmetro das partículas do cimento está diretamente associado à sua reatividade, assim partículas com menores diâmetros hidratam-se de forma mais rápida que partículas tipicamente presentes em cimentos mais grossos. Neste sentido, o cimento utilizado atende à especificação da NBR 16697 (ABNT, 2018), que limita o resíduo na peneira 75  $\mu\text{m}$  menor que 12% para o cimento CP I.

Também se realizou análise qualitativa dos espectros de difração de raios X do cimento, com o objetivo de identificar as fases cristalinas anidras do cimento, investigando as eventuais

fases cristalinas e amorfas. Os ensaios foram realizados utilizando-se difratômetro marca Siemens, modelo D5000, no Laboratório de FURNAS.

A amostra de cimento contendo cerca de 40 mg foi pulverizada no porta-amostra do difratômetro. Os padrões de difração foram obtidos num difratômetro de raios-X, fabricante Bruker, modelo *D8 Advanced*, usando uma fonte de  $\text{CuK K}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) produzida a 40 kV e 40 mA, em um ângulo de difração  $2\theta$  na faixa entre  $3^\circ$  e  $70^\circ$ , varredura em modo *fixed-time* com passo de  $0,02^\circ$  e tempo de 1 segundo a cada passo. A identificação das fases cristalinas foi realizada em computador, acoplado ao difratômetro, utilizando-se software *EVA – Diffrac Plus*, versão 5 de 1997, com banco de dados, contendo cerca de 117 mil fichas. Na Figura 3.3, tem-se o difratograma da amostra deste cimento, onde foram identificados, os minerais silicatos de cálcio anidros ( $\text{C}_2\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{S}$ ), ferroaluminato de cálcio anidro ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) e periclásio ( $\text{MgO}$ ), confirmando a composição química do respectivo tipo de cimento.



**Legenda:**

C	Silicato anidro $\text{C}_3\text{S}$ (Alita)	F	Ferroaluminato de cálcio anidro $\text{C}_4\text{AF}$ (Ferrita)
S	Silicato anidro $\text{C}_2\text{S}$ (Belita)	M	Óxido de magnésio $\text{MgO}$ (Periclásio)

Figura 3.3 – Difratograma de raios X da amostra do cimento Portland CP I-40 utilizado na pesquisa.

### 3.1.2. Aditivo Superplastificante (SP)

Optou-se por confeccionar as pastas de cimento com um aditivo superplastificante (SP) classificado como redutor de água tipo 2 (RA2), segundo a NBR 11768-1 (ABNT, 2019), formado por polímeros de éter carboxílico. Optou-se por avaliar variadas marcas destes aditivos, de modo que o aditivo escolhido para realização da pesquisa fosse o que apresentasse menor exsudação na pasta de cimento. Neste caso, o escolhido foi o produzido pela empresa Sika Brasil, com denominação comercial *Viscocrete 6900*.

A utilização deste aditivo foi necessária para atender às condições fixas de consistência das pastas de cimento, para que fosse mantida a trabalhabilidade destas similar à pasta referência, de modo a evitar dificuldades no processo de moldagem dos corpos de prova, que poderiam ocasionar defeitos em sua estrutura e posteriormente problemas nos ensaios no estado endurecido, caso o mesmo não fosse utilizado.

Foram realizadas caracterizações quanto ao teor de sólidos, parâmetro importante, pois determina o percentual de sólidos e, conseqüente tem-se o teor de água da dispersão utilizada para a dosagem das pastas. O aditivo SP com base química de policarboxilato, utilizado para a confecção das pastas, classificado como redutor de água tipo 2 (RA2) segundo a NBR 11768-1 (ABNT, 2019) foi submetido às caracterizações físicas e químicas, conforme NBR 11768-3 (ABNT, 2019). Todos os ensaios de caracterização deste aditivo foram realizados nos Laboratórios de FURNAS, estando os resultados apresentados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Resultados dos ensaios de caracterização do aditivo superplastificante utilizado.

Método de ensaio	Propriedades verificadas	Resultado	Requisitos NBR 11768-1 (ABNT, 2019)
NBR 11768-3 (ABNT, 2019)	Homogeneidade	Homogêneo	Homogêneo
	Cor	Líquido marrom claro uniforme	Deve ser similar à informada pelo fabricante (marrom claro)
	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	1,108	1,11±0,02 g/cm <sup>3</sup>
	Teor de resíduo sólido (%)	46,19	Se $r \geq 20$ (fabricante $\pm 5\%$ de $r$ ) Se $r < 20$ (fabricante $\pm 10\%$ de $r$ )
	pH	4,74	5,5±1,0
	Cloretos solúveis em água (Cl <sup>-</sup> )	Isento	Isento

Pode-se verificar pela Tabela 3.3, que o aditivo atendeu aos requisitos especificados pela NBR 11768-1 (ABNT, 2019). Também se observa que apresenta percentual médio do teor

de sólidos 46,19%, o que resulta no teor de líquido 53,81%. É interessante salientar que esse dado é importante para a realização da dosagem das pastas, pois possibilita quantificar a água presente no aditivo

Aditivos SP à base de policarboxilato são geralmente usados como agentes redutores de água, mas tem se mostrado um bom dispersante para estabilizar nanomateriais, em ambiente alcalino (YANG *et al.*, 2021). Da mesma forma, permitem uma maior duração do efeito fluidificante e podem promover a dispersão eficaz da NS quando associado às partículas de cimento, sendo um tipo de aditivo amplamente utilizado em pesquisas com NS (AGOSTINHO, 2017; ALONSO-DOMINGUEZ *et al.*, 2017; ZABIHI; OZKUL, 2018; LIU *et al.*, 2019; BEHFARNIA *et al.*, 2019, FENG *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2020). Também apresentam elevada massa molecular, exercem a dispersão das partículas de cimento através de repulsão estérica devido ao efeito eletrostático, que se constitui de uma espécie de filme que impede a aproximação das partículas (JOLICOEUR; SIMARD, 1998). Ainda, foi relatado melhoria da compatibilidade de NSF com grupos amina em misturas cimentícias quando utilizou-se superplastificante à base de policarboxilato (GU *et al.*, 2017a).

### 3.1.3. Nanossílica (NS)

A NS utilizada na produção da NSF e também para produção das pastas foi adquirida na empresa *Nouryon Chemicals B.V*, sendo uma dispersão aquosa e alcalina de sílica coloidal com teor de sólidos de 30% de concentração de nanopartículas de SiO<sub>2</sub> em massa. Esta dispersão coloidal tem sido utilizada em variados estudos que adotam NS (MADANI *et al.*, 2012; BUSTOS *et al.*, 2014; PINHEIRO, 2015; KRZYSZTOF *et al.*, 2016; SANTOS, 2016; ANDRADE, 2017; FRANCINETE SILVA JUNIOR, 2017; SIRAJ *et al.*, 2017; MEBERT *et al.*, 2017; MENDES *et al.*, 2017; FRAGA, 2019; OLIVEIRA, 2019; GARCIA *et al.*, 2020; KOOSHAFAR; MADANI, 2020; AGOSTINHO *et al.*, 2021), apresentando-se até o ano de 2019 com denominação comercial Cembinder 30, hoje denominada *Levasil CB 30*.

Segundo o fabricante, a dispersão de sílica é estabilizada com sódio e suas partículas são amorfas e transportam uma carga superficial negativa. As partículas de sílica são nanométricas, com diâmetro médio de partícula na faixa entre 3 e 150 nm, sendo estas

descontínuas, com forma esférica levemente áspera, superfície específica 30-1100 m<sup>2</sup>/g e estão presentes em uma distribuição estreita de tamanho de partícula (NOURYON, 2021).

A aparência física da dispersão é de um líquido translúcido, ligeiramente mais viscoso que a água. Segundo recomendação, é especialmente desenvolvida para uso em concreto, com funções de controlar a estabilidade, a segregação e a perda de água, melhorar a durabilidade, reduzir a penetração de cloretos e promover desenvolvimento rápido da resistência (NOURYON, 2021).

Na Figura 3.4a, tem-se uma representação esquemática desta NS e na Figura 3.4b pode-se observar uma imagem da dispersão coloidal.

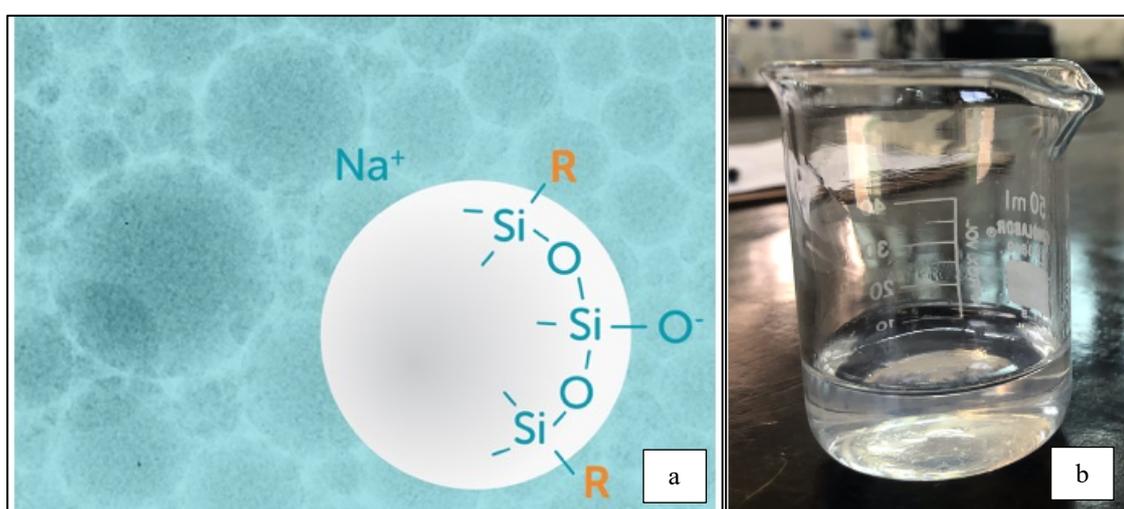


Figura 3.4 - NS utilizada na pesquisa: (a) Representação esquemática, apresentando a superfície hidratada contendo átomos de silício ligados a grupos “R”, correspondentes ao grupo hidroxila OH<sup>-</sup> (NOURYON, 2021); (b) Dispersão da NS com aparência física de líquido translúcido.

As características disponibilizadas pelo fabricante da NS, podem ser observadas na Tabela 3.4 e no Capítulo 4 tem-se a apresentação dos resultados de caracterização desta NS.

Optou-se pela utilização desta NS, em função dos resultados relevantes nos estudos de funcionalização (SOUSA, 2017), pelos resultados verificados nos estudos encontrados na literatura com pastas de cimento (ANDRADE *et al.*, 2018; ERDEM, 2017; MENDES *et al.*, 2017; DURGUN *et al.*, 2018; ZABIHI *et al.*, 2018; FRAGA, 2019; OLIVEIRA, 2019; RÊGO *et al.*, 2019; AGOSTINHO, 2021).

Tabela 3.4 - Características da NS utilizada na pesquisa (NOURYON, 2020 - adaptado)

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

Foram realizados ensaios de caracterização física e química, de modo a se verificar as principais características da nanossílica, conforme apresentado na Figura 3.1. Os resultados das caracterizações poderão ser visualizados na análise dos resultados desta 1ª Etapa, apresentada no Capítulo 4.

### 3.1.4. Reagentes

Os reagentes utilizados para as sínteses de funcionalização da NS estão apresentados na Tabela 3.5, juntamente com as concentrações e respectivos fabricantes e na Figura 3.5 tem-se imagem do produto comercial.

Tabela 3.5 – Concentração dos reagentes utilizados para funcionalização da NS e respectivos fabricantes.

Reagentes	Fabricante	Pureza/Concentração
3-Aminopropiltrióxido de silano	Sigma-Aldrich	99,0%
Álcool Etílico Absoluto PA	Isofar	99,5%
Hidróxido de amônio PA	Cac	28%
Diclorometano PA	Dinâmica	99,9%
Acetona PA-ACS	Synth	100%



Figura 3.5 - Reagentes utilizados para síntese NSF.

É interessante salientar que o 3-aminopropiltrimetoxissilano é um aminosilano, também chamado na literatura de APTES. Conforme verificado na literatura pesquisada sobre a funcionalização de sílica (Capítulo 3), os agentes de acoplamento silano têm sido largamente usados para melhorar as propriedades mecânicas de compósitos, através da funcionalização química das nanocargas. A estrutura deste siloxano utilizado neste trabalho foi escolhida com base em critérios morfológicos e químicos. As principais características físicas deste reagente utilizado estão apresentadas na Tabela 3.6, junto com a estrutura molecular e número de identificação (CAS).

Tabela 3.6 - Nomenclatura, fórmula estrutural, fórmula molecular e informações de identificação (CAS), massa molecular e ponto de ebulição do reagente tetraetoxissilano (TEOS) utilizado nesta pesquisa, conforme dados do fabricante (CHEMICAL BOOK, 2012).

Nomenclatura	Fórmula Estrutural	Fórmula Molecular	CAS	Massa Molecular (g/mol)	Ponto de Ebulição (°C)
3-Aminopropiltriethoxissilano (APTES)		$C_9H_{23}NO_3Si$	919-30-2	221,37	213-216

### 3.2.1ª ETAPA - FUNCIONALIZAÇÃO DA NS COM GRUPOS AMINA

Visando otimizar o processo de funcionalização da NSF, utilizou-se como parâmetro inicial para síntese da NSF, a repetibilidade e reprodutibilidade da pesquisa de Sousa (2017), adotando-se adaptações apresentadas na literatura sobre funcionalização da NS para o

tratamento da dispersão (COLLODETTI, 2013; MONASTERIO *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2017a, 2018). Como o tema não possui padrões consolidados, houve a necessidade de se verificar a eficiência da funcionalização da NS desenvolvida sob o aspecto químico, em um estudo inicial, denominado Estudo Preliminar.

Assim, nessa 1ª Etapa do Programa Experimental, a NS foi submetida à funcionalização química com grupos amina, realizando-se, inicialmente, um estudo dos procedimentos de funcionalização com o objetivo de testar e adaptar as condições laboratoriais existentes para produção de NS em quantidade significativa, como também metodologias de funcionalização para atender ao escalonamento proposto. Este estudo recebeu a denominação “Estudo Preliminar” e visou avaliar o grau de funcionalização da superfície das nanopartículas para definição do Estudo Final, que escolheu uma única metodologia de funcionalização para produção da NSF que foi utilizada na 2ª Etapa desse Programa Experimental. Todos os estudos de funcionalização química da NS foram realizados no Laboratório de Síntese de Materiais Complexos, localizado no Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal de Goiás (UFG).

### **3.2.1. Estudo Preliminar para preparo da dispersão de NSF**

O Estudo Preliminar para síntese da NSF com estrutura aminofuncionalizada foi realizado para verificar qual metodologia de produção de NSF realizada por Sousa (2017) asseguraria a repetibilidade e reprodutibilidade da síntese.

Neste Estudo Preliminar, um grupo de variantes dos procedimentos de funcionalização levando em consideração o procedimento descrito por Sousa (2017) foram testados, de modo a encontrar um mais favorável ao uso em pastas de cimento, com relação à sua aplicabilidade e eficácia. Deste modo, foram considerados sucessos e empecilhos encontrados nesta etapa, junto às informações obtidas gradualmente a respeito do processo, e alterações ao procedimento realizado por Sousa (2017) foram aplicadas, no intuito de torná-lo mais simples e eficaz, além de evitar erros sistemáticos.

Foi utilizado como precursor de SiO<sub>2</sub>, as nanopartículas NS, marca *Nouryon* e como precursor da amina, o reagente 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES), aminossilano que termina em uma amina primária, de pureza 99%, fornecido pela Sigma Aldrich,

freqüentemente utilizado no processo de funcionalização de superfícies com moléculas de alcoxissilano, processo conhecido por silanização, processo frequentemente utilizado para fixação covalente de filmes orgânicos a óxidos metálicos como sílica e titânia. Os outros reagentes utilizados como meio de reação foram apresentados na Tabela 3.5.

As sínteses deste Estudo preliminar foram produzidas com o objetivo de avaliar a influência do meio de reação na variação dos parâmetros do ensaio na eficiência da funcionalização, para os materiais usados e também para a quantidade de silano enxertada na superfície das NSF's produzidas, de modo a otimizar o processo de funcionalização. Na Figura 3.6, pode-se visualizar o fluxograma do Estudo Preliminar, detalhando as duas sínteses de NSF que foram realizadas. Os reagentes, equipamentos e técnicas utilizadas neste Estudo Preliminar, bem como os grupos de procedimentos que foram realizados para avaliar as sínteses de funcionalização propostas estão apresentados no Apêndice A.

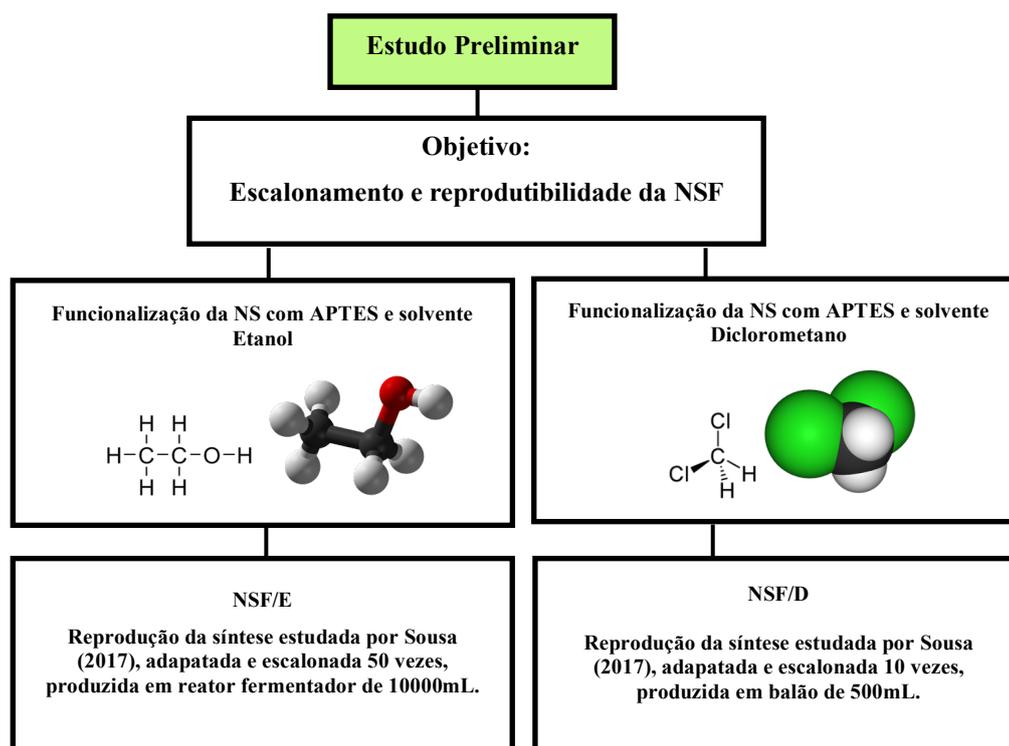


Figura 3.6 - Fluxograma do Estudo Preliminar de Funcionalização realizado na superfície da NS.

As sínteses das NSF's basearam-se no recobrimento da superfície da NS com grupos amina, utilizando-se do procedimento de hidrólise e condensação proposto por Stober *et al.* (1968) e estudado com APTES por Plueddeman (1982), frequentemente adotados em estudos de funcionalização com grupos amina, processo de síntese conhecido como sol-gel, descrito no

Capítulo 2 (SOUSA, 2017; VAZQUEZ *et al.*, 2017, NIU *et al.*, 2018; IDRIS *et al.*, 2019; GU *et al.*, 2020).

Assim, para obtenção das NSF's deste Estudo Preliminar, foram produzidos dois tipos de NSF's:

- NSF/E: NSF alcalina com alto teor de APTES, produzida em reator de 10000mL, utilizando-se sistema reacional monofásico constituído de NS, água, hidróxido de amônio e etanol;
- NSF/D: NSF alcalina com baixo teor de APTES, produzida em balão de 500mL, utilizando-se sistema reacional bifásico constituído de NS, água, hidróxido de amônio e diclorometano.

Os dois métodos de funcionalização da NS adotados buscaram dispersar a NS em água, adicionado em seguida o reagente de funcionalização, deixando a reação ocorrer sob agitação constante.

### 3.2.2. Cálculo da Quantidade de APTES

A quantidade de APTES utilizada na funcionalização das NSF's foi utilizada como uma primeira aproximação para ter um ponto de partida teórico, mesmo quando a silanização de APTES pelo método da hidrólise pode formar multicamadas no substrato.

Para cálculo da quantidade dos reagentes e APTES utilizados na funcionalização da NSF/D e NSF/E, utilizou-se a massa molar da sílica e do APTES, correspondendo a  $60,07 \text{ g mol}^{-1}$  e  $221,37 \text{ g mol}^{-1}$ , respectivamente. O volume do APTES foi calculado a partir de um valor de densidade de  $0,946 \text{ g/mL}$  obtido no catálogo da *Sigma Aldrich*. Assim, reproduziu-se quantidade 50 vezes maior que as utilizadas nos estudos de Sousa (2017) para a síntese com etanol e 10 vezes maior que as quantidades utilizadas para a síntese com diclorometano, respectivamente. É interessante salientar que o volume total para cada síntese NSF/D e NSF/E foi calculado, de modo a produzir quantidade significativa para utilização em estudos de pastas com cimento Portland.

Os parâmetros dos procedimentos de funcionalização do Estudo Preliminar estão apresentados na Tabela 3.7, onde se apresenta as proporções mássica e molar do meio de reação utilizado na silanização de 1 g de NSF.

Tabela 3.7 - Parâmetros de proporcionamento APTES/NS do Estudo Preliminar.

<b>Tipo de Nanossílica</b>	<b>Solvente</b>	<b>Proporção mássica APTES/NS</b>	<b>Proporção molar APTES/NS</b>
NSF/E	Etanol	1:3	1:11,1
NSF/D	Diclorometano	1:0,5	1:1,84

Finalizada a etapa de funcionalização do Estudo Preliminar, verificou-se o pH de cada síntese e uma alíquota de cada dispersão foi retirada, seca à temperatura ambiente e submetida à moagem para caracterização por Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR), análise Termogravimétrica (TG) e Ressonância Magnética Nuclear no estado sólido (RMN) de  $^{13}\text{C}$ . A amostra foi também caracterizada por DLS, Potencial Zeta e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A metodologia de cada técnica supracitada está detalhada na sequência. Dentre as técnicas mencionadas, as análises de FTIR e TG foram as que apresentaram com mais clareza a diferença quantitativa entre as amostras.

Após a análise da caracterização supracitada, verificou-se que, a síntese produzida com o solvente diclorometano (NSFD) atendeu melhor à proposta apresentada nesse programa experimental.

A síntese NSF/E, produzida com etanol, resultou na coagulação das nanopartículas de sílica, não sendo possível manter uma agitação eficiente para manter as partículas dispersas, já que o laboratório não dispunha de outro aparato experimental que possibilitasse garantir a eficiência da agitação da mistura.

A metodologia de funcionalização da NSF/E utilizou quantidade significativa de etanol. É interessante salientar que todo o etanol utilizado no meio reacional deveria ser removido da dispersão ao final do processo, para possível utilização e misturas cimentícias. Destaca-se que esta necessidade de remoção do solvente etanol da síntese, amplia o prazo necessário para produção da dispersão NSF/E, em função da necessidade de lavagem para remoção da solução etanólica.

Entretanto, alguns ajustes foram necessários, principalmente quanto à proporção em massa de APTES na sílica, devido à quantidade residual de reagente APTES que não foi incorporado à NS, concluindo-se uma quantidade excessiva do respectivo reagente. Finalizado o Estudo Preliminar, iniciou-se um Estudo Final, o qual consistiu na produção de NSF para aplicação em pastas de cimento, conforme já apresentado no planejamento experimental (Figura 3.1).

### **3.2.3. Estudo Final para preparo da dispersão de NSF**

Para validar o Estudo Preliminar, foi desenvolvido um Estudo Final, com objetivo de otimizar o processo de produção da NSF com os grupos amina, de modo que este se tornasse mais simples, rápido e adequado para produção em maiores quantidades, possibilitando assim, a produção de volume em maior quantidade, para utilização em pastas de cimento.

Algumas alterações em relação ao Estudo Preliminar foram necessárias, dentre as quais se destacaram: a redução da proporção APTES/NS devido ao APTES que não foi incorporado à NS e polimerizou-se fora da superfície e, o emprego de um agitador mecânico de alto torque para mistura de materiais de viscosidade média (1 a 100 Pa.s), pois o agitador mecânico utilizado apresentava dificuldades em manter a rotação constante nesta condição.

Também se optou pela utilização de hélice do tipo naval para mistura a uma velocidade de rotação do motor de 1000 rpm e homogeneização para obtenção de melhor reação química da síntese. Destaca-se que a opção pelo torque de mistura superior ao utilizado no Estudo Preliminar, teve como objetivo evitar que as nanopartículas de sílica sedimentassem e assim garantir uma mistura adequada da síntese durante as reações químicas e evitar a agregação das nanopartículas. A quantidade de APTES utilizada na funcionalização da NS foi obtida pela otimização dos experimentos de Sousa (2017), após a análise dos resultados de caracterização da NSF/D, apresentada no Estudo Preliminar.

Assim, procedeu-se à produção da NSF, funcionalizando a NS com agente modificador APTES em menor proporção que a utilizada no Estudo Preliminar e utilizando o diclorometano como solvente. Para a preparação da NSF, adotou-se o método de silanização da superfície das nanopartículas por hidrólise/condensação de aminopropiltriétoxissilano em meio básico reagente de funcionalização, já explicado anteriormente. Um sistema reacional

bifásico foi empregado, visando evitar a coagulação da NS e controlar a velocidade de hidrólise/condensação do reagente de funcionalização. Na Figura 3.7, pode-se visualizar uma representação esquemática da reação de funcionalização do Estudo Final.

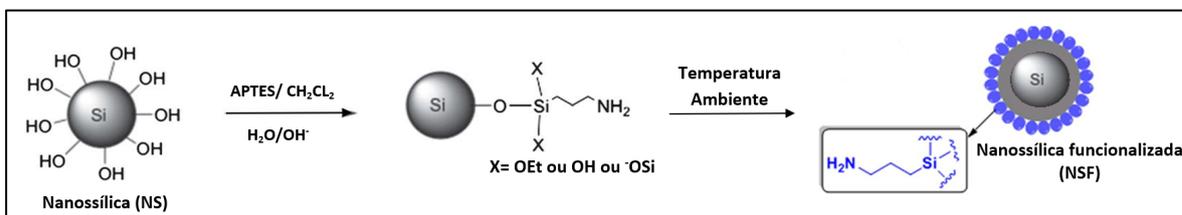


Figura 3.7 - Incorporação do grupo amino utilizando como precursor o 3-aminopropiltriétoxissilano: núcleo de Sílica e APTES (cor azul) incorporado à superfície da Sílica (cor cinza).

A síntese do Estudo Final, foi realizada em um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador de bolas para evitar a perda dos reagentes por evaporação, equipado com misturador tendo ao seu interior a hélice para agitação mecânica. Foram dissolvidos no balão 52,5 mL de APTES em 700 mL de diclorometano e, em seguida, adicionou-se 350 mL de dispersão coloidal de NS coloidal em uma concentração de sílica/ água de concentração 30/100 v/v. Na Tabela 3.8, tem-se os parâmetros utilizados quanto à proporção NS e APTE utilizado para o Estudo Final de funcionalização.

Tabela 3.8 - Parâmetros quanto à proporção APTES/NS do Estudo Final da NSF.

V APTES (mL)	V NS (mL)	Proporção mássica APTES:NS	Proporção molar APTES:NS
52,5	350	1:7,77	1:28,62

A mistura (sistema bifásico) foi mantida sob agitação mecânica constante de 1045 rpm, à temperatura ambiente, durante 48 horas (Figura 3.8a). Em uma segunda etapa, a fase orgânica, mais densa e translúcida foi separada e descartada e à fase aquosa contendo a NSF foi transferida para um béquer, onde foram adicionados 315 ml de água deionizada. A mistura foi transferida para um funil de separação em duas fases: uma fase orgânica mais densa (translúcida) e uma fase aquosa contendo a NSF em dispersão (fase opalescente), que foi separada para um recipiente isolado, sendo esta submetida à análise de pH. O pH da síntese NSF foi medido após a separação das fases, conforme pode ser verificado na Figura 3.9.

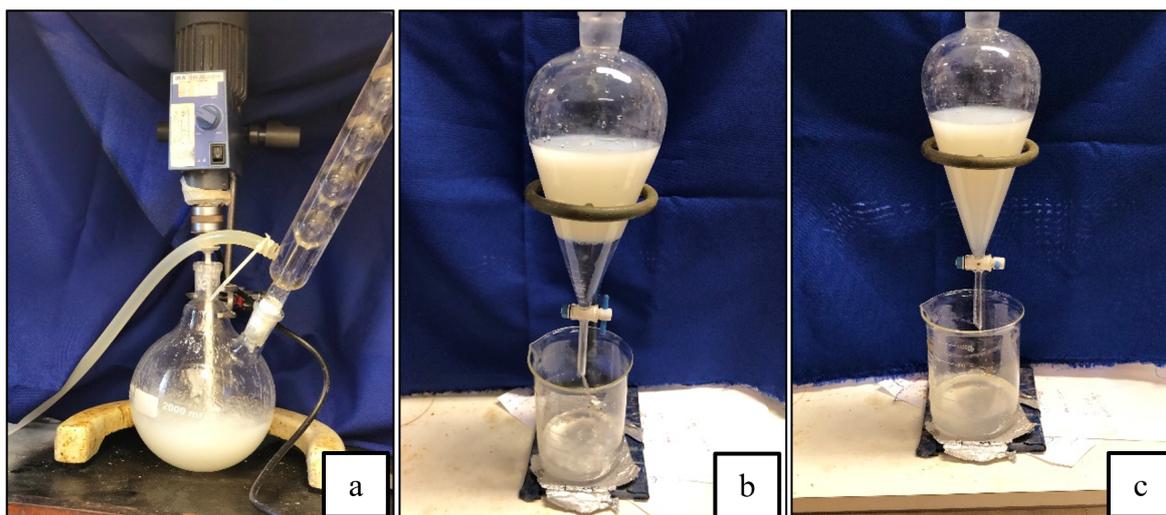


Figura 3.8 - Sistema reacional utilizado na obtenção de NSF: (a) Misturador tipo hélice no interior do balão acoplado ao condensador; (b) Detalhe das fases distintas no funil indicando fase orgânica e fase aquosa; (c) Fase orgânica (translúcida) sendo retirada da mistura.

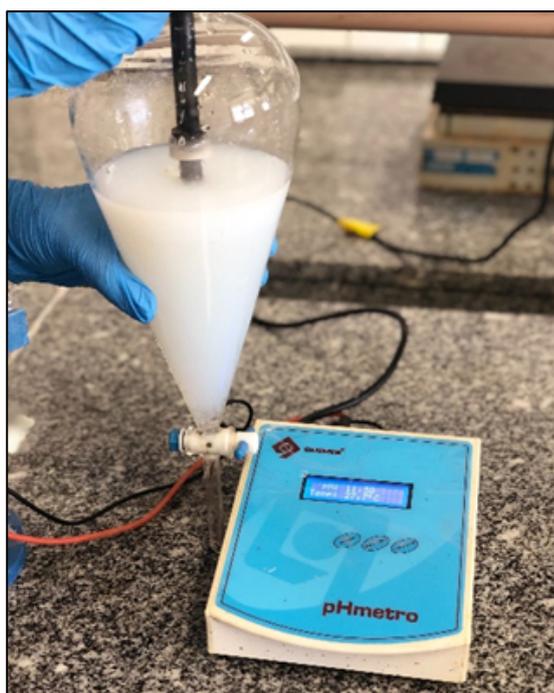


Figura 3.9 - Verificação do pH da dispersão NSF.

A dispersão de NSF permaneceu em uma capela à temperatura ambiente, durante 7 dias, sendo agitada diariamente por um período de 1 hora, para otimizar o processo de evaporação dos resíduos de diclorometano e do etanol, provenientes do meio reacional, já que a otimização proposta não considerava lavagem da síntese final. Após este período a dispersão foi mantida em frasco fechado, recebendo a denominação de NSF. Ao final deste período, a

dispersão foi agitada manualmente por cerca de 1 (uma) hora, durante permaneceu 7 dias consecutivos. Após este período, a dispersão NSF foi mantida em frasco fechado. Não se observou sedimentação de sólidos durante todo o processo. Na Figura 3.10 estão apresentadas amostras de NS e NSF.

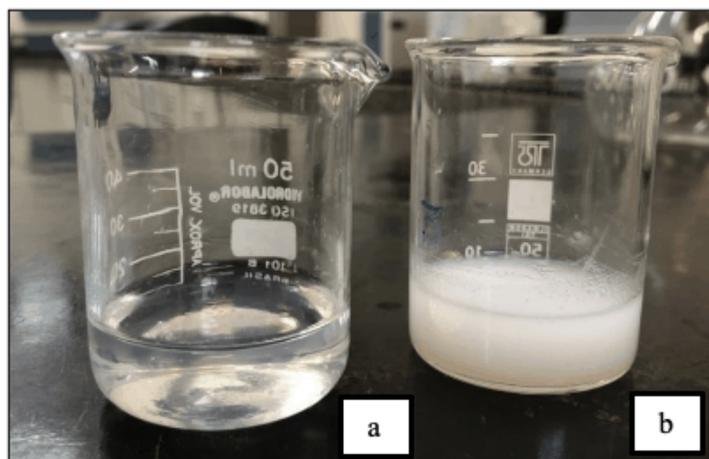


Figura 3.10 - Nanossílicas utilizadas no programa experimental: (a) Nanossílica comercial (NS); (b) Nanossílica Funcionalizada (NSF).

Finalizada a reação, uma alíquota da suspensão de NSF, foi retirada, sendo uma parcela líquida submetida à caracterização para determinação do teor de resíduo sólido de NSF na dispersão coloidal, bem como caracterizações da dispersão quanto à eficiência da funcionalização e a outra parcela foi seca em temperatura ambiente e preparada para ser submetida às técnicas microestruturais, detalhadas na sequência.

#### 3.2.4. Ensaios de caracterização realizados para a NS e NSF

Análises quanto à caracterização da NS e NSF foram fundamentais para o entendimento da influência destas sobre a microestrutura das pastas de cimento. Neste item, são apresentados os métodos de análises microestruturais utilizados para caracterização das nanossílicas NS e NSF, de modo a avaliar o comportamento quanto à estrutura, morfologia e composição. Estas análises foram realizadas nos laboratórios do IQ, na UFG e nos laboratórios de FURNAS.

Para o preparo dos ensaios de Análise Térmica, Difração de raios-X, Espectroscopia na região do infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear, foram necessárias amostras no estado sólido. Assim, a amostra foi seca ao ar em temperatura ambiente durante 7 dias e em seguida moída em um almofariz de ágata (Figura 3.11) até que todo material fosse passante na peneira com abertura de malha 75  $\mu\text{m}$ , sendo posteriormente coletada a amostra para a realização destes ensaios. Na sequência esses ensaios são descritos.

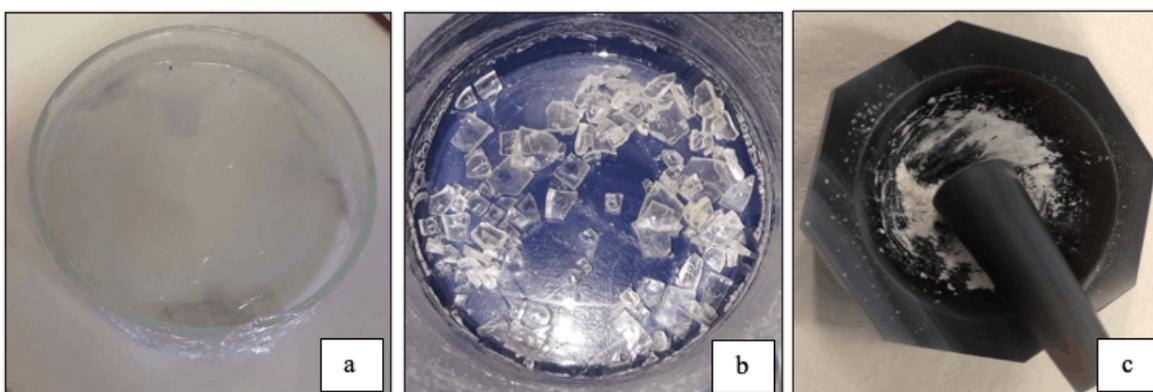


Figura 3.11 - Processo de moagem da NSF para realização do ensaio com amostras sólidas (a) NSF submetida à secagem em temperatura ambiente; (b) NSF após secagem; (c) NSF transformada em pó.

#### 3.2.4.1. Massa específica, medição de pH, perda ao fogo e teor de sólidos

A determinação da massa específica para a NS e NSF, buscou informações sobre a densidade das dispersões coloidais, parâmetro de cálculo para dosagem utilizada na 2ª Etapa do programa experimental. Assim, buscou atender especificações da NBR 11768-1 (ABNT, 2019). Os ensaios foram realizados conforme os ensaios de caracterização propostos pela NBR 11768-3 (ABNT, 2019).

Sabe-se que o número de hidroxilas na superfície da NS é influenciado pela história térmica, o pH ou força iônica da solução durante a reação de sua formação, entre outros fatores (HIEMENZ; RAJAGOPALAN, 1997). Segundo Dantas (2013) e Sousa (2017), o pH das dispersões NS e NSF é um fator essencial que determina a estabilidade das partículas de nanossílica coloidal.

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

A caracterização quanto ao teor de sólidos foi determinada visando-se avaliar qual seria o percentual e sólidos e líquidos das dispersões contendo NS ou NSF, aspecto importante para dosagem das pastas e para verificar a concentração de nanopartículas dispersões. Todos os ensaios de caracterização do aditivo foram realizados nos Laboratórios de FURNAS.

#### 3.2.4.2. Difração de raios X (DRX)

As análises qualitativas dos difratogramas DRX, realizadas em amostras de NS e NSF, permitiram a identificação dos compostos das amostras e assim, avaliar qualitativamente, a reatividade das NS's. Os ensaios foram realizados utilizando-se difratômetro marca *Siemens*, modelo D5000, localizado no Laboratório de FURNAS.

As amostras foram secas, moídas e pulverizadas em porta-amostra do difratômetro, tendo sua superfície regularizada, fazendo-se a calibração para os ângulos de  $3^\circ$  a  $70^\circ$ . As análises serão realizadas sob voltagem 40 kV e amperagem de 40 mA, em sistema  $\theta/2\theta$ , com velocidade de varredura de  $0,05^\circ/\text{seg}$ , de  $2^\circ$  a  $70^\circ 2\theta$ . A fonte de energia utilizada consiste em um filamento de tungstênio (catodo) e o tubo de raios-X apresenta-se em cobre (anodo), cujos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) são:  $K\alpha$   $1,5418 \text{ \AA}$  e  $K\beta$   $1,3922 \text{ \AA}$ . As interpretações foram realizadas em computador, acoplado ao difratômetro, utilizando-se software *EVA – Diffrac Plus*, versão 5 de 1997, com banco de dados, contendo cerca de 117 mil fichas, entre minerais, cimento e material cerâmico.

### 3.2.4.3. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão foi realizada nas dispersões NS e NSF, de modo a avaliar a morfologia, grau de dispersão, agregação e dimensões das partículas de NS. Nesta técnica, um feixe de elétrons interage com a amostra à medida que a atravessa, e a imagem gerada é uma projeção bidimensional da amostra. O equipamento utilizado foi o Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET), Jeol (Thermo scientific), modelo JEM-2100, equipado com EDS, *Thermo scientific*.

Nessa técnica, um feixe de elétrons foi incidido sobre uma amostra ultrafina sofrendo fenômenos de transmissão, espalhamento ou difração ao interagir com a amostra, sendo os elétrons transmitidos coletados em uma tela fluorescente (ou câmera CCD), formando imagens que contêm informações a respeito das variações de densidade eletrônica na amostra analisada (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Para a preparação da amostra, 50  $\mu\text{L}$  da dispersão coloidal de NS ou NSF foram colocadas em balão volumétrico de 5mL, acrescentando-se água deionizada até completar o volume do balão. A dispersão obtida foi homogeneizada por agitação manual e, em seguida, uma parcela desta dispersão foi gotejada sobre tela de cobre contendo um filme de carbono suportado (superfície hidrofóbica).

Após secagem à temperatura ambiente durante 24 horas, as análises foram realizadas. Esta técnica foi realizada no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic) da UFG. Na Figura 3.12, pode-se visualizar o microscópio e detalhamento da amostra utilizada.



Figura 3.12 - (a) Detalhe da amostra para ensaio MET; (b) Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo JEM-2100.

Com os resultados medidas dos diâmetros de amostragem de 200 (duzentas) nanopartículas, a partir das imagens utilizando o programa *ImageJ*, elaborou-se histogramas de polidispersão.

#### 3.2.4.4. Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

Este procedimento de análise foi utilizado para determinar o diâmetro médio hidrodinâmico das nanopartículas de sílica pela técnica *Dynamic Light Scattering (DLS)* e o índice de polidispersão (PDI), que é uma medida adimensional da amplitude da distribuição de tamanho de partícula. Busca-se verificar se há evidência de aumento na dimensão das partículas com a funcionalização, técnica realizada em muitas pesquisas com nanossílica funcionalizada (BERRIOZABAL; MIGUEL, 2010; COLLODETTI *et al.* 2014; GU *et al.* 2016, 2017; SUN *et al.*, 2017; FENG *et al.*, 2020; HUANG *et al.* 2020; LIU *et al.* 2020).

Nessa técnica, o feixe de luz incide no material analisado e espalha-se com diferentes intensidades. Então, o software *Zetasizer* é capaz de realizar uma correlação entre a intensidade de luz espalhada e a quantidade, volume e tamanho das partículas analisadas. O procedimento analítico foi realizado no equipamento *Zetasizer Nano ZS*, da Malvern Instruments (Figura 3.13), após a sua diluição adequada em água ultra-pura MilliQ®, no IQ da UFG.

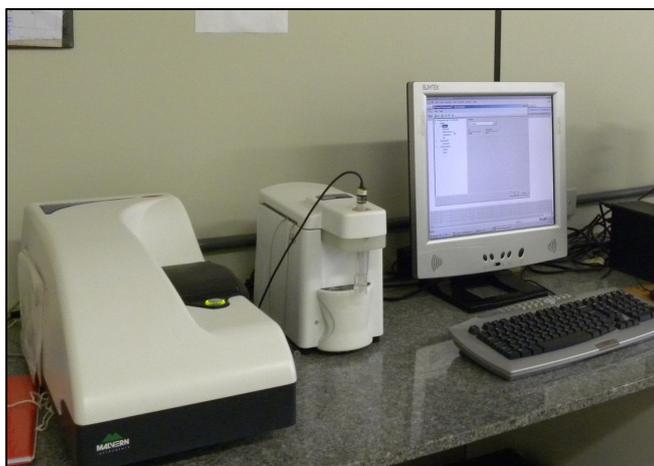


Figura 3.13 - Equipamento Zetasizer Nano ZS para medir nanopartículas NS e NSF.

Para a realização do ensaio, as nanossílicas foram diluídas em água mili-Q (ultrapura) na proporção v:v (nanossílica:água) em seis percentuais de diluição: 0% (dispersão de nanopartículas sem diluição), 1%, 3%, 10%, 30% e 50%. Após a diluição, a amostra foi inserida no equipamento por meio de uma miniampola (Figura 3.14). O fator de diluição foi escolhido de forma com que os resultados apresentassem menor agregação de partículas, verificado pelo índice de polidispersão que é um resultado obtido no ensaio. Para cada amostra foram realizadas três repetições, sendo a miniampola devidamente higienizada com água *mili-Q* ao final de cada uma delas.

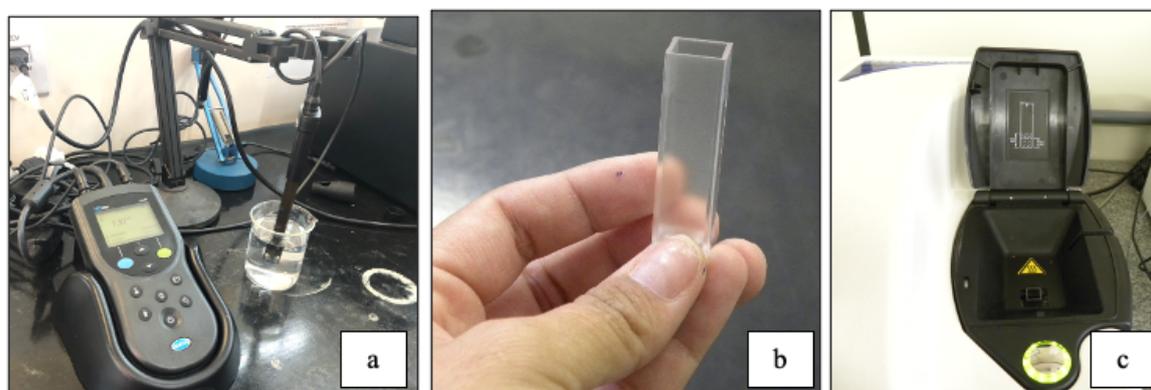


Figura 3.14 - Etapas ensaio DLS: (a) Leitura do pH após a diluição; (b) detalhe do porta amostra; (c) compartimento para inserção do porta amostra.

As amostras foram analisadas em percentuais de diluição diferentes para a NS e NSF, já que havendo a presença de grupos  $\text{NH}_2$  na NSF, um pH muito básico favoreceria a agregação das partículas por interações via ligações de hidrogênio. Assim, os resultados que apresentaram menor agregação para o ensaio foram os percentuais de 3% para a amostra de NS e de 30% para a amostra de NSF.

#### 3.2.4.5. Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas a fim de investigar as características da carga da superfície da NS e da NSF. Ela consegue verificar a repulsão entre as partículas NSF e NS (BERRIOZABAL; MIGUEL 2010; GU *et al.* 2017; HUANG; WANG, 2017). De modo geral, quanto maior o módulo do potencial zeta, maior será a repulsão entre as partículas e mais estável será o fluido, ao passo que para potenciais zeta próximos de zero há uma

tendência natural à aglomeração. Outro aspecto a se considerar é que o potencial zeta é sensível ao pH da dispersão de NS, o que influencia no comportamento reológico.

A análise foi efetuada no equipamento *Zetasizer Nano ZS* da Malvern Instruments, equipado com célula eletroforética capilar e titulador automático, no IQ da UFG. Esta célula contém dois eletrodos, sendo injetada a dispersão onde, em seguida, um campo elétrico é aplicado aos eletrodos e as partículas que apresentam carga líquida direcionam-se ao eletrodo de carga oposta com uma velocidade, que é conhecida como mobilidade eletroforética e está associada ao seu potencial zeta (MALVERN, 2005). Assim, os potenciais zeta das nanopartículas de sílica NS e NSF foram calculados a partir de medidas de mobilidade eletroforética.

Para o ensaio, as amostras foram preparadas, dispersando a dispersão em variados teores de água-pura MilliQ®: 1%, 3%, 10%, 30%, 50% e 100%, sendo o pH das amostras medidos após a diluição. Inicialmente os percentuais de diluição visam verificar o comportamento das partículas quanto à estabilidade coloidal e aglomeração. As amostras foram analisadas nos percentuais de diluição que apresentaram menor agregação de partículas, sendo adotado para o ensaio o percentual de 3% para a amostra de NS e de 30% para a amostra de NSF. O ponto isoelétrico (PIE) foi determinado a partir da curva de potencial zeta *versus* pH e corresponde ao valor de pH para o qual o potencial zeta tem um valor de zero.

#### 3.2.4.6. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG)

Como contribuição ao estudo da morfologia da NSF, realizou-se análise de microscopia eletrônica (FEG), com o intuito de analisar de forma mais precisa a superfície da nanopartícula com imagens a uma resolução significativamente maior em comparação a outros microscópios. O FEG é capaz de produzir imagens de alta resolução com uma ampliação de até 300 mil vezes, quando comparadas à outras técnicas de análise.

Para análise no FEG, amostras secas do pó de NS e NSF foram depositadas sobre porta amostras de latão e recobertas com material condutor (carbono) em uma evaporadora a vácuo JEOL - JEE-420. As imagens foram obtidas com um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) JEOL JSM-7100F (Figura 3.15).



Figura 3.15 - Microscópio Eletrônico de Varredura por emissão de campo modelo JEOL JSM-7100F.

As análises composicionais foram realizadas pela técnica de espectroscopia por dispersão de energia (EDS), com um detector de raios-X *Oxford Instruments X-MaxN* acoplado ao microscópio, no Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI) da UFG.

#### 3.2.4.7. Termogravimetria (TG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas nas amostras de NS e NSF, de modo a obter a variação da perda de massa da amostra em função do aumento da temperatura em uma taxa programada, buscando-se e compará-las com amostra de referência.

Foi utilizado o equipamento do fabricante *Shimadzu*, modelo DTG-60H, localizado na Central de Análises Multiusuários do Instituto de Química da UFG (Figura 3.16). Nesse procedimento, a amostra de aproximadamente 6 a 12 mg, foi colocada sob fluxo de nitrogênio de 50 mL/min e aquecida a uma taxa de 10°C/min, de  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$  até a temperatura de 35°C, permanecendo em uma isoterma de  $(35 \pm 5)^\circ\text{C}$  por uma hora. O procedimento foi realizado com o objetivo de retirar a água livre do poro das pastas. Depois desse período, a

temperatura foi elevada até 800°C, sem existência de steps. A aquisição das informações foi realizada mediante a utilização do software TA DATA 60.



Figura 3.16 - Equipamento utilizado para análises térmicas.

Para o ensaio de DSC, foi adotada a mesma metodologia descrita, alterando-se apenas a temperatura máxima de aquecimento, que se restringiu a 600°C por limitações do equipamento. Nesse procedimento, foi utilizado o equipamento DSC60 *Plus*, de fabricante *Shimadzu* que utiliza a técnica por fluxo de calor.

#### 3.2.4.8. Fluorescência de raios X (FRX)

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX) foi realizado com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes na NS e na NSF. As amostras foram utilizadas sob a forma de pó e a metodologia e adotada para o ensaio foi de FRX do cimento. Inicialmente ao ensaio, foi realizado o ensaio de perda ao fogo na NS e NSF, com base nas diretrizes da NBR NM 18 (ABNT, 2012), conforme a norma a norma ISO 29581-2, no equipamento ARL PERFORM<sup>®</sup>X 4200 W, pertencente ao Laboratório de FURNAS.

### 3.2.4.9. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia na região do Infravermelho é dividida em três partes, infravermelho próximo ( $12.800-4.000\text{ cm}^{-1}$ ), médio ( $4.00-200\text{ cm}^{-1}$ ) e distante ( $200-10\text{ cm}^{-1}$ ). Destas, a região do infravermelho médio é a mais utilizada para aplicações analíticas qualitativas e quantitativas. Na região do infravermelho médio são observadas bandas devido a transições fundamentais, que correspondem às transições entre o nível de energia fundamental ( $\nu = 0$ ) e o primeiro nível excitado ( $\nu = 1$ ).

Visando determinar o tipo de interação entre a NSF e o APTES, foram obtidos os espectros de FTIR estado sólido e líquido, com o objetivo de identificar as ligações químicas e existência de silanóis livres e geminais, fornecendo muitas informações sobre a superfície das NS (MONREDON, 2004; BERGNA, 2006). Os espectros obtidos usando o acessório de refletância total atenuada (ATR/FTIR) são utilizados no estado líquido e fornecem, principalmente, informações sobre a superfície das partículas, e os espectros dos sólidos fornecem informações do material como um todo.

As análises foram realizadas em amostras de sólidas e líquidas no espectrofotômetro Perkin Elmer FT-IR, modelo Spectrum 400, do IQ da UFG (Figura 3.17).



Figura 3.17 - Espectrofotômetro PerkinElmer utilizado nas análises de FTIR.

Para análise das amostras no estado sólido, estas foram dispersas em KBr e prensadas em formato de pastilhas, avaliadas na região de  $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$ , resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ , com 10 varreduras. Para análise das amostras líquidas (dispersões coloidais), foi utilizado acessório de refletância total atenuada (FTIR/ATR), da marca Perkin Elmer, Cristal de ZnSe, ângulo

de incidência 45°, na região de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras. As dispersões aquosas das amostras foram diluídas em água deionizada na proporção de 1:1.

#### 3.2.4.10. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

O emprego desta técnica visou avaliar a estrutura química da nanossílica em escala atômica, de modo a possibilitar a investigação de materiais silicosos, distinguindo o estado estrutural de tetraedros, o qual é função das ligações entre os átomos de silício e oxigênio. Os espectros de RMN foram adquiridos a uma temperatura de 25°C em um espectrômetro Bruker Avance III 500, operando a 11,75 T, pertencente ao Laboratório de RMN do IQ da UFG (Figura 3.18).



Figura 3.18 - Equipamento Bruker Avance III 500 11,75T.

As amostras sólidas para aquisição dos espectros de RMN no estado sólido  $^{13}\text{C}$  e  $^{29}\text{Si}$  foram adquiridas em temperatura ambiente, com uma sonda MAS (rotação de ângulo mágico) de 4 mm, acondicionadas em um rotor de zircônia de 50  $\mu\text{L}$ , estando os parâmetros utilizados para aquisição apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 - Parâmetros de utilizados para aquisição dos espectros de RMN no estado sólido.

Variáveis	<sup>13</sup> C	<sup>29</sup> Si
Freq. Do núcleo (MHz)	125,76	99,35
Tempo entre os pulsos (ms)	108,13	275,25
Largura espectral (ppm)	301,2	599,1
Pontos de dados	8192	32.768
Velocidade de Rotação (kHz)	7	7
Amostra de referência	1:3	1:11,1
Varreduras	7168	2136
Fator exponencial de alargamento de linha (Processamento TopSpin)	100	200

### 3.3.2ª ETAPA – ESTUDO DA NSF EM PASTAS DE CIMENTO

Os métodos adotados para esta 2ª Etapa do programa experimental, buscaram investigar o efeito da substituição do cimento em massa por NSF, nas propriedades do estado fresco e endurecido, com foco em análises microestruturais das pastas de cimento Portland. Baseado nas informações obtidas no Estudo Preliminar, descrito na 1ª Etapa do programa experimental, a proposta desta pesquisa foi trabalhar com duas amostras de nanossílicas, NS e NSF.

Apresenta-se neste item aspectos referentes à produção e avaliação das pastas de cimento produzidas com a NSF. A caracterização das pastas foi fundamental para o entendimento das influências que a NS e a NSF exercem sobre a microestrutura das pastas de cimento. Assim, são apresentadas aqui as variáveis e parâmetros fixos da pesquisa, os demais procedimentos de preparo das misturas, moldagem e cura dos corpos de prova.

#### 3.3.1. Produção das pastas de cimento

Na preparação das pastas de cimento, para moldagem dos corpos de prova (CdP's), foram empregados os materiais descritos no início deste Capítulo 3, utilizando-se teores de nanossílica de 0,3%, 0,9% e 2,7% (em substituição à massa do cimento Portland). Estes teores de substituição foram definidos através da pesquisa bibliográfica realizada utilizando NS como NMCS (COLLODETTI, 2013, GU 78, 2017a; SUN *et al.*, 2017; ESKANDARI-NADDAF; ZIAEI-NIA, 2018).

Para proporcionamento das dosagens das pastas, inicialmente foram estabelecidos os quantitativos de materiais para confecção das pastas de referência, considerando a relação água/aglomerante (a/agl) 0,4. Para as pastas contendo NS ou NSF, manteve-se a mesma relação a/agl, substituindo-se os percentuais 0,3%, 0,9% e 2,7% de cimento por NS ou por NSF.

As quantidades de SP utilizadas foram provenientes de ensaios realizados preliminarmente, adicionando diferentes percentuais de aditivo para cada pasta, realizando-se o ensaio de *mini slump*, de modo a assegurar que as pastas contendo NS ou NSF tivessem espalhamento similar ao da pasta referência, de modo a assegurar que todas as pastas apresentassem os mesmos parâmetros quanto ao adensamento quando moldadas nas formas.

Assim, foram confeccionadas 6 (seis) pastas, considerando 3 teores de substituição sobre a massa de cimento para cada tipo de NS ou NSF. Uma mistura de referência, ou seja, sem substituição dessas nanopartículas também foi produzida, para comparação dos resultados, nomeada pasta de referência. Em todas as misturas foi fixada a relação a/agl 0,40. Todas as pastas foram dosadas e produzidas no Laboratório de FURNAS. O proporcionamento das pastas está apresentado na Tabela 3.10.

Tabela 3.10 - Proporcionamento das pastas de cimento confeccionadas na pesquisa.

Pasta de Cimento	Abreviação	Cimento (g)	Água (g)	NS (g)	NSF (g)	Aditivo SP (%)	Espalhamento (mm)
100% CP I	<b>REF</b>	5000	2000	-	-	0,075	100,33
99,7% CP I+ 0,3%NS	<b>0,3NS</b>	4985	2000	15	-	0,45	108,50
99,1% CP I+ 0,9%NS	<b>0,9NS</b>	4940	2000	45	-	0,45	106,00
97,3% CP I + 2,7% NS	<b>2,7NS</b>	4805	2000	135	-	1,21	109,00
99,7% CP I + 0,3%NSF	<b>0,3NSF</b>	4790	2000	-	15	0,12	112,00
99,1% CP I +0,9%NSF	<b>0,9NSF</b>	4745	2000	-	45	0,15	114,00
97,3% CP I + 2,7% NSF	<b>2,7NSF</b>	4610	2000	-	135	0,78	100,50

Onde:

Valor correspondente ao teor de sólidos das pastas.

NS e NSF= Massa referente ao teor de nanopartículas sólidas.

É importante destacar que, o cálculo da dosagem foi realizado considerando os teores de sólidos das dispersões NS, NSF e SP, de modo a garantir a mesma relação água/aglomerante para todas as pastas. Quanto ao teor de água existente nas dispersões NS, NSF e SP, este foi

utilizado para ajuste da relação água/aglomerante de cada dosagem, sendo descontado da água inicialmente proposta para a dosagem.

### 3.3.1.1. Mistura das pastas de cimento

Segundo Scrivener *et al.* (2016), o objetivo ao misturar uma pasta, argamassa ou concreto é obter um material homogêneo de forma reprodutível. Assim, para o estudo do preparo das pastas que seriam submetidas à moldagem em corpos de prova (CdP's), foram definidos parâmetros de mistura, variando a massa de cimento, a altura da paleta, a velocidade de rotação do misturador, a forma de adição do aditivo superplastificante e o tempo de mistura.

Após várias tentativas quanto à homogeneização da mistura dos materiais, determinou-se que as pastas que seriam submetidas às avaliações quanto ao estado fresco (mini slump, tempo de pega, propriedades reológicas e calorimetria) e que necessitariam de massa inferior à 70 gramas de aglomerante seriam realizadas em misturador mecânico de hélice digital RW20IKA de alta energia (10.000 -30.000rpm), o qual possui recipiente de alumínio para mistura, com hélice acoplada ao misturador mecânico (Figura 3.19).

Tal escolha foi baseada em relatos de Marchuk (2002) e Lothenbach *et al.* (2016), que em misturas cimentícias de pastas contendo em sua composição sílica, o preparo em misturador de alta velocidade torna-se interessante, haja vista que a cinética de hidratação torna-se mais rápida quando a energia de mistura é aumentada (JUILLAND *et al.*, 2012).

Outrossim, definiu-se tais pastas seriam misturadas com hélice tipo caules (Figura 3.19), haja vista que suas aletas (dentes) orientadas a 45° criam um fluxo radial do fluido no interior do becker, promovendo o deslocamento de massa linear e potencializando a quebra da estrutura molecular das nanopartículas, assegurando a eficiência da homogeneização para pequenos volumes de mistura sólido-líquido.



Figura 3.19 - (a) Misturador de bancada alta homogeneização e dispersão; (b) Hélice do dispersor tipo caules, utilizado no preparo da mistura das pastas; (c) Detalhe da geometria da hélice.

Inicialmente, as dispersões aquosas (solução contendo água da mistura, NS ou NSF e SP) foram misturadas manualmente, em seguida o cimento e as dispersões aquosas foram misturados manualmente por um período de 30 segundos, sendo posteriormente submetidos à mistura mecânica a uma agitação de 2530 rpm durante 1 minuto, em seguida a mistura foi parada durante 30 segundos, e com uma espátula foi retirado da lateral e do fundo do recipiente os eventuais materiais que pudessem estar depositados, por fim a pasta foi levada novamente ao misturador mecânico por mais 1 minuto. Logo após a produção das pastas, foram realizados os ensaios no seu estado fresco.

Para a mistura das pastas que seriam submetidas às análises no estado endurecido, foi utilizado um misturador mecânico de massas *Hobart*, modelo N50 (Figura 3.20), que consiste em uma cuba de aço inoxidável com capacidade de 5 dm<sup>3</sup> e em uma pá de metal, que gira em torno de si mesma e também descreve movimento planetário, em torno do eixo da cuba; movimentos estes em sentidos opostos.

O cimento CP I-40 foi colocado no misturador, enquanto a NS, NSF e SP foram pré-misturados junto à água de amassamento, resultando em uma mistura que foi adicionada na sequência ao misturador. A dosagem do SP utilizado nas pastas foi estabelecida por tentativa e erro, até que a abertura das pastas se aproximasse ao diâmetro de espalhamento fixo estabelecido em  $110 \pm 10$  mm no ensaio de consistência através do mini-slump. Esta consistência foi considerada a mais favorável para os processos de mistura e moldagem em experimentos com NS realizados (FRAGA, 2019; OLIVEIRA, 2019).

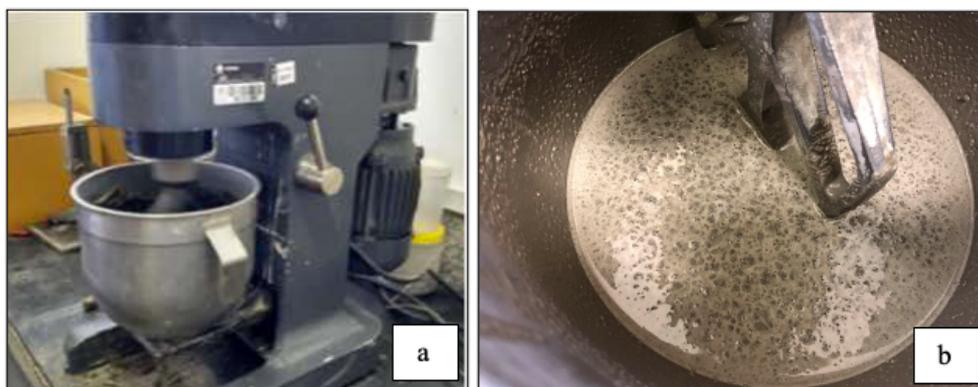


Figura 3.20- (a)Misturador mecânico planetário; (b) Aspecto da mistura com NSF no misturador planetário.

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

- a) Misturou-se a água, aditivo e nanossílica em um béquer. As dispersões foram dispersas na água a cuba, por meio de movimentos circulares realizados com espátula e repetidos 5 vezes, durante 30 segundos;
- b) Adicionou-se todo o cimento na cuba do misturador planetário, ligando-se o misturador em velocidade baixa (125 rpm) durante 30 segundos;
- c) Ligou-se o misturador na velocidade de mistura rápida (450 rpm), permanecendo assim por um minuto;
- d) Desligou-se o misturador durante um minuto, retirando-se o excesso de material aderido à cuba do misturador com o auxílio de uma espátula;
- e) Ao final, o misturador foi ligado em velocidade alta por mais um minuto. O tempo de mistura total foi de 4 minutos.

Para a pasta de referência, a mesma metodologia descrita foi seguida, retirando-se a inserção da NS ou NSF. Durante a mistura, a nanossílica promoveu uma redução da consistência dos traços fabricados, resultando na diminuição da trabalhabilidade com o incremento das adições. Na Figura 3.21, tem-se o aspecto das misturas no misturador mecânico, ao final do tempo de mistura total.

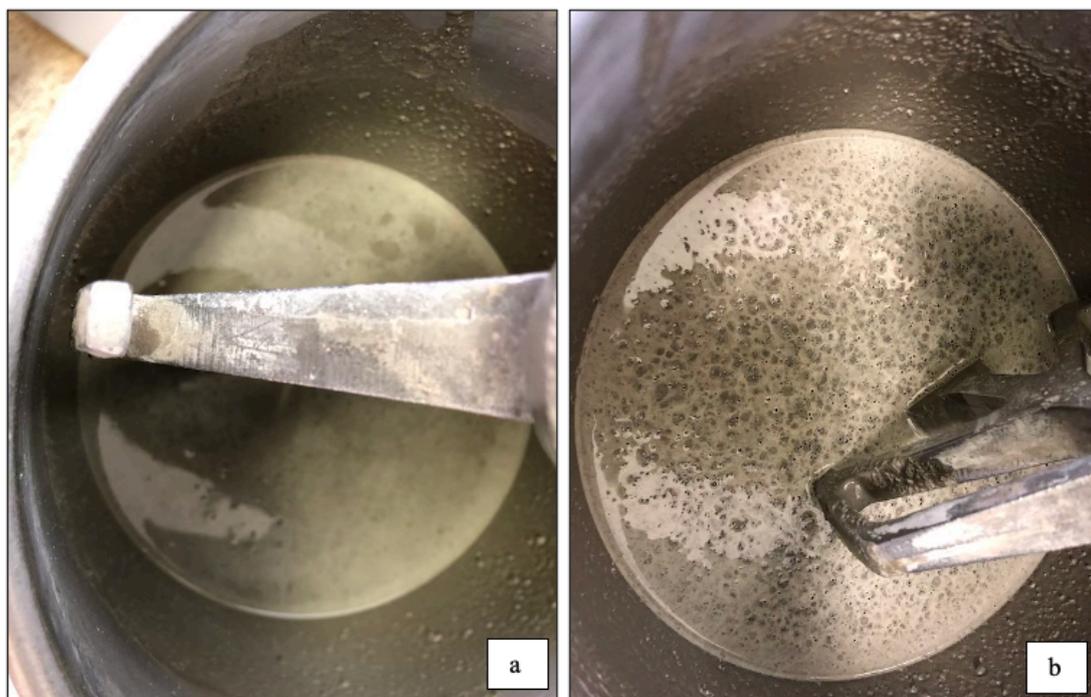


Figura 3.21- Aspecto da mistura dos materiais no misturador mecânico: (a) Pasta produzida com NS; (b) Pasta produzida com NSF.

Durante a mistura das pastas contendo NS, observou-se uma redução da consistência, resultando na diminuição da trabalhabilidade com o incremento da NS. Esse fato provavelmente deu-se em função partículas em escala nanométrica, fortemente ligadas. Apesar disso, a mistura apresentou-se coesa e homogênea, reduzindo assim, a quantidade de ar incorporado, em contrapartida ao aumento da demanda de aditivo.

Para todos os teores de substituição das pastas contendo NSF, foi observado sob o aspecto visual, que as misturas apresentavam-se com retenção de bolhas de ar durante o processo de mistura, estas estruturas ficaram evidentes nas imagens da mistura cimentícia contendo NSF (Figura 3.22), resultando em aumento da trabalhabilidade com o incremento da NSF, necessitando de menor quantidade de aditivo para manter a consistência, quando comparadas às pastas de referência e contendo NS. No entanto, as pastas contendo NS não apresentaram bolhas de ar visíveis.

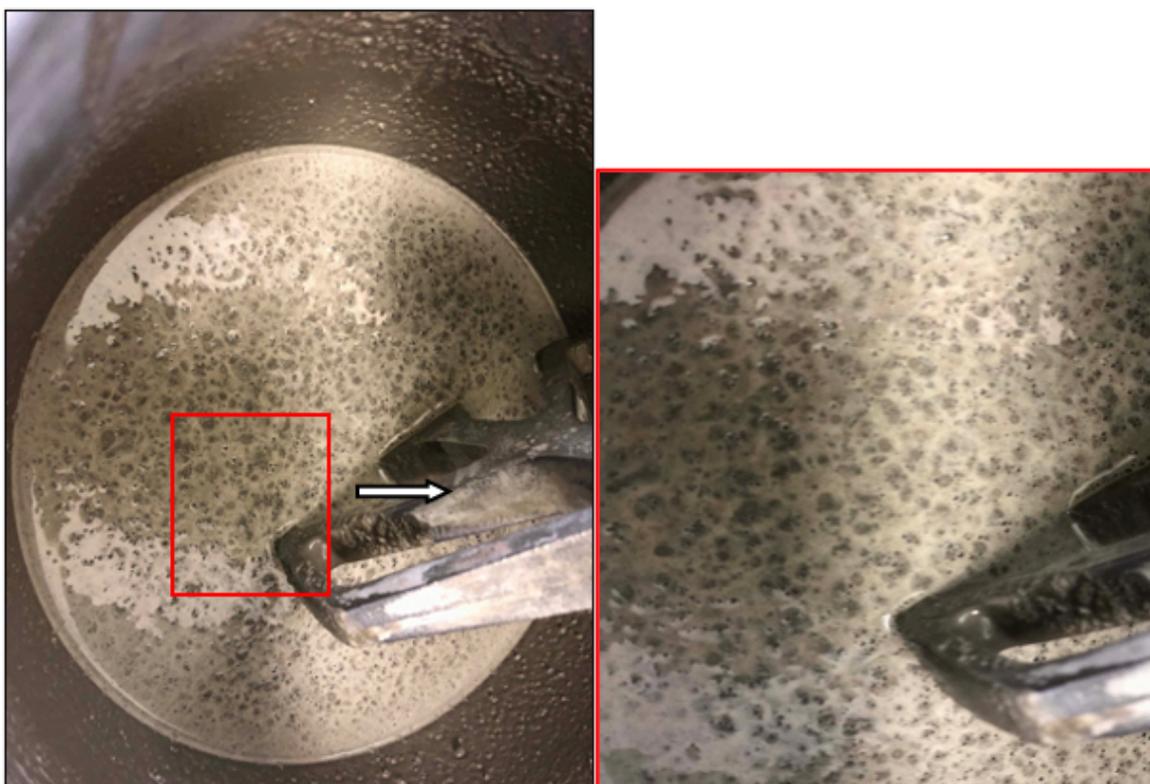


Figura 3.22- Bolhas de ar verificadas em todas as pastas contendo NSF.

### 3.3.1.2. Moldagem dos corpos de prova

Para avaliação das pastas no estado endurecido, imediatamente após o preparo da mistura, foram moldados 16 (dezesesseis) CdP's cilíndricos com dimensões 50 mm de diâmetro e 100 mm de altura para cada pasta, dimensões estas padronizadas pela NBR 7215 (ABNT, 2019).

Também foram produzidos 4 CdP's cilíndricos com dimensões 20 mm de diâmetro e 50 mm de altura, moldados em moldes de nylon, especificamente produzidos para realização de

avaliação microestrutural de pastas que não poderiam ter sido submetidas à deformação, neste caso específico, para as análises quanto à porosimetria por intrusão de mercúrio. A dimensão menor foi adotada, de modo a ajustar a quantidade de NSF produzida no programa experimental, tendo em vista a necessidade de amostra pequena para o ensaio de porosimetria e as limitações do processo de reprodutibilidade da dispersão NSF em laboratório para maior obtenção de maior quantidade de NSF. Na Figura 3.23, tem-se imagem dos respectivos moldes.

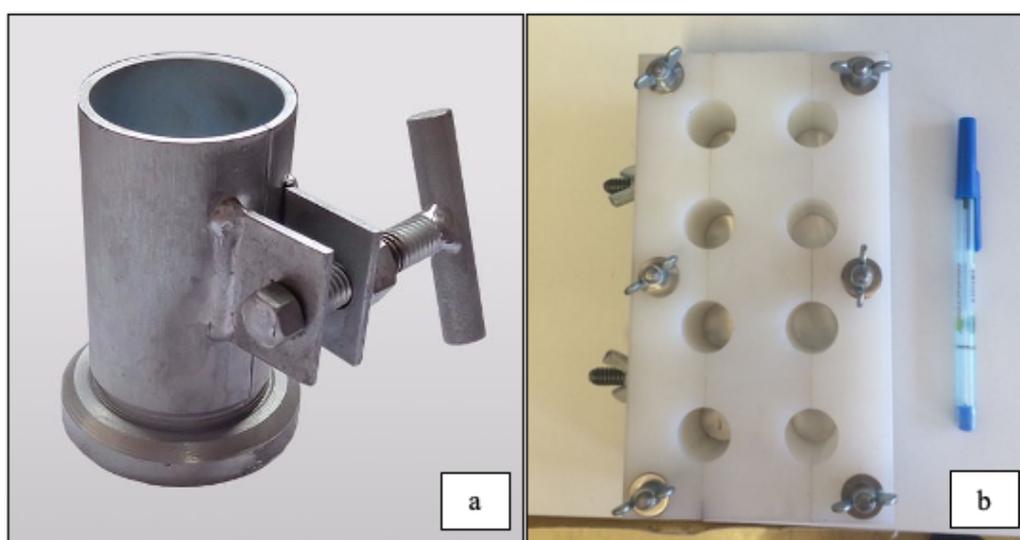


Figura 3.23- Modelo dos CdP's utilizados para as pastas no estado endurecido: (a) Molde cilíndrico 50mmx100mm; (b) Molde cilíndrico 20mmx50mm.

### 3.3.1.3.Procedimentos após moldagem das pastas em corpos de prova

Os CdP's foram acondicionados em laboratório até o período previsto para desmoldagem, o qual ocorreu 24 horas após sua moldagem. Imediatamente após essa etapa, eles foram estocados submersos em tanque de cura contendo água saturada com cal, com o intuito de evitar a perda dos íons de cálcio do cimento para o meio, protegidos de contaminações e da incidência de raios solares, com temperatura controlada, conforme preconiza a NBR 9479 (ABNT, 2006), onde permaneceram até a idade dos ensaios (Figura 3.24).



Figura 3.24- Aspecto dos CdP's no tanque de cura: (a) CdP's 20 x50 mm; (b) CdP's 50 x100mm.

Foi observado que os CdP's produzidos com NSF acabavam apresentando trincas ou quebras nas bordas, no momento da desmoldagem. Observou-se, ainda, que as pastas contendo teores de substituição de 0,9% e 2,7% apresentavam-se com aspecto de mistura no estado fresco, ainda que 24 horas após a moldagem, sugerindo provavelmente que o enrijecimento da pasta (característica do fim da pega) não havia ocorrido. Assim, apresentando-se com o mesmo aspecto da pasta ainda no estado fresco. Todos os CdP's foram mantidos nesse tanque saturado com cal até a data dos ensaios mecânicos.

Os ensaios mecânicos relacionados à resistência à compressão foram realizados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, seguindo a metodologia de ensaio proposta na NBR 7215 (ABNT, 2019).

Realizado o ensaio de resistência à compressão das pastas, houve a necessidade de coletar fragmentos das amostras dos CdP's rompidos, para posterior utilização nos ensaios que avaliavam as propriedades microestruturais com amostras homogêneas na forma de pó. Para isto, o processo de hidratação dessas amostras foi paralisado, conforme metodologia descrita por Scrivener *et al.* (2016), apresentada na Figura 3.25, na seguinte sequência de atividades:

- a) Amostras fragmentadas da região central dos CdP's que haviam sido submetidos à compressão foram retiradas (Figura 3.25a);
- b) As amostras fragmentas foram submetidas à imersão em álcool isopropanol por 24 horas, visando paralisação da hidratação (Figura 3.25b);
- c) Retirada dos fragmentos do álcool e secagem em estufa a 60°C durante 24 horas, visando evaporação do álcool (Figura 3.25c);

- d) Acondicionamento da amostra em sacos plásticos com sílica gel e cal sodada, de modo a evitar a reidratação e carbonatação do material cimentício, sendo mantidas em um dissecador com sílica gel até a realização dos ensaios.

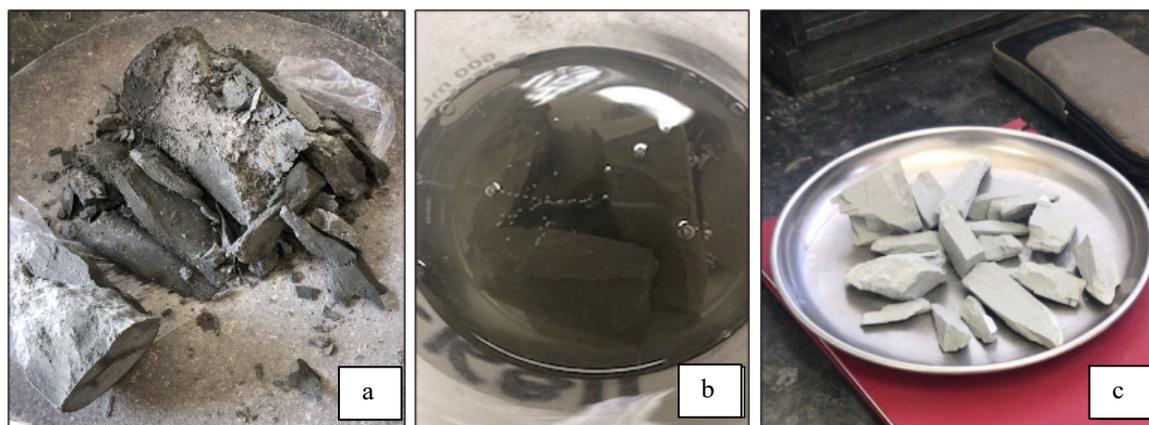


Figura 3.25- Paralisação da hidratação das amostras submetidas às análises microestruturais: (a) Fragmentos retirados do interior de CDP's submetidos à compressão imersos em álcool isopropanol; (b) Representação esquemática do molde utilizado para as análises quanto à porosimetria por intrusão de mercúrio.

Na preparação das amostras para as análises microestruturais TG/DTG, DRX e FTIR, as amostras fragmentadas foram com o auxílio de um almofariz de ágata, sendo posteriormente, submetidas à moagem no moinho orbital de bolas durante 5 minutos (Figura 3.26), submetendo-se o pó ao peneiramento em peneira de malha de 0,075 mm, coletando-se amostra deste pó para a realização destes ensaios. Estas amostras também foram acondicionadas em sacos plásticos com sílica gel e cal sodada.

Esses fragmentos das pastas foram submetidos à trituração em moinho pulverizador orbital de bolas, modelo *Tecnal* TE 360, destinado à fragmentação de produtos com alta dureza (Figura 3.26). Optou-se pela utilização deste moinho, tendo em vista a dureza verificada nas pastas produzidas com NSF, após 4 dias e dificuldade de trituração das mesmas com almofariz e ágata. Assim, as amostras foram moídas, resultando em pó, necessário para os ensaios de DRX, TG/DTG e FTIR.



Figura 3.26- Preparo da amostra das pastas em forma de pó: (a) Moinho de disco e câmara em cerâmica com movimento orbital utilizado na trituração das pastas; (b) Amostra previamente triturada; (c) Pastas dentro a câmara do moinho; (d) Pastas pulverizadas após tempo de 5 minutos; Retirada das pastas pulverizadas do moinho de disco.

Para o preparo das amostras para o ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio, estas foram preparadas utilizando-se os corpos de prova 20 mm x 50mm, sendo estes submetidos à divisão, utilizando-se uma serra sob refrigeração de água, retirando-se 10mm do topo. Em seguida, um terço médio de um prisma da região central do CdP, com diâmetro 16 mm e altura de 17 mm.

### 3.3.2. Ensaio das pastas de cimento no estado fresco

Primeiramente, foram realizados ensaios para verificar o efeito da NSF nas pastas de cimento no estado fresco. Após isto, foram avaliadas as pastas quanto à cinética de hidratação durante 7 dias. Todos os ensaios no estado fresco foram realizados em sala climatizada a  $23 \pm 2^\circ \text{C}$ , logo após a finalização da mistura das pastas.

### 3.3.2.1. Ensaio de *Mini-Slump*

O ensaio de mini slump foi elaborado por Kantro (1980), que permite a comparação da consistência das pastas no estado fresco, avaliando-se assim, a trabalhabilidade das pastas. Pesquisas com nanossílica (BERRA *et al.*, 2015; HABIB *et al.*, 2016; FRAGA, 2019; RECHES, 2018) vem amplamente utilizando este ensaio para a determinação da consistência das pastas de cimento (GAO; FOURIE, 2015).

Este ensaio é do tipo monoponto e está relacionado a uma única taxa de cisalhamento que permite uma mensuração indireta da tensão de escoamento. Para realização do ensaio utiliza-se um pequeno cone centralizado sobre uma placa de vidro, conforme apresentado na Figura 3.27.

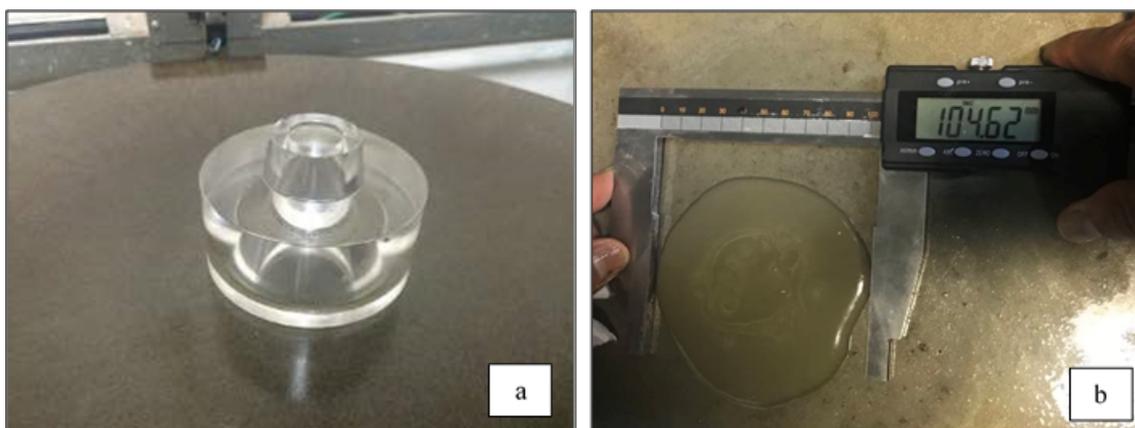


Figura 3.27 - (a) Molde tronco cônico de acrílico para ensaio do mini abatimento conforme Kantro (1980); (b) Leitura do mini abatimento nas pastas.

Inicialmente fez-se uma preparação da base de vidro, a qual deve estar completamente limpa e nivelada. A base e o mini slump devem ser lubrificados, o mini slump é preenchido com pasta, aplica-se 10 leves toques no topo do cone e nivela-se seu topo retirando o excesso de pasta. O mini slump é retirado e espera-se 1 minuto, até que o espalhamento da pasta se estabilize. Sendo medido então, com um paquímetro dois diâmetros perpendiculares (Figura 3.27b) e, por fim calcula-se a média. O ensaio foi repetido 3 vezes para cada pasta, com intervalo entre as repetições máximo de 1min, e, em seguida tirado uma média das medidas dessas pastas, para que se tivesse uma repetitividade dos resultados.

O ensaio foi iniciado após 15 minutos do contato do cimento com a água, no caso da pasta referência, ou solução, no caso daquelas pastas com nanossílica NS ou NSF, visando igualar o tempo de medida de todas as misturas, e também por ter sido o tempo de início utilizado nos ensaios quanto à propriedades reológicas e referentes à calorimetria das pastas. Como resultado do ensaio, tem-se o teor de aditivo superplastificante das pastas, variável dependente desta pesquisa.

### 3.3.2.2. Ensaio de tempo de pega

Buscou-se com o ensaio de determinação dos tempos de pega das pastas, um indicativo sobre a tensão de escoamento do material, uma vez que a penetração da agulha somente deixa de ocorrer quando a força de penetração da agulha torna-se menor que a tensão de escoamento da pasta. Assim, buscou-se ampliar comparativo com outras técnicas para relacionar a consolidação com a reação química (calorimetria isotérmica) e com a consolidação física da pasta (reometria oscilatória).

Assim, avaliou-se o comportamento das pastas no estado fresco, sobretudo a transição líquido-sólido da pasta ao longo do tempo, pelo ensaio de tempo de pega, em que a partir da penetração de uma agulha na pasta em intervalos regulares é possível avaliar o seu tempo de pega de acordo com a NBR 16607 (ABNT, 2017). Neste ensaio, a pasta foi colocada em um recipiente com formato de tronco de cone. O ensaio foi realizado em um equipamento manual, no laboratório de FURNAS.

### 3.3.2.3. Ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional

No ensaio de fluxo, foi imposta uma tensão de cisalhamento crescente, até um valor máximo, e depois o valor decresce até zero novamente, e foram realizadas medidas regulares da deformação aplicada, ou é aplicada uma deformação e medida a tensão correspondente. Os valores de tensão de escoamento e viscosidade plástica são obtidos indiretamente, por meio de relações teóricas, como a equação de Herschel-Burkley (BARNES *et al.*, 2000).

Neste sentido, optou-se pela realização de ensaios de varredura de deformação (tensão de escoamento), de modo a associar os dados reológicos à evolução de hidratação e interação das partículas das pastas. Cerca de 2 mL de suspensão foi adicionada no equipamento e comprimida entre duas placas paralelas com uma distância (gap) de 1 mm. A temperatura foi mantida constante em 23°C durante todo o ensaio. Para evitar o escorregamento da amostra durante os testes, utilizou-se uma lixa não absorvente, n°4, fixada tanto na placa inferior quanto na geometria. Os ensaios foram realizados em Furnas com a utilização de reômetro rotacional modelo AR G2, fabricado pela TA Instruments, e acoplado a um computador para aquisição de dados, como mostra a Figura 3.28 e com os parâmetros listados na Tabela 3.11.

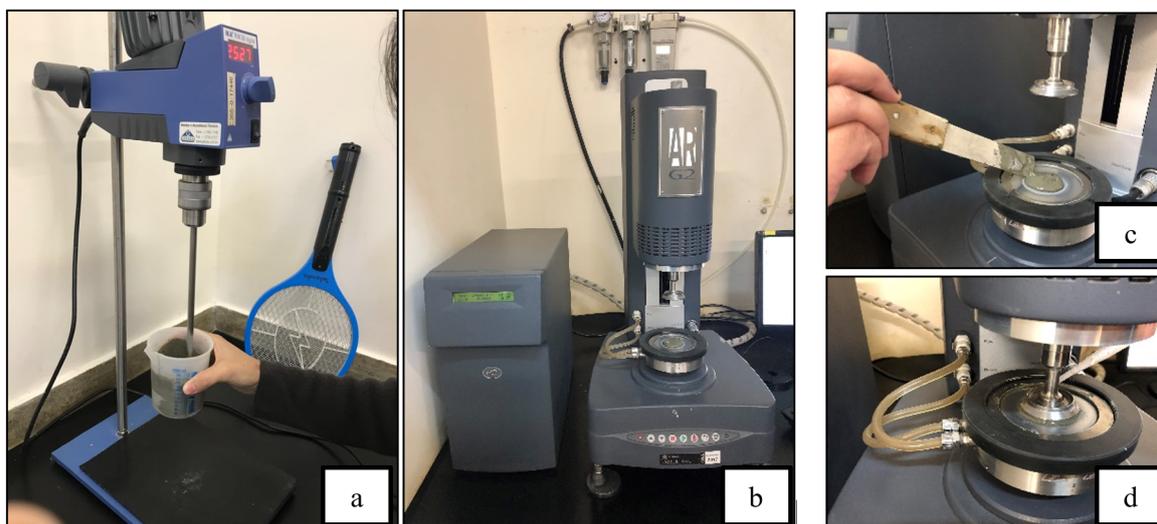


Figura 3.28 - Ensaio de caracterização reológica da pasta: (a) Mistura das pastas em misturador mecânico de alta rotação IKA RW 20 digital; (b) Reômetro rotacional AR G2; (c) Colocação de amostra no reômetro; (d) Placas paralelas ocasionando o esmagamento da amostra a uma distância de 1 mm.

Tabela 3.11 - Parâmetros de análise do reômetro de pastas utilizado nos ensaios.

Propriedade	Parâmetro utilizado
Torque (Hz)	0,1 $\mu\text{N.m}$ a 200 mN.m
Frequência	0,12 $\mu\text{Hz}$ a 100 Hz
Velocidade angular ( Rad.s <sup>-1</sup> )	10 <sup>-8</sup> a 300 Rad.s <sup>-1</sup>
Deformação mínima	0,00006
Força normal (N)	0,005 a 50

A geometria do equipamento, utilizada neste ensaio, é composta por duas placas paralelas, uma inferior com um adesivo texturizado para dar aderência à amostra inserida e uma placa

superior com 40 mm de diâmetro, que apresenta ranhuras para manter a aderência. Este reômetro possui uma célula de carga na placa inferior (estacionária) que possibilita medidas de esforço normal durante todo o ensaio.

Para controle dos parâmetros de ensaio e aquisição de dados, utilizou-se o programa computacional *Rheology Advantage Instrument Control AR*. Por meio deste, foi possível inserir os parâmetros de ensaio desejados, como a temperatura, a distância entre as placas (gap), a força normal na superfície de contato placa/amostra, a intensidade da taxa de cisalhamento aplicada, o tempo de incremento da taxa de cisalhamento (aceleração) e desaceleração, a quantidade e intervalo de realização de leituras e a duração total do ensaio.

Os ensaios realizados foram de tipo fluxo rotacional utilizando-se placas paralelas, o qual consistiu na execução de três ciclos onde a pasta sofre solicitação de fluxo contínuo. Cada ciclo é composto de duas rampas, sendo a primeira de aceleração da taxa de cisalhamento de zero a  $400 \text{ s}^{-1}$  e a segunda de desaceleração de  $400 \text{ s}^{-1}$  voltando a zero. Cada rampa teve duração de 60 segundos com captação de 30 pontos (sendo um ponto a cada dois segundos). Cada ciclo teve duração de dois minutos e cada ensaio teve duração total de seis minutos perfazendo três ciclos. Um esquema da execução deste ensaio de fluxo está apresentado na Figura 3.29.

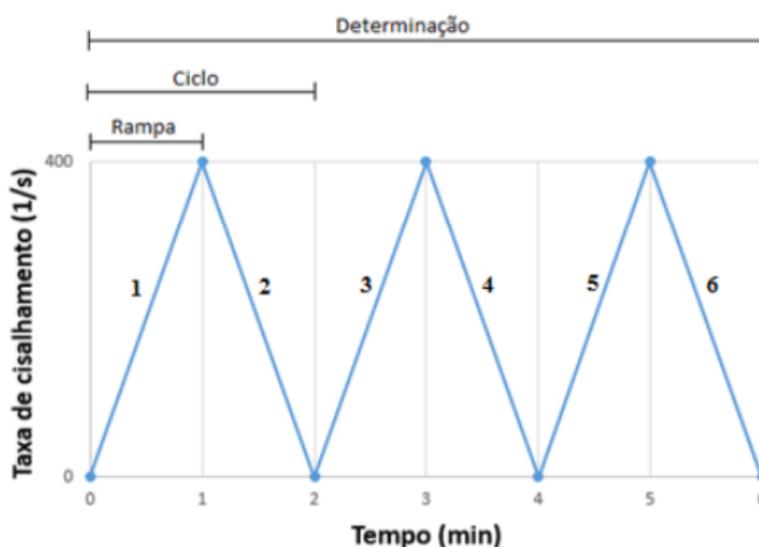


Figura 3.29 – Procedimento adotado para varredura da taxa de cisalhamento do ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional das pastas estudadas (COUTO, 2016).

Como foram variadas as condições de cisalhamento durante este fluxo, o que o torna um ensaio multiponto, os parâmetros reológicos fundamentais (tensão de escoamento e viscosidade) puderam ser determinados. Segundo Couto (2016) e Agostinho (2017), este procedimento com três ciclos é necessário por apresentar maior confiabilidade dos resultados. O primeiro ciclo costuma apresentar valores não representativos, pois ainda está havendo uma homogeneização após a colocação da amostra no equipamento. O segundo ciclo, com a amostra homogeneizada, apresenta valores mais precisos para as características reológicas. O terceiro foi realizado para confirmar as características reológicas da amostra determinadas no segundo ciclo.

Dos resultados das seis rampas foram analisadas somente as quatro últimas, haja vista que nas duas primeiras rampas a mistura ainda sendo homogeneizada, apresentando aderência às placas paralelas, e em alguns casos, dependendo da viscosidade da pasta, elas apresentavam comportamento irregular nessas duas primeiras rampas. Já no segundo ciclo, a amostra se mostrava mais homogênea, sendo possível a coleta de dados representativos dos parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade aparente).

Para cada pasta foram feitas duas amostras para serem analisadas, e com isso verificada a repetitividade dos resultados. Na Figura 3.30, é mostrado um gráfico típico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento gerado com os dados fornecidos pelo software utilizado no ensaio. Nele estão representados os valores utilizados para determinação da viscosidade e da tensão de escoamento.

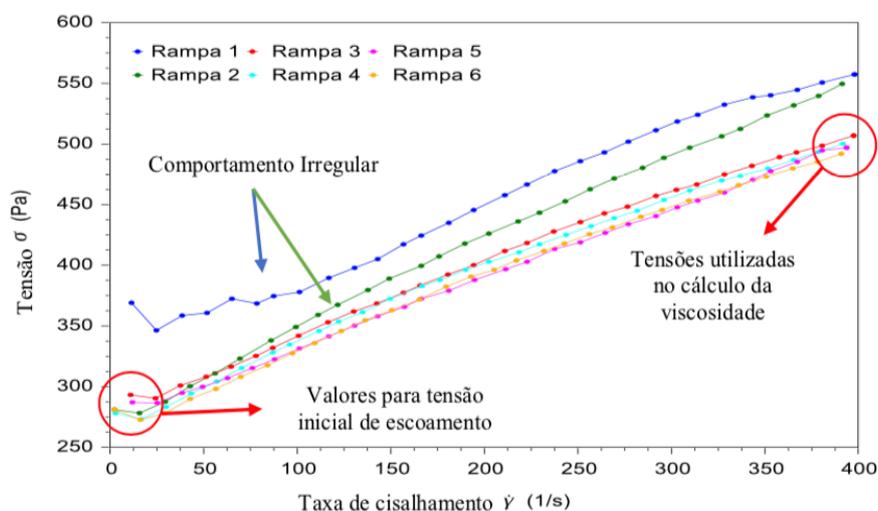


Figura 3.30 - Representação dos resultados do ensaio de fluxo, das rampas a serem descartadas e dos valores escolhidos para análise da tensão inicial de escoamento e viscosidade das misturas (AGOSTINHO, 2017).

Como foram obtidos 30 pontos por rampa, foi preciso definir quais deles seriam utilizados na determinação da viscosidade e da tensão de escoamento. Assim, a viscosidade foi definida pelas maiores taxas de cisalhamento, pois estas apresentam uma tendência à estabilidade, mostrando que não depende mais do aumento da taxa, conforme procedimento adotado por Agostinho (2017).

Segundo Agostinho (2017), em um ensaio de fluxo, é possível observar pelas curvas de viscosidade por taxa de cisalhamento que a viscosidade tende a se estabilizar, quando em altas taxas, como mostra a Figura 3.31. O modelo de *Herschel-Bulkley* e *Bingham*, assim como os demais citados na Figura 3.30, é um modelo que considera a viscosidade como uma variável independente da taxa de cisalhamento. Entretanto essa independência somente é observada na incidência de altas taxas. Assim, considerou-se para o presente trabalho, os valores de viscosidade obtidos pelas tabelas de dados nos valores máximos de taxas de cisalhamento e calculadas as médias das quatro curvas de fluxo como mostrado na Figura 3.30.

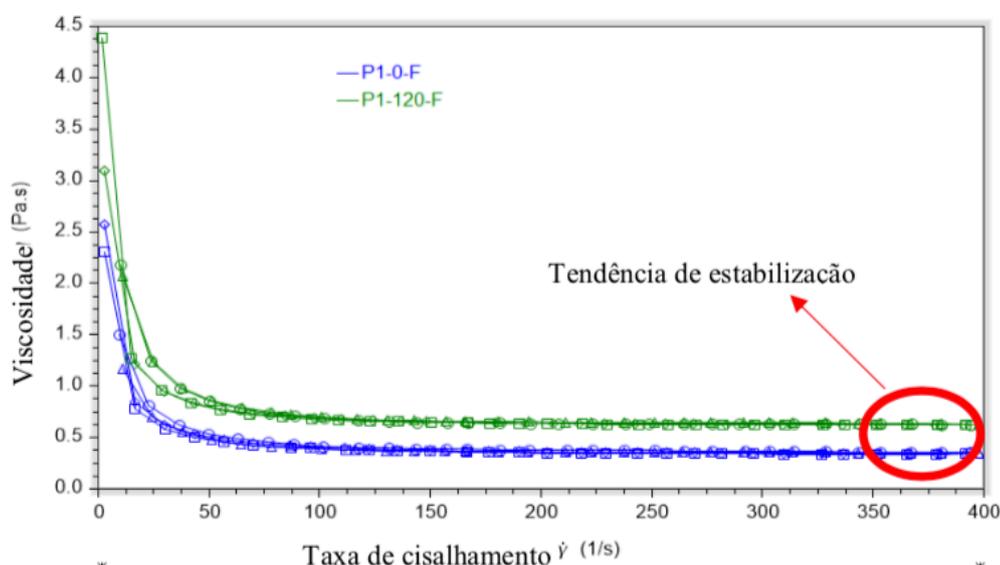


Figura 3.31 - Gráfico de viscosidade x taxa de cisalhamento mostrando a tendência de estabilização da viscosidade a altas taxas (AGOSTINHO, 2017).

À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade tende para um valor constante. Estes valores, um para cada rampa, foram retirados de uma tabela fornecida pelo software do equipamento para cada determinação e, em seguida, realizada média entre eles. Ou seja, a cada determinação se obtinha quatro valores de viscosidade: dois das rampas de ida e dois das rampas de volta. Para a tensão de escoamento, os valores utilizados foram os referentes

às menores taxas de cisalhamento, concordando com a definição física de ser a menor tensão para que o material entre em fluxo. Utilizou-se a ferramenta do software para analisar o melhor modelo para as duas últimas rampas obtidas a partir do valor de  $R^2$ . Quanto mais próximo da unidade for o valor de  $R^2$ , maior a compatibilidade do modelo com os dados experimentais. Esse teste foi realizado em todas as amostras e observou-se que o modelo de Herschel-Bulkley obteve maior adaptação aos resultados experimentais.

O modelo em que se obteve o primeiro maior valor de  $R^2$  foi o de Herschel- Bulkley, sendo este o modelo utilizado para a análise dos resultados do ensaio de fluxo. Para obter os valores de tensão de escoamento foi utilizado o próprio software do reometro, onde era selecionada as duas últimas rampas (aceleração e desaceleração) das pastas, e aplicado o mesmo modelo. Obteve-se o valor da tensão de escoamento pela extrapolação da curva do modelo até sua intersecção com o eixo de tensão.

Estes representaram, após a média, apenas um ponto por determinação. Desta forma, foram gerados os gráficos viscosidade x tempo, apresentados no capítulo 4.

#### 3.3.2.4. Ensaio de reologia do tipo oscilatório

O ensaio oscilatório teve como objetivo avaliar a cinética da consolidação das pastas de cimento produzidas com NS ou NSF, sem afetar a estrutura que se formaria continuamente com o tempo, aplicando pequenas deformações, de modo que se mantivesse a estrutura dessas pastas em repouso. Esse ensaio é utilizado na avaliação das propriedades das pastas de cimento partindo-se da mistura até o início de pega do cimento (WANG *et al.*, 2019).

Foi utilizado para realização desse ensaio, o mesmo reômetro utilizado no ensaio de fluxo rotacional, AR G2, fabricado pela TA Instruments, em temperatura ( $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ) e geometria (gap = 1 mm), deformações (strain) de  $10^{-4}$  foram aplicadas às pastas, frequência de 1 Hz e duração de ensaio determinada em 6 horas. De modo a evitar a perda de umidade da amostra, colocou-se água sobre a geometria superior do equipamento, posteriormente, cobriu-se o local com um anteparo. Adotou-se esta configuração de ensaio visando garantir que todos os testes fossem realizados dentro da região viscoelástica linear e, conseqüentemente, que a estrutura não fosse rompida durante a consolidação (STRUBLE; SCHULTZ, 1993).

Segundo Betioli (2007), para avaliar a viscoelasticidade de suspensões, é preciso garantir que as medidas reológicas sejam realizadas na região viscoelástica linear, na qual o módulo elástico independe da deformação aplicada. Esta região delimita a deformação crítica que se pode aplicar sobre o material, garantindo que sua estrutura não seja alterada.

A técnica consiste em submeter o material a uma deformação ou tensão senoidal obtendo-se a tensão ou deformação, respectivamente. Esta deformação é encontrada através de um ensaio de varredura de deformação, em que se aumenta a amplitude com frequência constante (Figura 3.32a). Traça-se um gráfico deformação x componente elástica ( $G'$ ), com escala logarítmica em ambos os eixos; a deformação crítica é o ponto onde a curva de  $G'$  começa a diminuir (Figura 3.32b), representando o rompimento da estrutura. Esta deformação então é fixada para realização dos ensaios oscilatórios.

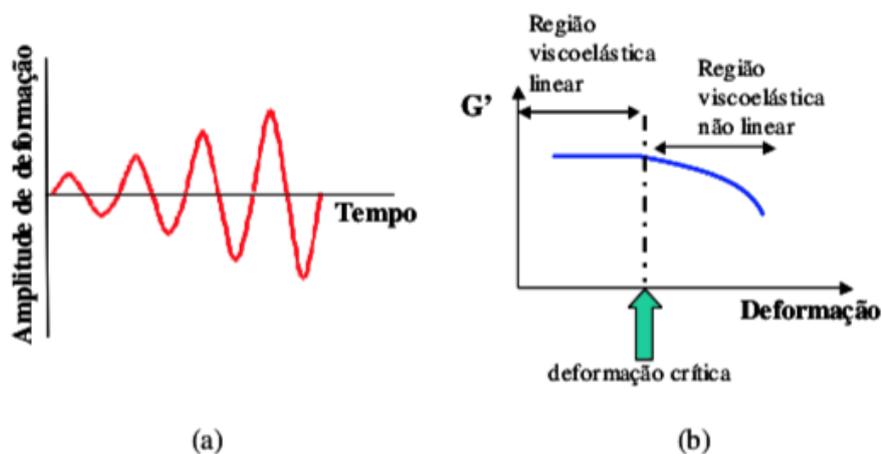


Figura 3.32 - (a) Representação esquemática do ensaio de varredura de deformação em função do tempo; (b) metodologia para determinar a deformação crítica no limite entre a região viscoelástica linear e não linear (BETIOLI, 2007).

Abaixo da deformação crítica as partículas permanecem unidas e são capazes de recuperar elasticamente as deformações que lhes são impostas; desta forma, a microestrutura não é afetada e o comportamento será típico de um sólido, onde o valor de  $G'$  é constante (Figura 3.32b). Porém, acima desta deformação, o material escoar e passa comportar-se como líquido, onde o  $G'$  diminui.

### 3.3.2.5. Calorimetria por condução isotérmica

O estudo da evolução da temperatura durante a hidratação do cimento possui grande importância para avaliar a interação da NS e NSF com o cimento, durante a hidratação. As curvas de taxa de calor liberado *versus* tempo de hidratação permitem obter informações importantes referentes à hidratação do cimento, tais como: o período de indução, a taxa de liberação de calor durante o período de aceleração, interpretada pela inclinação da curva de calorimetria, e o pico máximo de calor.

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados nas pastas de cimento produzidas com NS e NSF a partir das primeiras horas até 7 dias, nos Laboratórios de Furnas, utilizando-se o calorímetro de condução isotérmica Thermometric TAM AIR de oito canais com controle de temperatura (Figura 3.33), fabricado pela *TA Instruments* e a aquisição de dados se deu pelo software *PicoLog*.

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

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

- a) Determinação da linha de base do calorímetro com os canais vazios;
- b) Início da estabilização de sinal pelo calorímetro (45min);
- c) Mistura das pastas externamente, sendo o ensaio iniciado 15 minutos após iniciada a mistura dos materiais cimentícios com a água;
- d) Introdução da pasta pronta na ampola e pesagem de sua quantidade;
- e) Execução do lacre das ampolas;
- f) Introdução das ampolas com as pastas e as ampolas vazias nos canais;
- g) Marcação do tempo decorrido do contato líquido-sólido até a introdução da ampola no calorímetro;
- h) Cálculo da quantidade de cada componente a partir do peso da amostra inserida na ampola para cadastro dos componentes no software;
- i) Início da aquisição de dados (72 horas com aquisição de dados a cada 3 segundos).

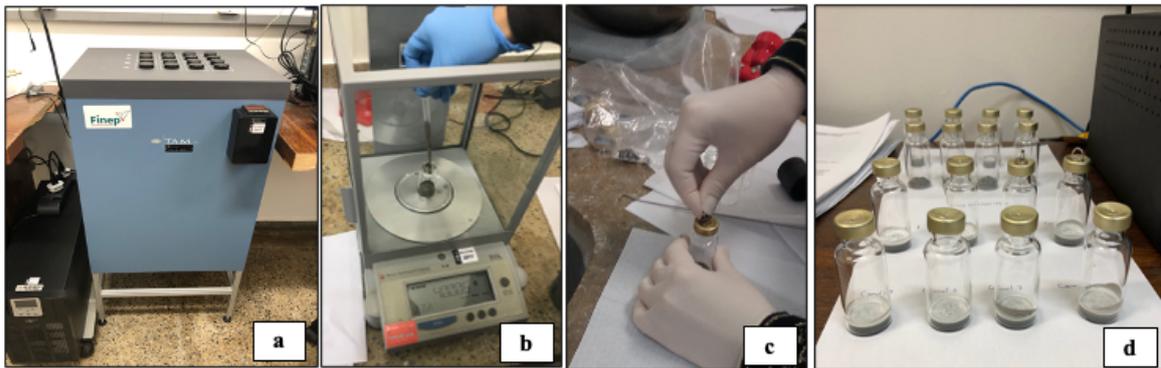


Figura 3.33 – Ensaio de calorimetria isotérmica: (a) Calorímetro de condução isotérmica de oito canais utilizado na pesquisa; (b) pesagem da amostra na ampola; (c) vedação da amostra com lacre; (d) amostras retiradas do porta-amostras após 7 dias.

A inclinação da curva de aceleração foi calculada a partir de uma regressão linear do segmento específico da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas, utilizando-se os parâmetros da ASTM C1679-17 (ASTM, 2018) e ASTM C1702-17 (ASTM, 2017). Distinguem-se quatro estágios de liberação de calor, conforme pode ser visualizado na Figura 3.34. A partir das intersecções do trecho horizontal com a reta traçada no período de pré-indução (calor de molhagem) e a reta obtida por extrapolação da linha de regressão do período de aceleração, foi calculado o período de indução.

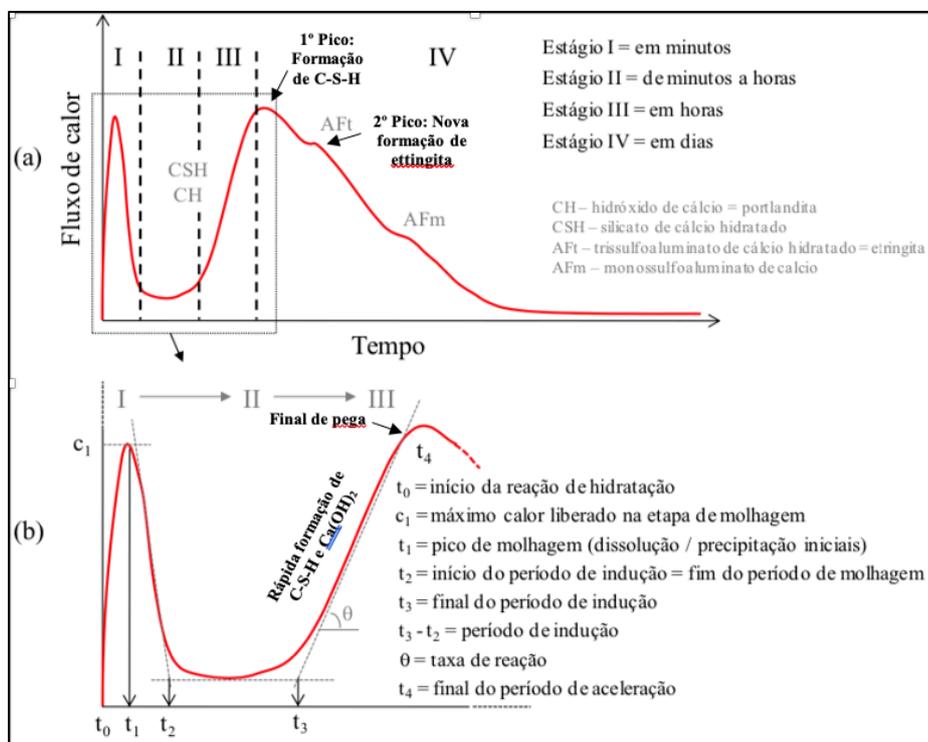


Figura 3.34 – Representação gráfica da curva de evolução de calor durante as reações de hidratação de pasta de cimento em função do tempo: (a) curva do fluxo de calor dividida em estágios; (b) definição de cada estágio (QUARCIONI, 2008; ANDRADE, 2017 – adaptado).

### 3.3.3. Ensaio das pastas de cimento no estado endurecido

#### 3.3.3.1. Resistência à compressão

A resistência à compressão é a principal propriedade mecânica para avaliação de produtos cimentícios. Os ensaios de resistência à compressão foram realizados empregando-se uma máquina universal de ensaios, EMIC – Linha DL 300 kN com capacidade máxima de 300 kN e uma velocidade de aplicação de carga axial de  $(0,25 + 0,05)$  MPa/s. Para cada traço foram rompidos 4 corpos de prova e o resultado foi dado pela média dos valores verificados. O tratamento estatístico dos resultados foi realizado por meio da análise de variância - ANOVA e teste de *Duncan* para verificar semelhanças ou diferenças estatísticas.

Para análise da resistência à compressão das pastas, as idades de 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação da pasta foram tomadas para estudo em CdP's cilíndricos. De modo a se obter superfície plana e sem irregularidade, houve a necessidade de retificar a face superior com serra sob refrigeração de água, de modo que obtivesse superfície plana e sem irregularidades. O rompimento dos CdP's se deu por compressão simples, como mostrado na Figura 3.35.

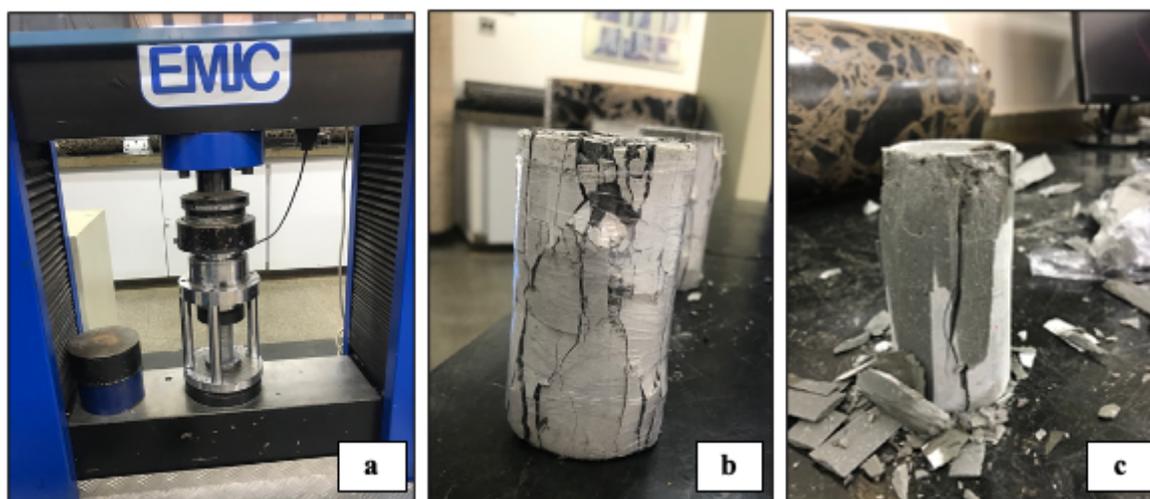


Figura 3.35 – Ensaio de resistência à compressão de CdP's: (a) Prensa utilizada para realização do ensaio; (b) Ruptura do CdP; (c) Padrão de ruptura apresentado CdP.

### 3.3.3.2. Análises térmicas (TG/DTG)

As análises térmicas foram realizadas em todas as pastas de cimento estudadas nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, na Central Analítica do IQ da UFG. As curvas termogravimétricas foram obtidas em um sistema de análise térmica diferencial e termogravimétrica Shimadzu, modelo DTG-60H, entre a temperatura ambiente e 1000°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min e sob fluxo de nitrogênio (50mL/min). A massa das amostras empregadas na análise ficou na faixa de 6 a 12mg.

### 3.3.3.3. Difração de raios X (DRX)

As análises qualitativas dos difratogramas DRX em pastas de cimento, buscaram identificar as fases cristalinas anidras e hidratadas do cimento nas pastas com NS ou NSF, formadas pela interação dos compostos do cimento com a NS e NSF. Os ensaios foram realizados nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias, utilizando-se difratômetro marca Siemens, modelo D5000, do Laboratório de FURNAS.

As amostras moídas foram pulverizadas no porta-amostra do difratômetro, após a regularização da superfície, fazendo-se a calibração para os ângulos de 3° a 70°. As análises serão realizadas sob voltagem 40 kV e amperagem de 40 mA, em sistema  $\theta/2\theta$ , com velocidade de varredura de 0,05°/seg, de 2 $\theta$  a 70° 2 $\theta$ . Como fonte de energia foi utilizado um filamento de tungstênio (catodo) e o tubo de raios-X apresenta-se em cobre (anodo), cujos comprimentos de onda ( $\lambda$ ) são:  $K\alpha$  1,5418 Å e  $K\beta$  1,3922 Å. As interpretações foram realizadas em computador, acoplado ao difratômetro, utilizando-se software EVA – *Diffraction Plus*, versão 5 de 1997, com banco de dados, contendo cerca de 117 mil fichas, entre minerais, cimento e material cerâmico.

#### 3.3.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Visando determinar o tipo de interação entre ocorrida com os componentes das pastas, foram realizados ensaios de Espectroscopia na região do Infravermelho em amostras em pó provenientes das pastas de cimento, na idade de 28 dias. Foi utilizado o equipamento modelo PerkinElmer FT – IR *Spectrometer*, Frontier, ligado a um computador cujos dados são gerados pelo software WinFIRST-FTIR, na UEG. A análise foi realizada na faixa do espectro de  $4000\text{--}400\text{cm}^{-1}$ .

Para a realização do ensaio, as pastas foram moídas com o auxílio de um almofariz, executado conforme metodologia apresentada por Andrade (2017). Para esse ensaio ser semiquantitativo, Andrade (2017) propõe que o pó das pastas e o KBr puro foram pesados com precisão e depois misturados na proporção exata de 1:100. Essa mistura foi colocada em uma prensa, sendo submetida a um carregamento de 10 toneladas, para confecção das pastilhas com 13 mm de diâmetro, conforme mostrado na Figura 3.36.



Figura 3.36 – Prensa para preparo das pastilhas do ensaio de FTIR das amostras das pastas.

### 3.3.3.5. Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

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

O instrumento iniciou então o processo de aumento gradual de pressão que provoca a intrusão de mercúrio na estrutura porosa da amostra, geralmente por patamares pré-definidos. Este processo foi separado em duas fases, correspondendo a primeira a uma pressão máxima um pouco superior à pressão atmosférica e a segunda à pressão máxima indicada pelo operador. Após atingido o valor máximo, a pressão desce por patamares até à pressão atmosférica, o que se designa por extrusão. Um software registou os valores de pressão e o volume de mercúrio introduzido ou extrudido na amostra. Considerou-se que o volume de mercúrio que penetra na amostra corresponde ao volume de poros acessíveis na amostra.

## 4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo estão apresentados os resultados obtidos experimentalmente em laboratório, englobando as etapas de caracterização dos materiais utilizados e métodos para a produção das pastas de cimento. Apresenta-se, inicialmente a caracterização da NS e NSF e da influência da NS e NSF no comportamento das pastas no estado fresco e no estado endurecido.

### 4.1. 1ª ETAPA: FUNCIONALIZAÇÃO DA NS COM GRUPOS AMINA

Neste item são mostrados os resultados de caracterização da NSF, de modo a avaliar o efeito da aminofuncionalização quanto à composição, estabilidade coloidal, estabilidade térmica e morfologia, utilizando técnicas avançadas de análises microestruturais.

#### 4.1.1. Ensaios de caracterização realizados para a NS e NSF

As nanossílicas NS e NSF foram caracterizadas para verificação quanto à eficácia no processo de funcionalização da superfície da NS com os grupos amina, tanto em amostras sólidas e amostras líquidas. Os resultados desses ensaios são descritos a seguir.

#### 4.1.2. Cor, massa específica, pH, perda ao fogo e teor de sólidos

Na Tabela 4.1, verifica-se o valor obtido nos ensaios das massas específicas, das medições de pH, perda ao fogo e teor de resíduos sólidos realizados nas dispersões coloidais de nanossílicas NS e NSF.

Tabela 4.1 - Resultado dos ensaios de massa específica, medição de pH e resíduo sólido das dispersões coloidais de NS e NSF.

Tipo de Nanossílica	Cor da dispersão	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> )	pH	Perda ao Fogo (%)	Teor de sólidos (%)
NS	Clara	1,23	10,44	5,86	32,12
NSF	Branca leitosa	1,01	11,45	11,80	9,39

Quando se avalia, sob o aspecto visual a cor das dispersões, observa-se que a NS se apresenta com a mesma cor informada pelo fabricante, cor clara, enquanto a dispersão NSF se apresenta mais opalescente sob incidência da luz natural, quando comparada à NS, com aspecto translúcido. Segundo Nouryon (2021), dispersões com pequenas partículas de sílica (<10 nm) são normalmente muito translúcidas ao passo que dispersões contendo partículas maiores começam a ter uma aparência opalescente ou branco à medida que mais luz é espalhada, dependendo do tamanho e distribuição das partículas.

Quando se avalia a massa específica das dispersões NS e NSF, observa-se que o processo de funcionalização das nanopartículas NS resultou na redução da massa específica da NSF, fato que pode ser atribuído à diferença da concentração de sólidos da dispersão NSF (9,39%), quando comparada à NS (32,12%). Este resultado foi importante na etapa de dosagem, para quantificação do teor de sólidos de SiO<sub>2</sub> da NSF que seria substituído em relação à massa de cimento e assim, assegurar que a NSF substituísse a NS nas pastas com a mesma concentração de sólidos.

Os resultados de perda ao fogo mostraram que a dispersão NS apresentou aproximadamente 50% da perda de massa quando comparada à perda de massa da dispersão NSF até atingir a temperatura de  $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$ , por 50 minutos. Segundo Gu *et al.* (2017), a perda de massa da NS ocorre imediatamente após o aquecimento na temperatura ambiente, devido à dessorção e evaporação da água contida na dispersão coloidal NS. Quando o teor de resíduo sólido da dispersão NSF é avaliado, verifica-se perda de massa superior à NS, atribuída ao fato da dispersão NSF apresentar menor concentração de sólidos quando comparada à NS para a temperatura de  $(950 \pm 50)^\circ\text{C}$ .

O pH da dispersão de NS é básico, pois há hidróxido de sódio na composição, o que sugere estabilidade coloidal da solução. Quando se avalia a NSF, sabe-se que há uma tendência à diminuição do pH (ficaria mais básico), em função da diluição com água realizada na síntese. Porém como a NSF possui grupos amina, os quais também ionizam em água, pode-se considerar que o maior pH dessa dispersão se deve à presença do aminopropil, o que era de se esperar. A estabilidade da dispersão em pH básico para NS (de tamanhos bem pequenos) é de fato esperada, já que isso implica na presença de cargas negativas superficiais, visto que grupos silanóis são desprotonados. Na NSF funcionalizada, apesar de haver ainda grupos silanóis, tem-se os grupos amina, que possivelmente alteram a estabilidade da dispersão

(mesmo que tivessem mesmo tamanho de partícula). Em pH básico, os grupos amina não estão protonados e, portanto, interações desses grupos via ligação de hidrogênio podem ser favorecidas, favorecendo a formação de agregados. Anton (2009), em estudos com NS e Sousa (2017), em estudos de funcionalização de NS com grupos amina, indicando uma maior tendência ao aumento de grupos silanóis desprotonados em pH básico.

Segundo Dantas (2013), o material se encontra em suspensão quando os valores do seu pH variam entre 7,5 a 10,5. Em pH ácido (abaixo de 7), ocorre a aglomeração de partículas e forma nanossílica em gel. Já em pH muito básico (acima de 10,5), há uma reação de hidrólise do sólido ( $\text{SiO}_2$ ), com formação de íons solúveis em água (DANTAS, 2013).

#### 4.1.3. Difração de raios X (DRX)

Os resultados de DRX, obtidos para as nanopartículas NS e NSF estão apresentados na Figura 4.1.

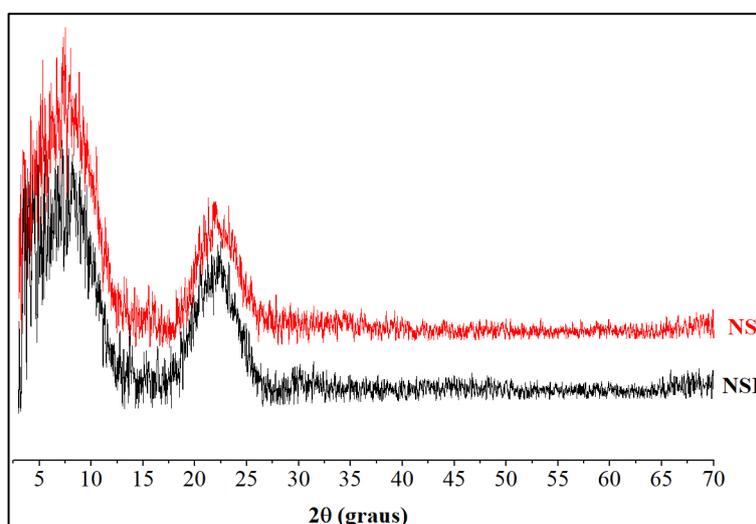


Figura 4.1 – Espectro de DRX da NS e da NSF.

Os halos amorfos obtidos na Figura 4.1, evidenciam a natureza amorfa das nanossílicas NS e NSF, as quais não apresentam diferenças entre si, comprovando que, mesmo após a funcionalização com os grupos amina, a NSF permanece com sua estrutura vítrea confirmada pelo halo amorfo intacto, em boa concordância com os resultados estudados na literatura para o mesmo tipo de nanossílica NS (SENFF, 2009; COLLODETTI, 2013; ANDRADE *et*

*al.*, 2019; OLIVEIRA, 2019; RÊGO *et al.*, 2019) e funcionalizada com grupos amina NSF (PEREZ *et al.*, 2015; SOUSA, 2017). Os difratogramas apresentam um pico muito amplo com intensidade máxima em um ângulo  $2\theta$  em torno de  $23^\circ$ .

#### 4.1.4. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A caracterização morfológica das nanopartículas foi realizada pela técnica de MET de alta ampliação, de modo a possibilitar uma análise mais detalhada e caracterizá-las quanto à morfologia, dimensões das nanopartículas e grau de dispersão. Utilizando-se o programa de morfometria digital *ImageJ*, foram realizadas as medidas dos diâmetros de 200 (duzentas) nanopartículas das amostras NS e NSF, como pode ser verificado na Figura 4.2 e Figura 4.3.

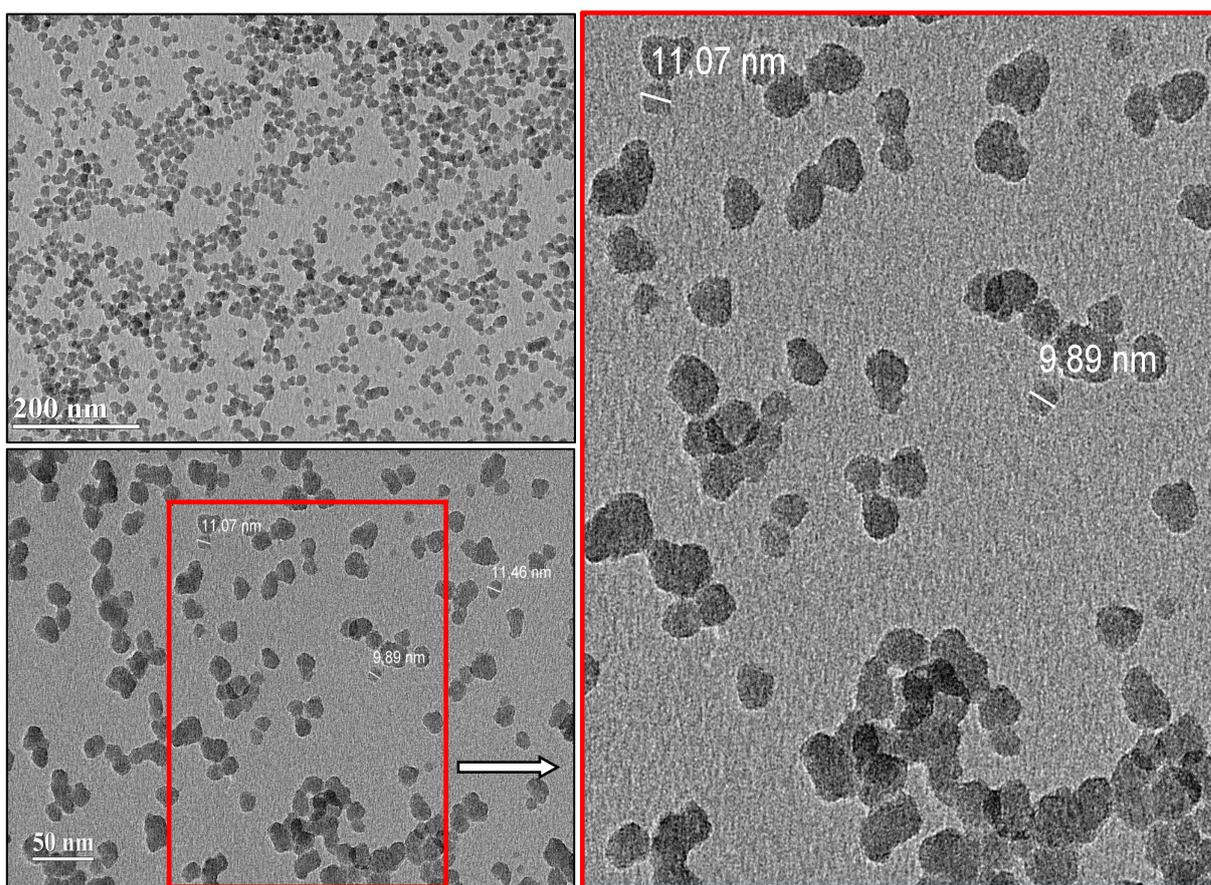


Figura 4.2 – Micrografia das nanopartículas NS obtida pela técnica de MET.

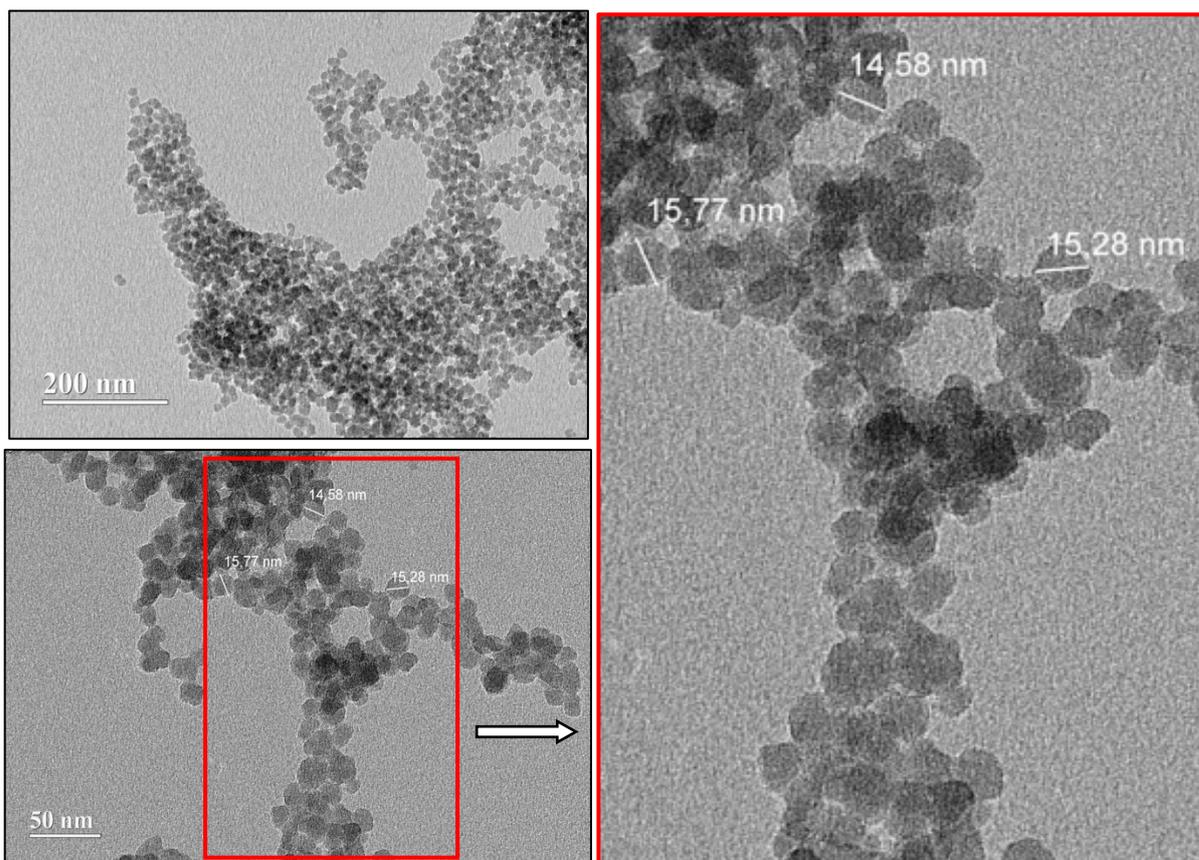


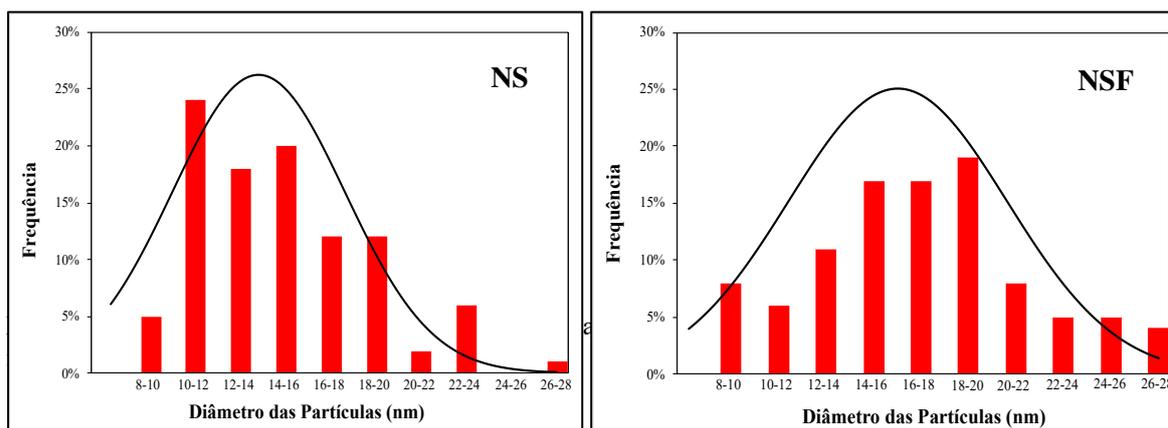
Figura 4.3 – Micrografia das nanopartículas NSF obtida pela técnica de MET.

Foi conferida a formação de NSF para as condições de síntese utilizadas, confirmando morfologia esférica para os dois tipos de nanopartículas NS e NSF. Quando se observa as dimensões das nanopartículas NS e NSF, constata-se que a funcionalização promoveu modificações na superfície da NSF, apresentando-se com predominância de nanopartículas com diâmetros maiores, quando comparadas às partículas NS.

A amostra NS (Figura 4.2), apresentou diâmetro médio de 14,3 nm, enquanto a amostra de NSF (Figura 4.5) apresentou partículas com diâmetro médio de 18,1 nm, uma diferença média aproximada de 3,8 nm, que representa cerca de 21% de acréscimo no tamanho da nanopartícula em relação ao diâmetro médio observado para a NS. Nos estudos realizados por Sousa (2017), Andrade *et al.* (2018), Oliveira (2019) e Rêgo *et al.* (2019), os quais utilizaram NS com a mesma procedência da utilizada nessa pesquisa, as nanopartículas NS apresentaram-se homogêneas, com formato esférico e com predominância de partículas individuais, bem distribuídas, confirmando assim, a caracterização morfológica aqui descrita.

A amostra NSF (Figura 4.3), apresentou nanopartículas com predominância de partículas esféricas, com diâmetros maiores quando comparados à NS. Souza (2017) verificou que os diâmetros médios das nanopartículas funcionalizadas com grupos amina, apresentaram -se superiores à NS em cerca de 7% e 19%, quando utilizou a metade e o triplo da quantidade de APTES utilizada nesta pesquisa. A autora atribuiu o maior diâmetro das NSF como uma consequência da funcionalização, devido à condensação do reagente APTES sobre as nanopartículas NS, explicação que justifica os resultados aqui apresentados.

Para uma observação com maiores detalhes, os dados obtidos pelas medições dos diâmetros das nanopartículas NS e NSF foram tratados, utilizando a função logNormal, resultando em um histograma de frequência, com sua respectiva curva, para a NS e para a NSF (Figura 4.4). Pelos histogramas, é possível verificar o valor determinado do diâmetro médio de 14,31 nm para a NS, com índice de polidispersão de 0,17, confirmando a faixa de diâmetro médio apresentada pelo fabricante (10 a 20 nm). Para a a NSF, verificou-se o diâmetro médio de 18,06 nm, com índice de polidispersão de 0,17, representando um aumento de 21% do diâmetro médio das partículas NSF, quando comparadas à NS. Como já mencionado, Sousa (2017) também verificou aumento nas partículas de sílica aminofuncionalizadas, o que foi atribuído à formação de uma camada de sílica funcionalizada sobre as nanopartículas de sílica pela condensação do APTES sobre as mesmas, corroborando com os resultados aqui observados.



Idris *et al.* (2019) observaram que as nanopartículas de sílica funcionalizadas com grupos funcionais amina apresentaram diâmetros 95% superiores quando comparadas aos diâmetros de nanopartículas de sílica não funcionalizadas. Segundo os autores, o aumento dos

diâmetros para as nanopartículas funcionalizadas ocorre devido à presença da introdução do novo grupo organofuncional silano na superfície, que na referida pesquisa foi o 3-aminopropiltrimetoxisilano (APTMS). Jung *et al.* (2012) e Souza *et al.* (2017) também relataram aumento do diâmetro em nanopartículas de sílica aminofuncionalizadas.

#### 4.1.5. Potencial zeta

A análise de potencial zeta foi realizada para se avaliar as propriedades relacionadas à estabilidade das suspensões coloidais NS e NSF, principalmente quanto aos aspectos referentes à agregação das nanopartículas. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Potencial zeta ( $\zeta$ ) das suspensões aquosas das nanoassílicas NS e NSF diluídas para ensaio em água-pura MilliQ<sup>®</sup> na proporção de 1:1 (nanossílica: água), pH=10.

Tipo de Nanossílica	$\zeta$ (mV)
NS	-23,7
NSF	+14,6

Analisando os resultados da Tabela 4.2, verifica-se que as partículas de NS mostram um potencial de superfície negativo (- 23,7 mV), o que indica a presença de grupos silanóis desprotonados em pH alcalino, como esperado.

Gu *et al.* (2017) verificaram em estudos de funcionalização de nanossílica com o mesmo reagente utilizado nesta pesquisa (APTES) e constaram que inicialmente as partículas NS exibiam um potencial zeta de -19,3 mV, indicando que a dispersão estava estável. Após funcionalização, as nanopartículas NSF apresentaram-se com potencial zeta positivo (+12,5mV), o que pode sugerir que a amostra apresentou maior quantidade de grupos amina superficiais, segundo Sousa (2017).

Segundo Zetasizer (2005), quanto maior o valor do potencial zeta, maior a estabilidade do sistema coloidal. Ou seja, a tendência à agregação diminui se as partículas em dispersão apresentarem um alto valor de potencial zeta, positivo ou negativo, indicando que há uma tendência destas partículas se repelirem, portanto, considera-se que suspensões de partículas com potenciais maiores que + 30 mV ou menores que - 30 mV são estáveis.

Diante do exposto, pode-se afirmar que os resultados de potencial zeta das nanopartículas apresentam valores que as classificam como suspensões estáveis (BRAVO, 2013; SOUSA, 2017; GU *et al.*, 2017a; WANG *et al.*, 2020). O potencial zeta das nanopartículas NS mostram potencial superficial negativo (-23,1), indicando que há grupos silanóis desprotonados na superfície da NS, o que podem favorecer ligações de hidrogênio entre silanóis, assim como dos silanóis com aminas desprotonadas, exercendo assim, maior força eletrostática repulsiva entre estas. (RAI; AGARWAL, 2011). Diante do exposto, os resultados apresentados para potencial zeta confirmam o sucesso na funcionalização química da NSF. Segundo Bravo (2013), este incremento de carga positiva da amostra, se deve à protonação dos grupos  $-NH_2$  do APTES enxertado na superfície da NSF, resultando no aumento do potencial zeta, como consequência da presença de grupos  $-NH_3^+$  superficiais, o que altera o ponto isoelétrico (PIE).

Segundo Oliveira (2018), para uma análise mais detalhada, é crucial a determinação do PIE, ponto de carga zero, definido como o valor de pH no qual uma molécula ou nanopartícula apresenta a carga elétrica nula. Nesse ponto, há um equilíbrio entre as cargas negativas e positivas dos grupamentos iônicos, sendo utilizado em nanofluidos para a determinação da estabilidade da dispersão. O ponto isoelétrico é determinado em análises de potencial zeta, e este é um indicador da estabilidade da dispersão. Para baixos valores de pH a concentração de ions  $H^+$  é maior, e maior a prevalência de partículas com cargas positivas na dispersão. Em contrapartida, quanto maior o valor do pH, menor a quantidade de partículas carregadas positivamente, havendo uma prevalência de cargas negativas. A determinação do PIE é importante devido a existência de cargas positivas e negativas influenciar na interação entre as partículas e as moléculas do líquido, além de estabelecer um estado de repulsão entre as próprias partículas aumentando a interação com o líquido e por consequência, favorecendo a estabilidade.

É interessante salientar que, para se realizar uma análise do PIE da NSF é mais complexo, pois além de ter grupos  $-NH_2$  superficiais, há também grupo  $Si-OH$ . O comportamento do ponto isoelétrico irá depender não só do pH, mas das quantidades relativas desses grupos na superfície. Além disso, pode ocorrer interações entre grupos  $-SiO-$  e  $-NH_3^+$  na própria superfície das partículas, ou mesmo interações de ligação de hidrogênio entre grupos  $SiOH$  e  $NH_2$  neutros.

#### 4.1.6. Espalhamento dinâmico de luz (DLS)

Para avaliar do tamanho das nanopartículas das suspensões NS e NSF, estas foram caracterizadas quanto ao diâmetro hidrodinâmico (DH). As suspensões NS e NSF foram diluídas em água-pura MilliQ® na proporção de 1:1 (NS ou NSF: água). O teor de diluição foi escolhido de forma com que os resultados apresentassem o menor índice de agregação de partículas.

Vale ressaltar que, ao se diluir as dispersões NS e NSF para a realização do ensaio, o pH das dispersões das mesmas, caracterizado na faixa de  $11 \pm 1$ , manteve-se nesta faixa, aproximando-se ao pH do cimento quando disperso em solução aquosa (pH entre 11 e 14) (VOTORANTIM CIMENTOS, 2020).

Os valores obtidos para as suspensões NS e NSF após a diluição, referentes aos diâmetros hidrodinâmicos médio Dh(z), numérico Dh(n), de intensidade de luz espalhada Dh(i) e volumétrico Dh(v), assim como os índices de plodispersão (PDI) no pH 10, estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Diâmetro hidrodinâmico (DH), índice de polidispersão (PDI) das suspensões NS e NSF, leituras realizadas 14 dias após a síntese.

Tipo de Nanossilica	Proporção molar APTES/NS x10 <sup>2</sup>	Dh(n)(nm) (Freq.%)	Dh(i)(nm) (Freq.%)	Dh(v)(nm) (Freq.%)	Dh (z)(nm) (Freq.%)	PDI
NS	-	7 (100)	77 (64,9)	47,44 (1,3)	30	0,66
			11 (28,1)			
			3972 (7)			
NSF	10,4	14 (100)	273 (86,1)	278 (1,8)	2432	1,00
			16 (13,9)			

Proporção molar APTES/NS (T) – proporção molar teórica entre o reagente APTES e NS, adotada para cálculo da síntese da NSF;

Dh (n) – diâmetro hidrodinâmico médio numérico;

Dh (i) – diâmetro hidrodinâmico médio de intensidade;

Dh (v) – diâmetro hidrodinâmico médio de volume;

Freq. – frequência relativa.

pH – potencial hidrogeniônico.

PDI – Índice de polidispersão, representando uma estimativa da largura da distribuição.

Os resultados apresentados na Tabela 4.3, revelaram que as partículas NS e NSF apresentaram diferentes tamanhos, caracterizados pelo elevado índice de polidispersão (PDI). Assim, as nanopartículas monodispersas com diâmetro em número Dh (n) cerca de 7 nm para a NS, enquanto para a NSF estas partículas se apresentam maiores, com Dh (n) de

cerca de 14 nm. É interessante observar que o diâmetro em número deveria se aproximaria dos resultados de MET, caso o sistema estudado não houvesse agregação na dispersão. Quando se compara ao resultado de MET obtido, verifica-se que há formação de agregados na dispersão aquosas analisadas quanto ao MET.

Deve-se notar que o tamanho médio de partícula de NSF foi quase o dobro do que a de NS. Esse aumento no tamanho das partículas pode servir como evidência da incorporação de novos grupos funcionais que causaram um aumento no tamanho das nanopartículas. Ao se avaliar os diâmetros de intensidade  $D_h(i)$  para a NS e NSF, verifica-se que estes apresentam as nanopartículas agregadas, apresentando-se maiores os agregados da NSF, quando comparados aos da NS.

O diâmetro médio  $D_h(z)$  é resultado de um valor ponderado, que em amostras muito polidispersas não pode ser avaliado isoladamente. Porém é interessante salientar que a NSF apresentou  $D_h(z)$  de 2432 nm e maior índice de PDI (1,00%), quando comparada à NS, fato que pode ser atribuído à presença de nanopartículas agregadas de tamanhos maiores que o verificado para a NS.

Os resultados obtidos na caracterização quanto ao diâmetro hidrodinâmico das nanopartículas NS e NSF confirmam com os diâmetros verificados nas análises MET e também apresentam as nanopartículas NSF mais agregadas que a NS, para o pH avaliado. Destaca-se que o controle do pH em nanofluidos é uma técnica utilizada para melhorar a dispersão das nanopartículas e evitar a agregação possibilitando preparar um nanofluido estável. Durante as últimas décadas, alguns estudos mostraram que a variação do pH do nanofluido é um parâmetro importante para aumentar a estabilidade e a condutividade térmica (GOUDARZI *et al.*, 2015).

Segundo Ilyas *et al.* (2014), o pH dos nanofluidos está fortemente relacionado com o comportamento reológico das suspensões. As forças adesivas presentes nas nanosuspensões dependem do pH do sistema. Além disso, o grau de ionização tem um efeito significativo nas interações eletrostáticas entre partículas carregadas, e ao se alterar o grau de ionização, a estabilidade pode ser melhorada. Assim, conforme sugerido nos ensaios de potencial zeta, para melhor investigação da agregação das nanopartículas NS e NSF, torna-se importante a determinação do ponto isoelétrico da dispersão.

#### 4.1.7. Microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG)

Para uma observação com mais detalhes da morfologia (textura, forma e tamanho) das nanossílicas, realizou-se a análise das nanossílicas por FEG, equipamento que com maior resolução, conforme pode ser verificado na Figura 4.5 e na Figura 4.6.

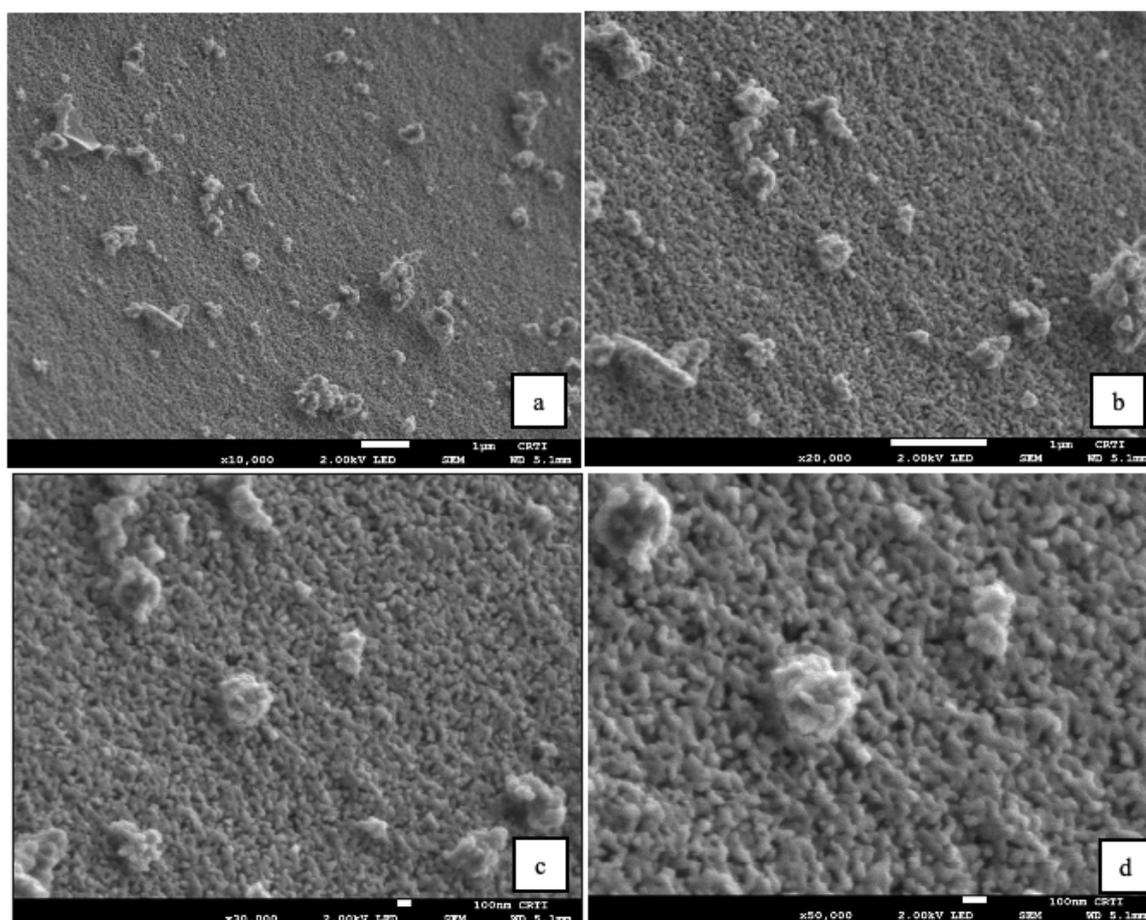


Figura 4.5 – Micrografia NS FEG:(a) 10.000x; (b) 20.000x; (c) 30.000x; (d) 50.000x.

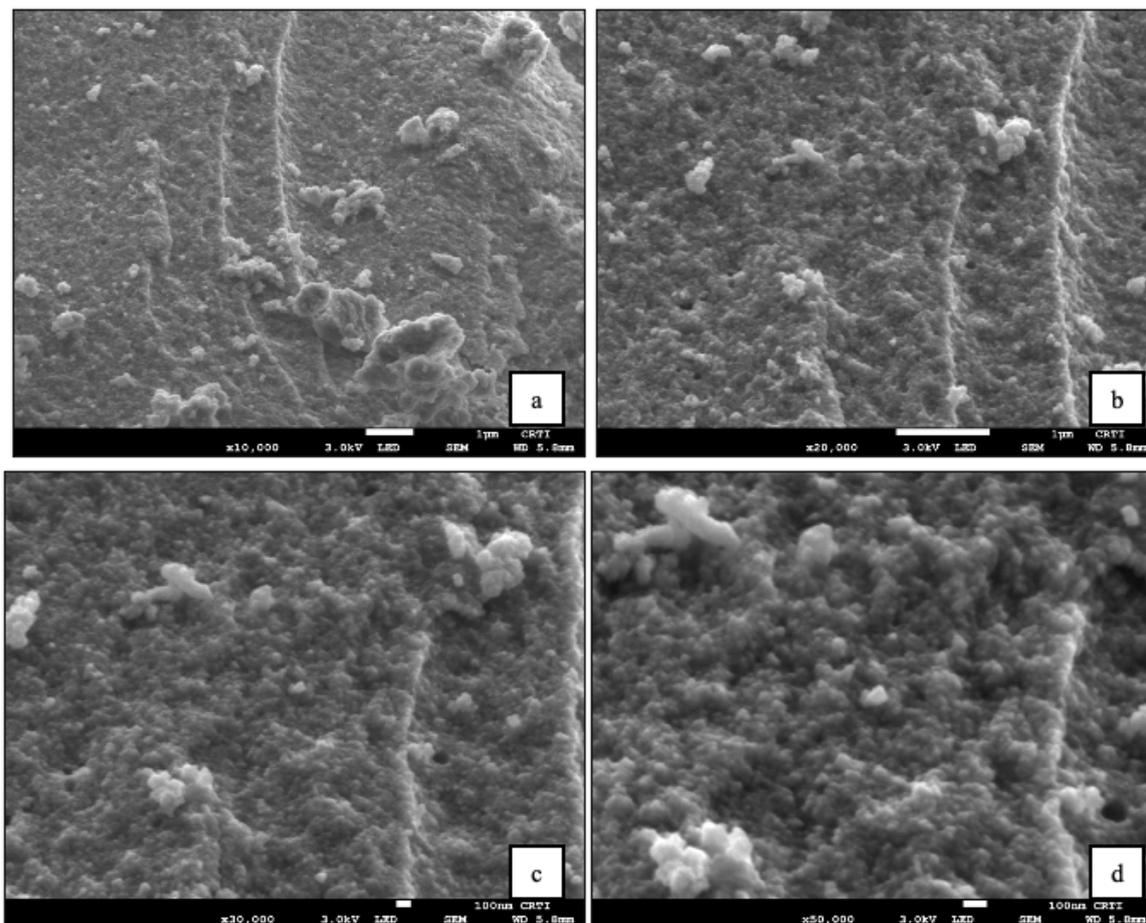


Figura 4.6 – Micrografia NSF FEG:(a) 10.000x; (b) 20.000x; (c) 30.000x; (d) 50.000x.

Conforme verificado pelo MET, pode-se verificar que os dois tipos de nanopartículas apresentam diferenças em distribuição de tamanho, mas a morfologia esférica descrita na literatura para a NS e NSF continuam as mesmas (PEREZ *et al.* 2015; SOUZA *et al.* 2017; IDRIS *et al.*, 2019; HOU *et al.*, 2020).

Através do FEG, verificou-se mais detalhes a superfície da NS e NSF, sendo possível observar que a NS se apresenta tridimensional, com morfologia esférica, menos compacta, apresentando-se com uma superfície mais plana, enquanto a micrografia da NSF (Figura 4.6) apresentou nanopartículas distribuídas randomicamente, com morfologia esférica, apresentando na superfície pequenas “estratificações”, com aspecto mais denso quando comparada à superfície da NS. Essa “estratificação” ao longo da superfície da NSF pode ter sido responsável pela modificação superficial das nanopartículas NSF, verificada pela análise no MET.

Idris *et al.* (2019) verificaram em estudos de funcionalização de NS com grupos amina, arranjos semelhantes, com nanopartículas esféricas tanto para a NS quanto NSF funcionalizada.

Nesse mesmo equipamento, realizou-se o ensaio de Espectrômetro de raios X de energia dispersiva (EDS), de modo a confirmar a composição das nanossílicas. A análise foi realizada em uma área selecionada geometricamente em forma de um quadrado, nas amostras NS e NSF, resultando em 20 (vinte) pontos selecionados na respectiva área, como sugere os espectros de EDS apresentados. Na Figura 4.7 e Figura 4.8, apresentam-se detalhamento das análises realizadas para a NS e NSF, respectivamente.

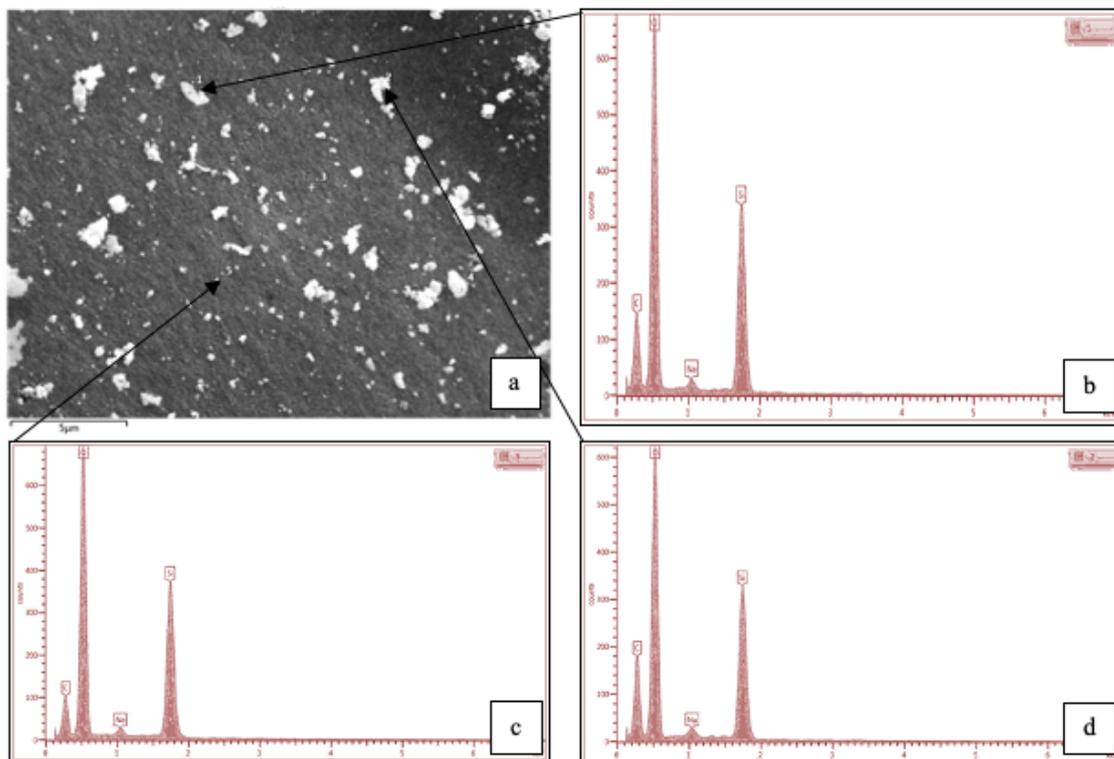


Figura 4.7 - Micrografia da amostra de NS: (a) 1500x ; (b) 5000x ; (c), (d) e (e) Espectros de EDS da composição da matriz e dos precipitados.

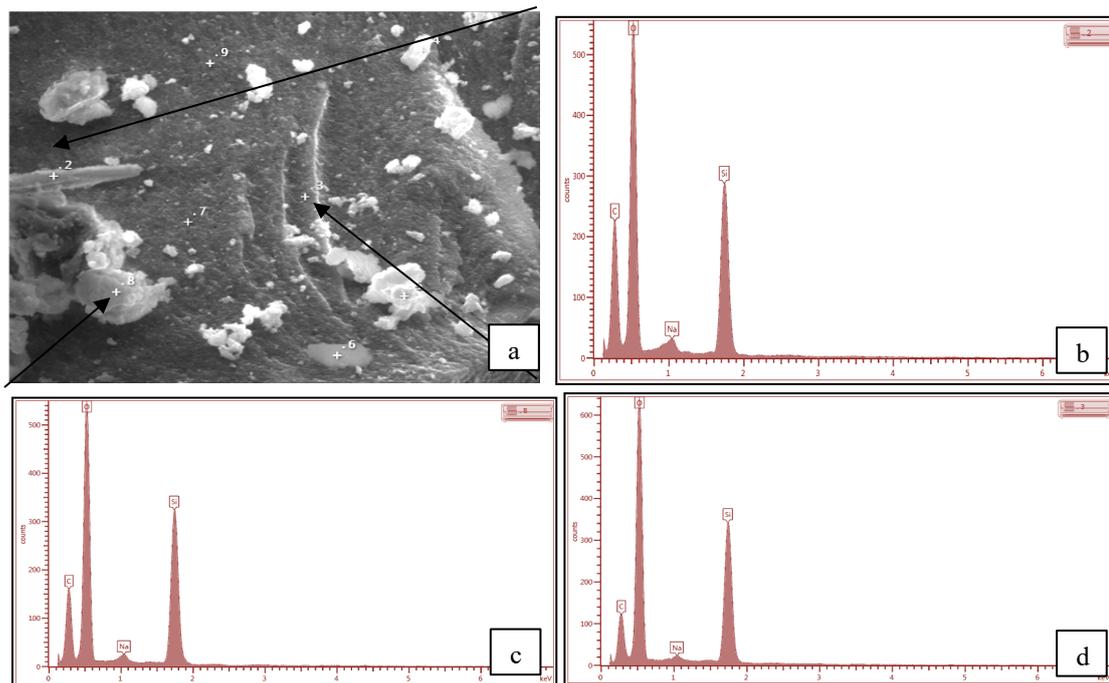


Figura 4.8 - Micrografia da amostra de NSF: (a) 1200x ; (b) 5000x ; (c), (d) e (e) Espectros de EDS da composição da matriz e dos precipitados.

Analisando os resultados do ensaio de EDS, observa-se a presença de oxigênio (O), silício (Si), provenientes do composto  $\text{SiO}_2$ , sódio (Na) proveniente do composto  $\text{Na}_2\text{O}$ , ambos presentes na composição da NS e também detectou-se o carbono (C), utilizado como material condutor para o recobrimento da amostra durante a execução do ensaio. Destaca-se que a sonda utilizada para realização do ensaio não consegue capturar os elementos químicos de número atômico como o Nitrogênio e Hidrogênio, razão pelo qual não foi possível verificar a presença dos elementos constituintes dos grupos amina.

Ainda, pela análise do ensaio de EDS percebe-se que houve na amostra de NSF, um aumento na quantidade de carbono, todavia não se pode afirmar que é um carbono do grupo propil, proveniente do precursor aminopropil, resultado da funcionalização, haja vista que pode ser uma alteração decorrente do recobrimento da amostra, onde se empregou material condutor (carbono). Na Tabela 4.4 podem ser analisados os percentuais do número atômico para cada material constituinte das nanossílicas.

Tabela 4.4 - Percentual do número atômico dos materiais constituintes da NS e NSF.

<b>Tipo de Nanossílica</b>	<b>Silício (%)</b>	<b>Carbono (%)</b>	<b>Oxigênio (%)</b>	<b>Sódio (%)</b>
NS	31,41	11,34	55,40	1,84
NSF	29,59	14,34	54,81	1,77

Pela análise do ensaio de EDS, percebe-se que, após a funcionalização houve uma redução na quantidade de oxigênio e silício, provenientes do composto  $\text{SiO}_2$ , bem como do sódio, proveniente do composto  $\text{Na}_2\text{O}$ , ambos presentes na composição da NS.

Destaca-se, ainda, que a sonda utilizada para realização do ensaio não consegue capturar os elementos químicos de número atômico como o Nitrogênio e Hidrogênio, razão pelo qual não foi possível verificar a presença dos elementos constituintes dos grupos amina nesta caracterização, a qual será verificada na caracterização de RMN.

Ainda, pela análise do ensaio de EDS, detectou-se aumento da quantidade de carbono (C) na amostra de NSF, material este que foi acrescentado ao ensaio, como material condutor para o recobrimento da amostra. Sousa (2017) atribui este aumento à funcionalização com os grupos amina, sendo este carbono originário do grupo propil, proveniente do precursor aminopropil.

#### **4.1.8. Fluorescência de raios X (FRX)**

Os resultados da caracterização química por fluorescência de raios X (FRX) da NS e NSF encontram-se apresentados Tabela 4.5, em percentuais de massa dos elementos químicos constituintes na amostra de NS e NSF.

Tabela 4.5 - Caracterização química por FRX da NS e NSF.

Propriedades verificadas		Tipo de Nanossílica	
		NS	NSF
Perda ao fogo (%)		5,98	11,80
Componentes Químicos (%)	Sulfato de cálcio (CaSO <sub>4</sub> )	0,00	0,00
	Anidrido Sulfúrico (SO <sub>3</sub> )	0,00	0,00
	Óxido de magnésio (MgO)	0,00	0,00
	Dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	92,90	87,14
	Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,61	0,37
	Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0,00	0,12
	Óxido de cálcio (CaO)	0,50	0,57

Observa-se, pela análise da Tabela 4.5, que a NS apresentou teor de SiO<sub>2</sub> 92,90%, valor 6,2% superior ao teor encontrado para NSF, confirmando os resultados obtidos na análise EDS. Estes resultados são comparáveis aos de Oliveira (2019) e Andrade (2017), que caracterizaram amostras de NS por fluorescência de raios X de nanossílicas do mesmo fabricante aqui utilizado e obtiveram teores de SiO<sub>2</sub> de 93,09% e 89,08%, confirmando os percentuais aqui verificados.

Perez *et al.* (2015) realizaram síntese de nanossílica funcionalizada com grupos amina e constataram a presença de 87,72% de SiO<sub>2</sub>, redução esta que juntamente com o aumento da perda ao fogo se deve à funcionalização.

#### 4.1.9. Espectroscopia na região do infravermelho

A eficiência do processo de funcionalização das nanopartículas com grupos amina foi avaliada qualitativamente comparando-se os espectros no infravermelho (FTIR/ATR) para a NS, NSF e APTES, tanto em amostras no estado sólido, quanto nas amostras como dispersão coloidal.

##### 4.1.8.1. Espectroscopia na região do infravermelho da dispersão coloidal (FTIR/ATR)

As suspensões aquosas contendo nanopartículas NS e NSF foram analisadas pela técnica de Refletância Total Atenuada (ATR/FTIR), na qual a caracterização das suspensões aquosas

de nanopartículas foram obtidas usando uma célula líquida de ZnSe. Os espectros das nanossílicas para as amostras líquidas estão apresentados na Figura 4.9.

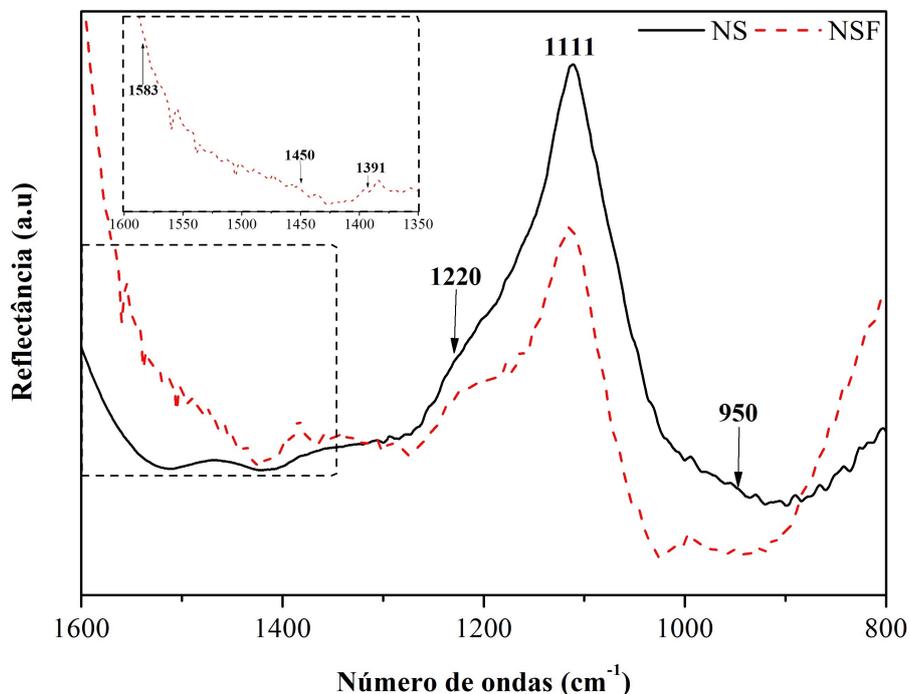


Figura 4.9 – Espectro de FTIR/ATR das suspensões aquosas contendo NS e NSF.

Pode-se observar para o espectro da dispersão NS, exibido na Figura 4.9, bandas características em uma faixa de comprimento de onda entre 1220–1111  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração do estiramento assimétrico Si-O-Si, com um pico discreto em 950  $\text{cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento Si-O de grupos silanóis (Si-OH) (SILVERSTEIN *et al.*, 1994).

Para o espectro da dispersão NSF, é interessante observar que apresenta as mesmas bandas verificadas para a NS, bem como outras absorções, correspondentes às deformações angulares:  $-\text{NH}_2$  em 1583/1580  $\text{cm}^{-1}$ ;  $-\text{CH}_2$  em 1450  $\text{cm}^{-1}$  (associada à deformação angular  $-\text{CH}_2$ );  $-\text{CH}_2$  em 1393/1391  $\text{cm}^{-1}$  referente à deformação angular  $-\text{CH}_2$ . Todas essas bandas são características do grupo amina (VEJAYAKUMARAN *et al.*, 2008, ZANYAR *et al.*, 2010). Sousa (2017) identificou nos espectros da dispersão NS aminofuncionalizada, bandas semelhantes às mencionadas, tanto para a NS, quanto para a NSF, na qual a autora sugeriu que tais bandas eram características dos grupos aminopropil.

Uma banda de particular interesse é a que corresponde à ligação Si-O-Si, que permite conferir a formação da ligação covalente entre as superfícies da NS e as moléculas de APTES, na região de  $1200\text{ cm}^{-1}$  a  $900\text{ cm}^{-1}$ . Nagai e Hashimoto (2001) verificaram em análises FTIR/ATR de partículas de sílica, que a região de  $1150\text{ cm}^{-1}$  a  $1400\text{ cm}^{-1}$  reflete a rugosidade da interface da ligação covalente e na região em torno de  $1250\text{ cm}^{-1}$  a  $1150\text{ cm}^{-1}$  apresenta informações sobre a mudança no ângulo de ligação Si-O-Si. Roebben *et al.* (2013) apresentaram a ligação covalente do agente de funcionalização na superfície da nanopartícula de sílica na região de  $1220\text{ cm}^{-1}$ , confirmando assim a funcionalização da NS.

É interessante salientar que não foram encontrados resíduos de diclorometano e/ou etanol na região espectral de  $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $900\text{ cm}^{-1}$ . Como pode ser visto na Figura 4.9, não se observa bandas nítidas a  $1260\text{ cm}^{-1}$  (ligação H-C-H de diclorometano) e a  $1045\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-O do etanol), demonstrando que o solvente foi eliminado corretamente da fase aquosa da dispersão NSF.

Diante do exposto, conclui-se que os espectros ATR/FTIR das suspensões NS e NSF são muito semelhantes, apesar da presença de bandas de baixa intensidade dos grupos aminopropil na região 1500-1300.

#### 4.1.8.2. Espectroscopia na região do infravermelho das nanopartículas sólidas (FTIR)

Os espectros de infravermelho do APTES e das nanopartículas NS e NSF no estado sólido, estão apresentados na Figura 4.10.

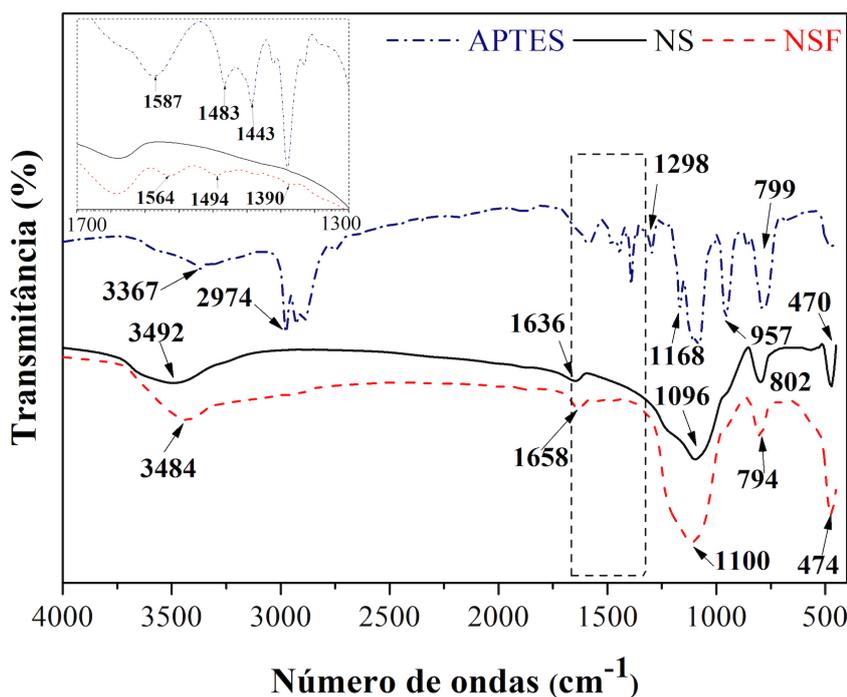


Figura 4.10 – Espectros de infravermelho das amostras sólidas do: reagente de funcionalização (APTES), NS e NSF.

Analisando a Figura 4.10, observa-se para o espectro da NS, algumas bandas importantes, segundo a literatura (SILVERSTEIN *et al.*, 1994; VEJAYAKUMARAN *et al.*, 2008; ZANYAR *et al.*, 2008; PAVIA *et al.*, 2010):

- Banda larga na faixa de  $3484\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde à vibração do estiramento do grupo -OH. A presença deste pico indica a existência de grupos hidroxilas e uma grande quantidade de moléculas de água na superfície e no espaço da intercamada ligados à superfície das nanopartículas NS e à água adsorvida na superfície da NS;
- Banda larga na faixa de  $1636\text{ cm}^{-1}$ , referente à uma provável deformação angular H-O-H, sugerindo a presença de água adsorvida na superfície da NS;
- Banda larga em  $1096\text{ cm}^{-1}$ , característica do estiramento assimétrico Si-O-Si;
- Banda em  $960\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento assimétrico Si-O de grupos silanóis (Si-OH);
- Banda em  $788\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento simétrico Si-O-Si de grupos silanóis (Si-OH);
- Banda em  $470\text{ cm}^{-1}$ , referente à deformação angular O-Si-O.

Sousa (2017) identificou nos espectros de infravermelho de NS, variadas proporções de grupos amina bandas em  $3456\text{ cm}^{-1}$  que definiu como sendo vibração do estiramento do grupo -OH,  $2925\text{ cm}^{-1}$  (deformação angular H-O-H),  $1565\text{ cm}^{-1}$  (estiramento assimétrico Si-O-Si),  $1093\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico Si-O-Si) e  $470\text{ cm}^{-1}$  (estiramento simétrico Si-O-Si), confirmando os resultados aqui verificados.

O espectro APTES, apresentado na Figura 4.10, foi estudado para que fosse possível visualizar as bandas existentes no APTES, para melhor entendimento das bandas que poderiam surgir após o acoplamento da camada orgânica na superfície das nanopartículas NS com os grupos amina. O espectro apresentou-se com as bandas comumente relatadas na literatura devido à presença do grupo amina (estiramento N-H na faixa de  $3367\text{ cm}^{-1}$ , dobramento N-H em torno de  $1298\text{ cm}^{-1}$ , dobramento N-H em torno de  $799\text{ cm}^{-1}$  e estiramento C-N em  $1388\text{ cm}^{-1}$ ).

Quando se compara o espectro da NSF ao da NS, verifica-se duas bandas de absorção a  $2939$  e  $2894\text{ cm}^{-1}$ . Tais bandas estão relacionadas com a vibração de alongamento dos grupos C-H do APTES, bandas que não aparecem no espectro da NS. Além disso o espectro da NS apresentou as seguintes bandas principais: uma banda larga e intensa na faixa de  $1220\text{ cm}^{-1}$  a  $1041\text{ cm}^{-1}$ , que são características do estiramento assimétrico Si-O-Si.

Como pode se observar na Figura 4.10, para a NSF quando comparada à NS, os espectros mostram que, além das bandas mencionadas para Si-O-Si e C-H, outras podem ser observadas em  $1572\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular  $-\text{NH}_2$ ,  $1494\text{ cm}^{-1}$  banda associada a deformação angular -CH<sub>2</sub>- e a banda em  $1390\text{ cm}^{-1}$  é referente a deformação angular -CH<sub>2</sub>-, onde todas essas bandas são características do grupo aminopropil do APTES. A banda em  $796\text{ cm}^{-1}$  é característica do estiramento simétrico Si-O-Si e a banda em  $468\text{ cm}^{-1}$  está relacionada à deformação angular de O-Si-O. Nessa mesma posição do espectro, a amostra de NSF também indicou a presença desse estiramento, ao contrário da amostra de NS, indicando a funcionalização da nanossílica pelo grupo amina, produzindo a NSF. Além disso, os picos ao redor de  $794\text{ cm}^{-1}$  na NSF podem ser atribuídos à vibração simétrica de alongamento Si-O-Si, enquanto a vibração de flexão aparece próximo a  $474\text{ cm}^{-1}$  (GU *et al.*, 2017a; RASHAD, 2014).

#### 4.1.10. Termogravimetria (TGA)

As curvas da porcentagem de perda de massa das nanopartículas NS e NSF em função da elevação da temperatura e da derivada da perda de massa em função do tempo, são apresentadas nas Figuras 4.11, Figura 4.12 e Tabela 4.6.

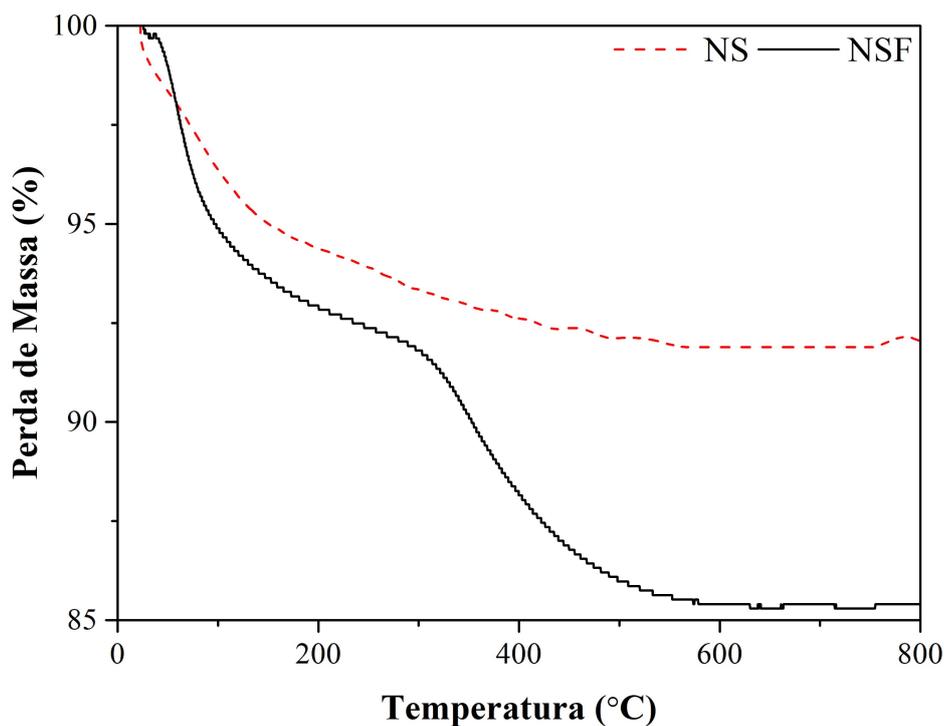


Figura 4.11 – Perda de massa registrada pelos dados TGA sob ar atmosférico para as temperaturas de 20 °C a 800 °C para as nanopartículas NS e NSF.

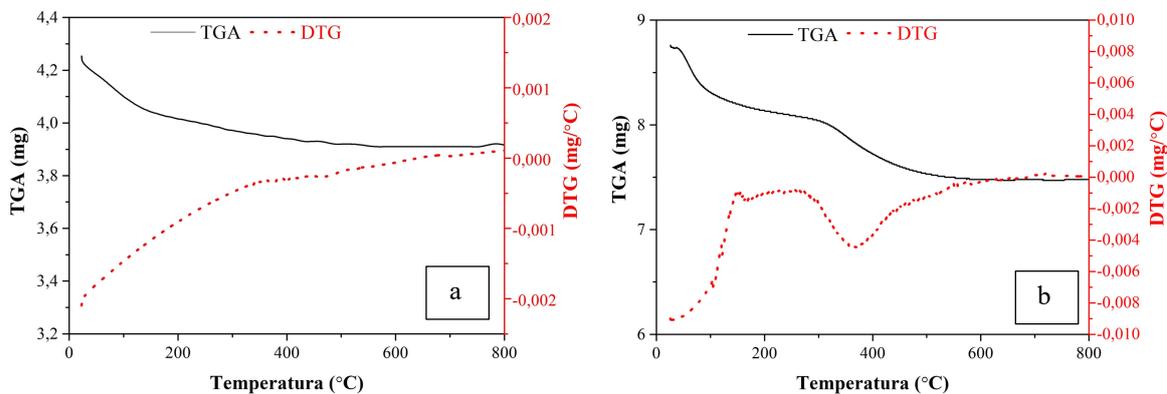


Figura 4.12 – Curva TGA/DTG das nanopartículas, apresentando o comportamento sob ar atmosférico no intervalo de temperatura de 20 °C a 800 °C: (a) NS; (b) e NSF.

Pela Figura 4.12 e também pela Tabela 4.6, é possível perceber que as perdas de massa são caracterizadas pelas curvas TG enquanto as suas derivadas (DTG) evidenciam os picos com as faixas de temperatura que envolvem os processos. Quando se compara os resultados de perda de massa para as duas nanossílicas, observa-se que houve um aumento da perda de massa de 82,63% da NSF em relação à perda de massa da NS, fato atribuído à incorporação dos grupos amina, condizente com a literatura (COLLODETTI, 2013, GU *et al.*, 2017; SOUZA, 2017; IDRIS *et al.*, 2019).

Monasterio *et al.* (2015) sugerem que os resultados de perda de massa em três etapas, no qual o primeiro passo corresponde à liberação de água, enquanto a segunda entre 200°C e 400°C, corresponde à condensação dos grupos silanol em siloxanos e a última etapa, entre 450°C e 800°C, correspondente à decomposição de grupos amina.

Tais etapas estão apresentados na Tabela 4.6, que detalha os percentuais de perda de massa por faixa de temperatura avaliada no ensaio de TGA e o resíduo obtido para as nanossílicas NS e NSF.

Tabela 4.6 - Percentuais de perda de massa obtidos pelos dados TGA para as nanossílicas NS e NSF.

Tipo de Nanossílica	Perda de massa por faixa de temperatura (%)								Resíduo (%)
	23°C - 100°C	100°C - 200°C	200°C - 300°C	300°C - 400°C	400°C - 500°C	500°C - 800°C	23°C - 800°C	100-800	
NS	3,66	1,95	1,24	0,76	0,51	0,76	8,00	4,63	91,76
NSF	5,14	2,05	1,23	3,98	2,46	3,13	14,61	9,99	85,39

A TGA das nanopartículas NSF (Figura 4.11) mostra uma elevada perda de massa em temperaturas inferiores à 350°C. Segundo Gu *et al.* (2017a), esta perda de massa pode ser atribuída à dessorção e evaporação da água que foi adsorvida na superfície da NS durante o processo de funcionalização.

Analisando a perda de massa (Figura 4.11) e a curva de TGA (Figura 4.12) das nanopartículas NS, observa-se maior perda de massa na faixa de 23°C-100°C (3,53%). Vale ressaltar que o ponto de ebulição da dispersão NS (informado pelo fabricante) é 100°C.

Na faixa de temperatura entre 23°C-300°C (6,59%), observa-se ainda perda de massa que, segundo Sun *et al.* (2005), Wu *et al.* (2016) e Sousa (2017) ainda está associada à evaporação da água adsorvida na NS bem como há a possibilidade de água proveniente das reações de

condensação de grupos silanóis. Na faixa de temperatura de 300°C-1000°C é interessante verificar que há uma discreta perda de massa despreendida (1,42%) que corresponde a 12,48% de toda a perda de massa obtida no ensaio.

Idris *et al.* (2019) destacam duas etapas distintas quanto à perda de massa em nanopartículas aminofuncionalizadas: a primeira nas temperaturas 100°C, devido à remoção de água e etanol fisicamente absorvidos, em 230°C, indicando a remoção de silanóis voláteis e grupos hidroxila superficiais na NSF, onde segundo Mueller *et al.* (2003) e Dai *et al.* (2015), se destaca a perda de massa devido à adsorção física de agentes de acoplamento silano. A segunda etapa está na faixa de temperatura de 500 a 800° C, faixa que corresponde à decomposição de grupos funcionais ligados por fortes ligações químicas, correspondente, segundo Stuart (2004) e Majoul *et al.* (2015), ao término da condensação dos grupos silanóis residuais e decomposição térmica dos novos grupos funcionais, correspondentes aos picos identificados nos espectros de infravermelho em 3484 cm<sup>-1</sup> e 3492 cm<sup>-1</sup>.

Quando se avalia a Tabela 4.6, observa-se que a NSF, na faixa de temperatura 23°C-300°C também apresentaram perdas de massas, que, segundo Vejayakumaran *et al.* (2008) podem ser atribuídas à eliminação da água adsorvida e de água proveniente de reações de condensação de grupos silanóis. Vale ressaltar que o ponto de ebulição do APTES é entre 213°C a 216°C, possivelmente justificando o ponto de inflexão verificado na Figura 4.12, entre 200°C e 300°C. Na faixa de temperatura 300°C-1000°C provavelmente ocorreu a decomposição da parte orgânica, onde é verificado perda de massa total maior (43,75%), quando comparada à NS.

Assumindo que o processo de degradação térmica que leva à quebra da ligação Si-C acontece na faixa 300°C-600°C (GU et al, 2017a), o que corresponde à oxidação e pirólise do do grupo aminopropil do APTES, e portanto, conduz à perda deste, desenvolveu-se uma metodologia de cálculo para possibilitar a quantificação das razões molares APTES/NSF (E), a partir das Equações 4.1 a 4.4:

$$\text{SiO}_2 = \text{R} + \text{P} \quad (25\text{-}300^\circ \text{C}) \quad (\text{Equação 4.1})$$

$$\text{APTES} = \text{P} \quad (>300^\circ \text{C}) \quad (\text{Equação 4.2})$$

$$N^{\text{APTES}} = \frac{(\% \text{APTES})}{MM^{\text{APTES}}} \quad (\text{Equação 4.3})$$

$$N^{NS} = \frac{SiO_2}{MMSiO_2} - \frac{(\%APTES)}{MM^{APTES}} \quad (\text{Equação 4.4})$$

Onde:

$SiO_2$  = porcentagem de  $SiO_2$  (%)

R= resíduo (%);

P = perda de massa no ensaio TG (intervalo de temperatura analisada) (%)

APTES= porcentagem de aminopropil (%)

$N^{APTES}$ =n° de mol APTES

$N^{NS}$ = n° de mol NS

$MM^{APTES}$  = massa molar APTES

$MM^{NS}$ = massa molar NS

$MMSiO_2$ = massa molar  $SiO_2$

Foram calculadas as razões molares APTES/NSF (Teórica - T), entre grupos amina e NS, com as quantidades molares de APTES e NS teóricas utilizadas na produção da NSF e as razões molares APTES/NSF (Experimental - E), obtidas a partir dos dados de TG apresentados na Figura 4.12. Assim, apresenta-se na Tabela 4.7, valores de APTES/NSF (T) e APTES/NSF (E), de modo a comprovar a eficiência do procedimento de funcionalização realizado.

Tabela 4.7 - Valores de grupos amina teórico (T) e Experimental (E) obtido pela TGA, para a nanossílica NSF.

Tipo de Nanossílica	Perda de massa entre 23°C-300°C (% P)	W aminopropil verificada no experimento (%)	APTES/NS (T) $\times 10^2$	APTES/NS (E) $\times 10^2$
NSF	91,8	6,4	10,1	10,4

Analisando a Tabela 4.7, observa-se que os grupos amina foram em sua totalidade, enxertados na superfície da NSF, fato que pode ser atribuído aos valores obtidos para APTES/NS (E). Ao comparar as razões molares teóricas APTES/NS (T) com as razões molares calculadas, verifica-se um valor superior de cerca de 3% às razões molares teóricas. Isto pode estar relacionado ao fato de que a hidrólise pode não ter sido completa, restando grupos  $SiO(CH_2CH_3)$ , o que levaria a erros na estimativa. Isso pode ser confirmado pela técnica de ATR/FTIR, já que a análise mostrou evidência de bandas referentes ao

estiramento assimétrico e simétrico de (C-O) de grupos etóxi, como já discutido anteriormente. Collodetti (2013) comenta que a decomposição dos siloxanos não é elementar, podendo ocorrer interação entre os elementos e formação de outros compostos.

Outro aspecto importante a salientar, de acordo com os resultados de TG e FRX (Tabela 4.5), é quando se compara a mesma quantidade em massa de NS com a de NSF, tem-se na NS apenas SiO<sub>2</sub>, enquanto a NSF se apresenta com SiO<sub>2</sub> e aminopropil, ou seja, para 1g de NS tem-se 0,929g de SiO<sub>2</sub>, enquanto 1 g de NSF tem-se cerca de 0,871 g de SiO<sub>2</sub> somado a 0,0576g de grupos amina que estão enxertados na SiO<sub>2</sub>.

Gu *et al.* (2017a) verificaram perda de massa para a NS funcionalizada semelhantes às da NS, para temperaturas inferiores a 350 °C. No entanto, em temperaturas entre 350 °C e 550 °C, a NSF sofreu uma súbita perda de massa, o que corresponde à oxidação e pirólise do APTES da superfície da NSF. Os autores concluíram que a massa residual após 550° C representou o conteúdo enxertado do agente funcionalizante na NSF, confirmando que o reagente ancorado na superfície da NS.

#### 4.1.11. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Os resultados do ensaio de RMN-MAS <sup>29</sup>Si contendo os espectros da NS e NSF, os seus respectivos picos deconvoluídos e as curvas resultantes dos picos utilizados para análise estão mostrados na Figura 4.13.

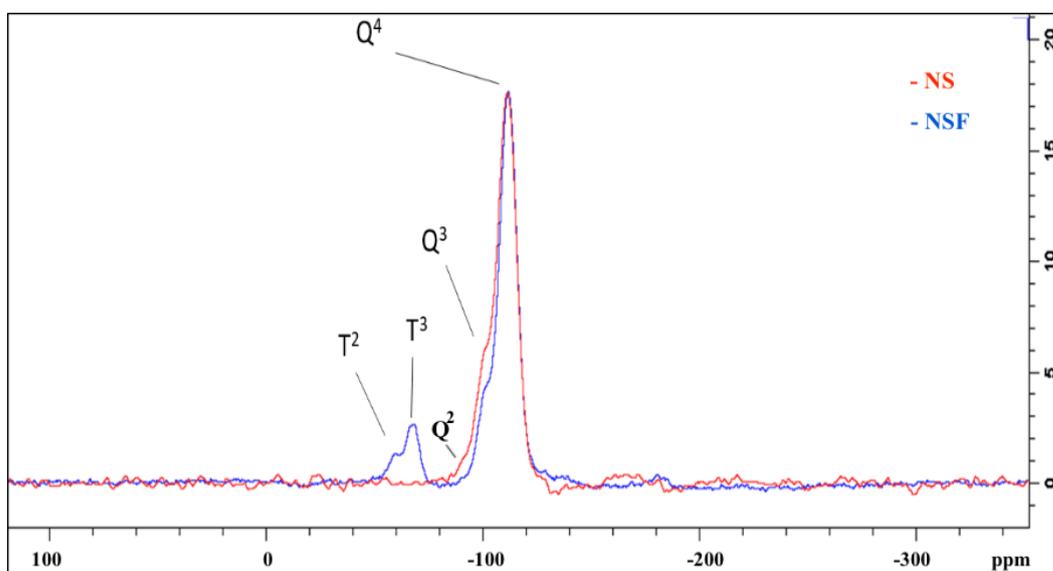


Figura 4.13 - Espectro de <sup>29</sup>Si da NS e NSF, obtido via RMN de sólidos (99 MHz).

A observação dos sinais dos átomos de silício  $Q^1$ ,  $Q^2$ ,  $Q^3$  e  $Q^4$  das amostras NS e NSF é possível devido às variações no deslocamento químico de 10 ppm, devido às variações no deslocamento químico da ordem de 10 ppm ( $Q^4 \approx 110$  ppm,  $Q^3 \approx 100$  ppm,  $Q^2 \approx 90$  ppm (NASSAR *et al.*, 2002; MONREDON, 2004). As espécies,  $Q_2$ ,  $Q_3$  e  $Q_4$  representam  $Si(-O-Si)_2(OH)_2$ ,  $Si(-O-Si)_3(OH)$  e  $Si(-O-Si)_4$  (CHEN *et al.*, 2009).

Ao se observar a análise de silício no estado sólido pela Figura 4.13, foram identificados, para a NSF, as espécies  $Q^4$  ( $\approx -112$  ppm,  $SiO_4$ ),  $Q^3$  ( $\approx -101$  ppm,  $SiO_3(OH)$ ),  $T^3$  ( $\approx -67$  ppm,  $SiO_3R$ ) e  $T^2$  ( $\approx -59$  ppm,  $SiO_2(OH)R$ ). O sinal de ressonância mais intenso ( $-112,4$  ppm) pode ser atribuído a unidades  $Q^4$  correspondentes à quatro ligações siloxano enquanto os picos  $Q^3$  e  $Q^2$  correspondem a grupos hidroxila ligados à superfície da sílica formando os grupos silanóis (Tabela 4.8).

Para uma suspensão de nanossílica coloidal de tamanho de partícula menor, a proporção de grupos silanóis superficiais é muito superior àquelas com partículas de maior tamanho. Ramsay *et al.* (1994) e Sousa (2017) relataram que, em dispersões coloidais de nanopartículas ( $\sim 7$  nm), estas nanopartículas coexistem com uma alta proporção (20%) de espécies oligoméricas. Em função do diâmetro médio da NS utilizada (5 nm segundo o fabricante, 7 nm, segundo DLS e 14,31 nm, segundo MET), provavelmente esta NS se pode se apresentar como espécie oligomérica.

Procedeu-se à deconvolução espectral para processamento destes sinais, visando melhorar a visualização dos tipos de silício presentes na amostra NS e NSF, estando apresentada na **Figura 4.14**.

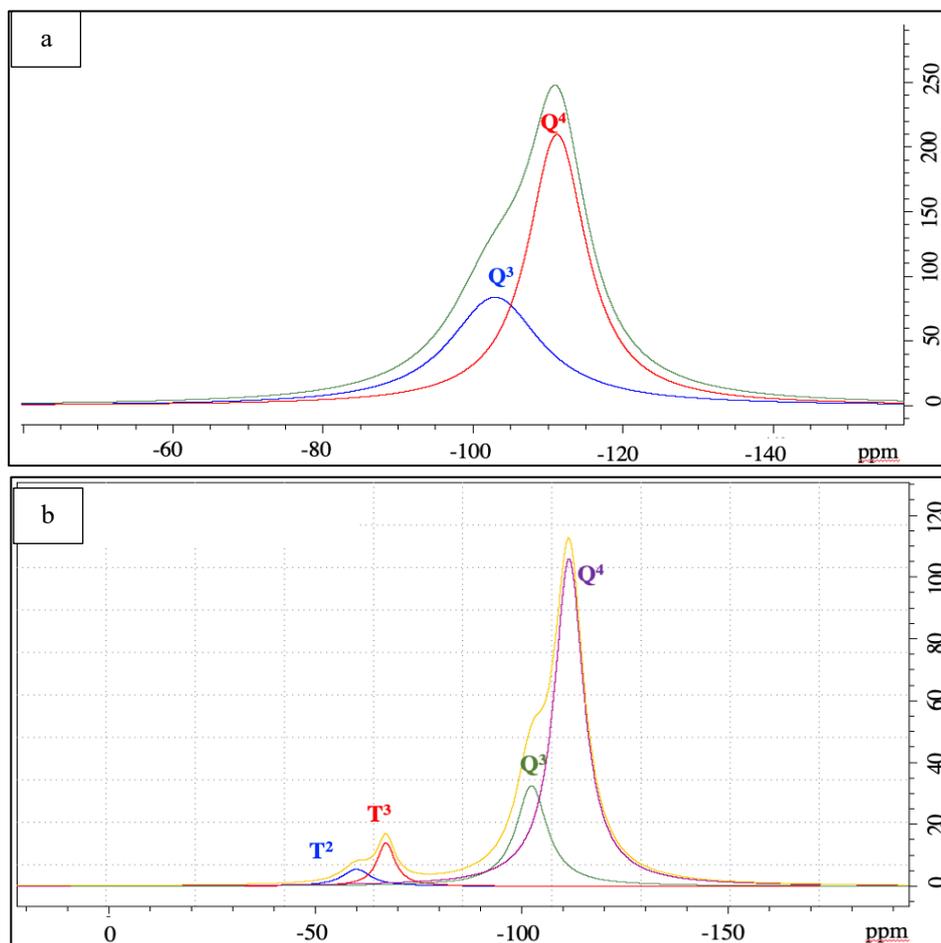


Figura 4.14 - Deconvolução do espectro de  $^{29}\text{Si}$ : (a) NS (somatório em verde); (b) NSF (somatório em amarelo).

Comparando-se o espectro da amostra funcionalizada (Figura 4.14b) com o da amostra de sílica antes da funcionalização (Figura 4.14a), pode-se perceber que a funcionalização acarretou no aparecimento de espécies de silício T. Na Tabela 4.8, estão resumidas as posições dos picos nos espectros de RMN do  $^{29}\text{Si}$  para a NS e NSF.

Tabela 4.8 – Posição dos picos no RMN  $^{29}\text{Si}$ , referente aos diferentes tipos de silício existente nas amostras NS e NSF.

Tipo de Nanossílica	Deslocamento químico (ppm)						
	$\text{T}^1$	$\text{T}^2$	$\text{T}^3$	$\text{Q}^1$	$\text{Q}^2$	$\text{Q}^3$	$\text{Q}^4$
NS	-	-	-	-77,4	-91,7	-100,71	-111,26
NSF	51,89	-59,04	-67,44	-	-	-97,88	-111,46

Segundo Nassar *et al.* (2002), a mudança da ligação SiO para Si-C, transforma silício Q em silício T, causando uma mudança nos deslocamentos químicos de aproximadamente 45 ppm. As unidades T correspondem a regiões de 40 a 80 ppm e a separação entre os picos é de 10 ppm ( $T^3 \sim -65$  ppm,  $T^2 \sim -55$  ppm,  $T^1 \sim -45$  ppm). Chen *et al.* (2009), destacam que neste caso,  $T^1$ ,  $T^2$  e  $T^3$  representam R-Si(-O-Si)(OH)<sub>2</sub>, R-Si(-O-Si)<sub>2</sub>(OH) e R-Si(-O-Si)<sub>3</sub>, sendo R os grupos amina. Vale destacar que, além do aparecimento dos sinais das espécies T, houve uma diminuição na proporção das espécies Q<sub>3</sub> (Figura 4.13), provavelmente porque a “metade” SiR proveniente do APTES se ligou a uma hidroxila da NS.

Os espectros das amostras NSF (Figura 4.14b), contendo os grupos amina ligado ao silício, apresentaram além de Q<sup>4</sup> (-111,83 ppm) e Q<sup>3</sup> (-97,88 ppm), outros picos característicos de ligações Si-C, tais como T<sup>3</sup> (-67,44 ppm), T<sup>2</sup> (-59,04 ppm) e T<sup>1</sup>. (A condensação completa entre os grupos Si-OH resulta na ausência de Q<sub>2</sub>, Q<sub>3</sub>, T<sub>1</sub> e T<sub>2</sub> (CHEN *et al.*, 2009). É possível sugerir que a condensação dessa amostra tenha sido incompleta, pois, apesar da ausência de Q<sup>1</sup> e T<sup>1</sup>, os picos Q<sup>3</sup> e T<sup>2</sup> são evidentes.

Ao se observar o espectro da NS (Figura 4.13), verifica-se o sinal de ressonância mais intenso a - 111,26 ppm, o qual pode ser atribuído a unidades Q<sup>4</sup> correspondentes a quatro ligações siloxano (Tabela 4.8). Os picos em - 100,71 e - 91,7 ppm são atribuídos às unidades Q<sup>3</sup> e Q<sup>2</sup>, respectivamente. A ressonância Q<sup>3</sup> e Q<sup>2</sup> correspondem a grupos hidroxila ligados à superfície da sílica formando os grupos silanóis. Os picos em Q<sub>4</sub> e Q<sub>3</sub> estão mais alargados em relação à NS, porém a partir dos espectros apresentados, não é possível fazer avaliações quantitativas, visto que não foram feitos estudos de tempo de relaxação e, portanto, o tempo entre os pulsos não foi otimizado para que fosse possível fazer análises quantitativas. Seria também necessário aumentar o número de acumulações para melhorar a razão sinal/ruído.

Para a NSF, a análise do espectro de RMN de <sup>29</sup>Si (Figura 4.14), o espectro de R demonstra a presença de espécies Q<sup>4</sup> (~112 ppm, SiO<sub>4</sub>); Q<sup>3</sup> (~101 ppm, SiO<sub>3</sub>(OH)), T<sup>3</sup> (~67 ppm, SiO<sub>3</sub>R) e T<sup>2</sup> (~59 ppm, SiO<sub>2</sub>(OH)R) (GOMES *et al.*, 2013). Thomé *et al.* (2019) verificaram em estudos de RMN com sílica aminofuncionalizada, o surgimento do pico T<sup>3</sup> ~ -71,2 ppm e atribuíram que, partindo-se da evidência deste pico, pode-se concluir que o enxerto de grupos 3-aminopropil foi bem-sucedido.

Continuando a análise de RMN  $^{13}\text{C}$  da NSF (Figura 4.15), esta apresentou quatro sinais distintos, três destes atribuídos aos carbonos do grupo propil proveniente do precursor aminopropil ( $\text{C}^1$ ,  $\text{C}^2$  e  $\text{C}^3$ ). Sendo  $\text{C}^1$ , carbono ligado ao silício ( $-\text{CH}_2-\text{Si}$ );  $\text{C}^2$ , carbono ligado a outros dois carbonos ( $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ ) e  $\text{C}^3$ , carbono ligado ao grupo amina ( $\text{NH}_2-\text{CH}_2-$ ). Os valores dos deslocamentos químicos observados nessas amostras se assemelham aos valores apresentados na literatura (ALBERT *et al.*, 1994; NASSAR *et al.*, 2002; ZUB; CHUIKO, 2006; PÁLMAI, 2012; SOUSA, 2017; THOMÉ *et al.*, 2019). Na amostra NSF,  $\text{C}^1$  foi em 10,2 ppm,  $\text{C}^2$  em 24,33 ppm e  $\text{C}^3$  em 44,21 ppm.

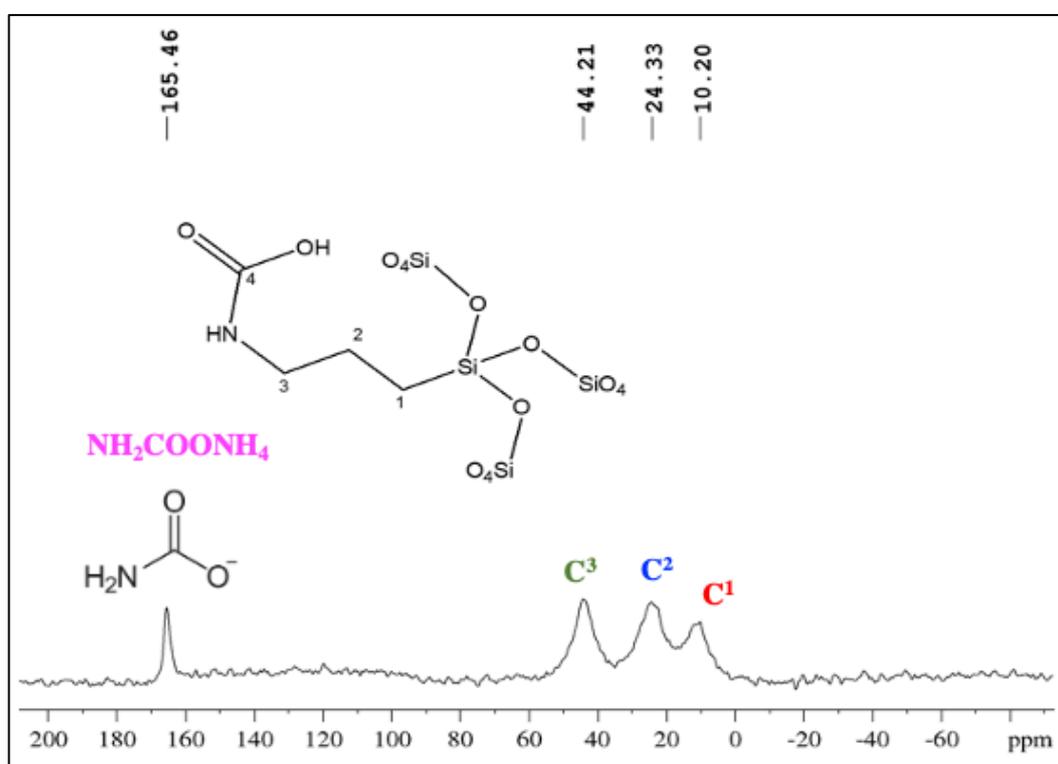


Figura 4.15 Espectro de  $^{13}\text{Si}$  da amostra NSF após secagem, obtido via RMN de sólidos (125 MHz) (MUNGUÍA-CORTÉS *et al.*, 2017).

Vale destacar que foi detectado um quarto sinal no espectro da Figura 4.15, o qual apresentava-se com sinal 165,46 ppm, sendo identificado dois hidrogênios ligados ao mesmo átomo de carbono.

Segundo Ek *et al.* (2004) um  $\text{CH}_2$  origina dois sinais de hidrogênio quando é vizinho de um estereocentro, neste caso, carbonos tetraédricos com 4 grupos diferentes seriam chamados de estereocentro. Neste caso, sendo o  $\text{CH}_2$  em questão vizinho de outro  $\text{CH}_2$  e de um

nitrogênio, esperava-se que a presença do estereocentro fosse atribuída ao nitrogênio ligado a três grupos diferentes. Assim, levantou-se a hipótese que ao menos um dos hidrogênios ligados ao nitrogênio na molécula de APTES poderia ter sido substituído por outro ligante. Duas hipóteses foram estudadas para explicar a presença deste ambiente quiral: a primeira, que o nitrogênio poderia ter se ligado ao silício (EK *et al.*, 2004) e a segunda, que o nitrogênio poderia ter se ligado a uma molécula de CO<sub>2</sub> (MUNGUÍA-CORTÉS *et al.*, 2017).

Assim, procedeu-se ao experimento *Heteronuclear Multiple Bond Correlation* (HMBC), com objetivo de estabelecer qual tipo de correlação existe entre o carbono e hidrogênio (<sup>13</sup>C-<sup>1</sup>H). A hipótese confirmada foi a da ligação do nitrogênio com CO<sub>2</sub>. O experimento HMBC, mostrou correlação do CH<sub>2</sub> com um carbono em 165,5 ppm, característico de carbamato. O sinal deste carbono também foi visível no espectro da amostra no estado sólido (Figura 4.16).

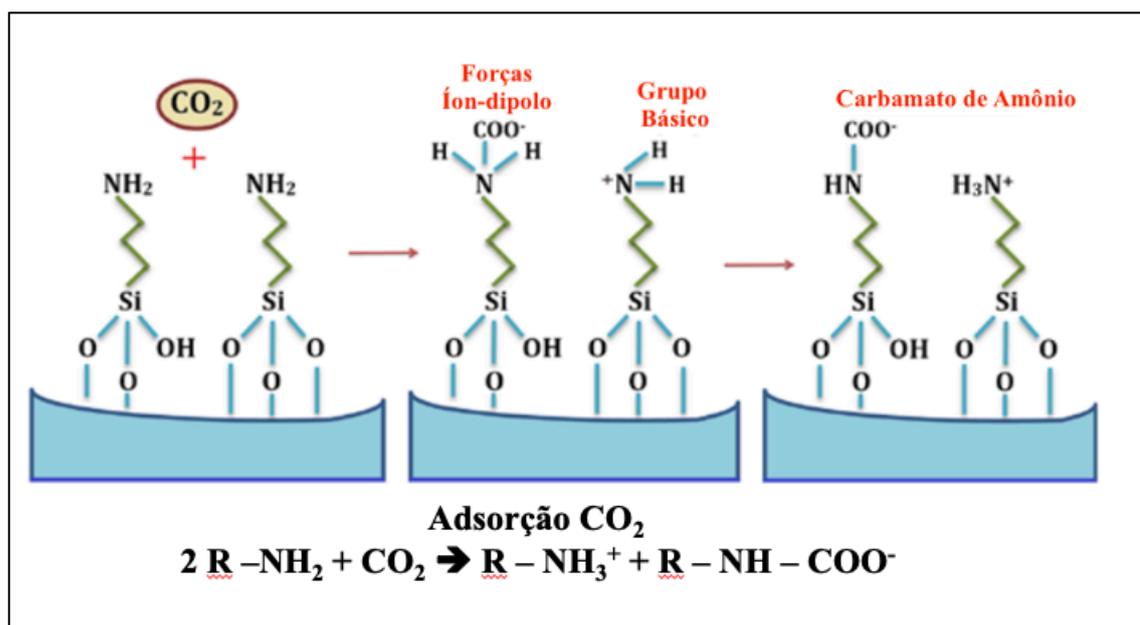


Figura 4.16 - Experimento de HSQC da amostra de sílica funcionalizada após secagem (DMSO-d<sub>6</sub>, 500 MHz).

Uma provável hipótese para o sinal de carbamato verificado na Figura 4.15, é que durante o processo de secagem, a amostra possa ter absorvido CO<sub>2</sub> da atmosfera, sendo este incorporado à estrutura pela ligação com o nitrogênio da amina.

## 4.2. ESTUDO DA NSF EM PASTAS DE CIMENTO

Neste item são apresentados e discutidos os resultados da influência da NSF em ensaios de pastas de cimento no estado fresco e endurecido.

### 4.2.1. Ensaio de *mini slump*

A partir da condição de espalhamento proposta no ensaio de *mini slump* para a pesquisa, foi possível avaliar a consistência das pastas utilizando o teor de aditivo superplastificante para cada pasta de modo a corresponder ao intervalo proposto. Os resultados individuais referentes ao espalhamento, obtidos neste ensaio, estão apresentados no Apêndice A.

#### 4.2.3.1. Teor de aditivo superplastificante das pastas

Na Figura 4.17 estão apresentados os teores de aditivo superplastificante, determinados para cada pasta estudada por tentativa e erro, para que a abertura de cada pasta no ensaio de *mini slump* resultasse na condição fixa de espalhamento proposta ( $110 \pm 10$ mm).

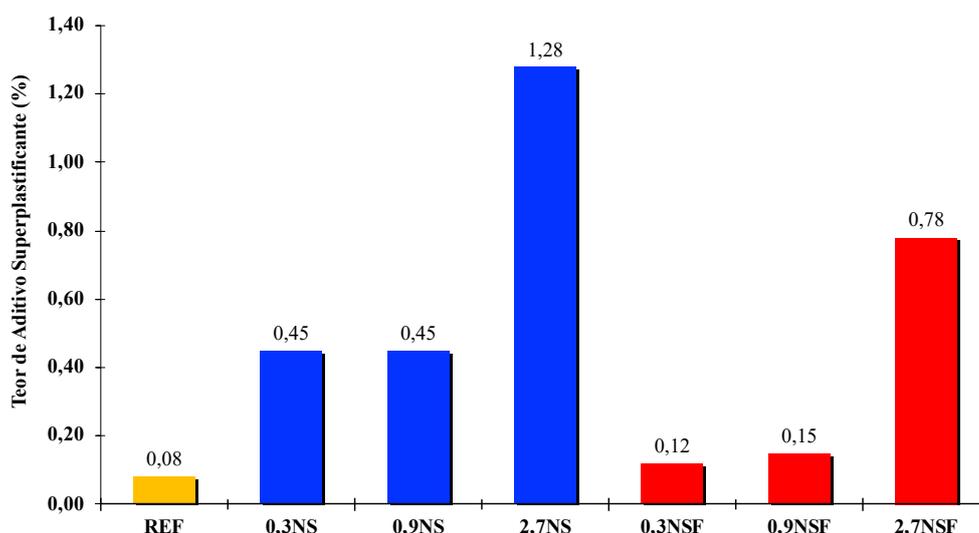


Figura 4.17 – Teor de aditivo superplastificante em relação à massa de materiais cimentícios das pastas estudadas.

De modo geral, ao analisar os teores de aditivo superplastificante nas pastas (Figura 4.17) verificou-se que ao substituir o cimento Portland pela NS ou NSF, as pastas se tornaram mais consistentes em comparação à pasta REF, fato que pode ser comprovado pela necessidade de maior teor de aditivo SP. Isso é justificado pela alta área superficial da NS e da NSF, superior à do cimento CP I. Quando se compara a área específica do cimento utilizado nesta pesquisa ( $0,34 \text{ m}^2/\text{g}$ ) com a da NS utilizada nesta pesquisa ( $305 \text{ m}^2/\text{g}$ ), percebe-se a grande diferença entre as partículas, onde a NS se apresenta cerca de 900 vezes com maior área específica quando comparada ao cimento, o que reflete uma maior necessidade de consumo de água para molhar a superfície das partículas constituintes das pastas com NS.

Esse mesmo resultado foi observado por Berra *et al.* (2012), Bolhassani e Samani (2015), Chen *et al.* (2016), Li *et al.* (2018), Andrade *et al.* (2019), Fraga (2019) e Oliveira (2019) que verificaram que à medida em que se aumenta o teor de NS em pastas de cimento, há uma maior demanda por aditivo superplastificante para manter o mesmo espalhamento, quando comparados à pasta de referência. Segundo os autores, esse comportamento é justificado pelo aumento da adsorção de água da mistura em função do aumento de partículas de NS que possuem maior superfície específica quando comparada ao cimento.

Gu *et al.* (2017a) avaliaram a dispersão de NS e NSF funcionalizada com grupos amina, dispersando-as em solução de poros alcalinos, a fim de avaliar o comportamento dos cátions  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{K}^+$  quanto à adsorção em misturas cimentícias. Como resultado, verificaram que a carga superficial das partículas NS e NSF pode localmente mudar de negativa para positiva, dependendo da concentração de cátions adsorvidos. Verificaram ainda que à medida em que se aumentava a concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  na dispersão NS, os cátions eram atraídos pela NS e o potencial zeta aumentava, passando de negativo a positivo, fazendo com que as forças atrativas entre os grupos silanol da superfície da NS e o  $\text{Ca}^{2+}$  adsorvido em outra partícula NS adjacente não proporcionassem a repulsão entre essas partículas, resultando na agregação e floculação de partículas. Quando avaliaram a NSF em solução porosa alcalina, a mesma passou de estável para instável, ao longo de 10 horas, provavelmente devido à reação pozolânica gradual entre o hidróxido de cálcio na solução porosa e o núcleo da NSF, proporcionando uma separação da camada superficial da NSF e o núcleo, resultando em menor floculação de partículas.

Gu *et al.* (2017b) realizaram estudos em pastas de cimento com NSF obtida por hidrólise e condensação de NS coloidal com teor de sólidos 30%, utilizando-se teor de substituição de cimento por 0,3%, 1%, 2% e 3% de NSF em pastas com relação a/agl 0,4 e avaliaram a interação da NSF funcionalizada com aditivo superplastificante policarboxilato (PCE) contendo agente de acoplamento de aminosilanos. Verificaram a formação de uma estrutura núcleo-concha-concha durante a hidratação, no qual a concha de PCE exibiu propriedades aprimoradas de repulsão eletrostática e estérica, melhorando a dispersão das nanopartículas devido à polaridade destes com o grupo aminopropil presente na superfície da NSF, justificando assim, o menor teor de aditivo superplastificante nas pastas com NSF, devido à afinidade superficial da NSF com o aditivo. Diante do exposto, observa-se que há uma interação entre a NSF e o aditivo superplastificante na mistura das pastas no estado fresco.

Neste sentido, seguindo a sugestão de Gu *et al.* (2017a), sugere-se uma eventual separação da camada da amina do núcleo de sílica durante a etapa de hidratação da mistura cimentícia. Porém, para que a hipótese seja validada, é necessário um estudo detalhado da interação do aditivo superplastificante, da NSF e do potencial zeta ao longo das etapas de hidratação da mistura cimentícia.

#### 4.2.2. Ensaio de determinação dos tempos de pega

O ensaio de determinação dos tempos de pega foi realizado como mecanismo auxiliar ao estudo da hidratação das pastas de cimento, como uma análise inicial do comportamento mecânico das pastas estudadas. Na Tabela 4.9 são apresentados os resultados obtidos quanto ao tempo de início de pega, a partir da penetração da agulha do Aparelho de Vicat nas pastas de cimento estudadas.

Tabela 4.9 - Resultados dos tempos de início de pega das pastas de cimento.

Pasta	Tempo de Início de pega (h:min)
REF	4:30
0,3NS	5:00
0,9NS	6:20
2,7NS	6:10
0,3NSF	7:10
0,9NSF	18:20
2,7NSF	48:40

Observando os resultados dos tempos de início de pega da Tabela 4.9, nota-se que o teor de NS e NSF exerce influência no comportamento das pastas, uma vez que retardou consideravelmente as reações de pega das pastas contendo NSF.

É interessante salientar que os tempos de final de pega não foram determinados devido à limitação do processo de ensaio, que não permitiu a captura deste tempo final, tendo em vista o retardo das reações de pega para as pastas contendo NSF, onde se pode destacar a pasta contendo 2,7NSF, a qual apresentou início de pega somente nas primeiras 48 horas, cerca de 2 dias após o início do ensaio, estendendo-se o período de ensaio, provavelmente devido à extensão do período de indução, o que impediu que o cimento iniciasse a pega.

Abd.El.Aleem *et al.* (2014), afirmaram que a NS contribui não apenas no efeito filer, mas também como ativador para promover a reação pozolânica em materiais cimentícios, o que potencializa a formação de produtos de hidratação. Devido à aceleração do processo de hidratação das fases do cimento por causa da elevada finura e da elevada superfície específica da NS, os autores analisaram o teor de água requerido para alcançar a consistência padrão com o aumento da quantidade de NS até o teor de 6%. Concluíram que quando se aumentou o teor de água, os tempos de pega aumentaram com o aumento do teor de substituição. Quando se avalia os resultados apresentados na Tabela 4.9, verifica-se que houve também a necessidade de aumentar o teor de aditivo superplastificante à medida em que se aumentou o teor de substituição de NS, resultando em tempos de pega superiores aos da pasta de referência.

Andrade (2017) associou os tempos de pega às curvas de fluxo de calor, em sua pesquisa. O autor concluiu que a adição de NS acelerou a cinética da reação do cimento, comprovando esta teoria pelos valores da taxa de aceleração obtidos para estas pastas os quais apresentaram-se maiores, em comparação com a mistura de referência. O autor correlacionou o incremento do tempo de início de pega de pastas contendo NS ao teor de aditivo superplastificante, o qual pode retardar a cinética da reação de hidratação do cimento, sobretudo o período de indução.

Segundo Lyra *et al.* (2012), dois fenômenos são responsáveis por esse comportamento. Primeiramente, os grupos ionizáveis das moléculas poliméricas do aditivo atuam nas cargas superficiais das partículas de cimento, diminuindo a concentração de  $\text{Ca}^{+2}$ , o que torna a

precipitação mais lenta. Além disto, a formação de camadas adsorvidas do aditivo na superfície das partículas de cimento dificulta a aproximação das moléculas de água, levando a uma redução da taxa de dissolução do cimento anidro. Zhao *et al.* (2017) também observaram um retardamento do período de indução em pastas de cimento com aditivo superplastificante em relação à amostra de referência. Os autores comentam que os polímeros recobrem a superfície dos grãos de cimento, dificultando a troca de água e íons no sistema, portanto, a taxa de hidratação diminui.

### **4.2.3. Ensaio de reologia do tipo fluxo rotacional**

Logo após a confecção das pastas no misturador de alta energia, elas permaneceram em repouso à temperatura de 23°C até que completasse 15 min desde o primeiro contato do cimento com a água. Após este período, as pastas foram ensaiadas na geometria placa-placa (placas paralelas).

Foram executados dois tipos de ensaio: o ensaio de fluxo rotacional para determinação da viscosidade e do comportamento reológico, ou seja, a relação tensão de escoamento pela taxa de cisalhamento, que determina dois parâmetros: tensão de escoamento e viscosidade. Também foi realizado o ensaio oscilatório, para determinação do endurecimento, ou seja, o ganho do módulo de elasticidade ao longo do tempo sob aplicação de baixas taxas de cisalhamento.

#### **4.2.3.2. Tensão de escoamento das pastas**

Os valores de tensão de escoamento foram determinados pelos ensaios de fluxo, analisados a partir do modelo de *Herschel-Bulkley*, e a viscosidade aparente das pastas. Conforme sugestão de Collodetti (2013), utilizou-se para análise apenas o último grupo de variação de taxa de cisalhamento, referentes às duas últimas rampas, pertencentes ao último ciclo de ensaio.

No Apêndice B estão apresentados os resultados individuais referentes à tensão de escoamento de todas as pastas investigadas, determinados pelas rampas de ida (aceleração)

e rampas de volta (desaceleração), com suas respectivas curvas referentes à tensão de escoamento, viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Algumas curvas, tanto na rampa de ida quanto na rampa de volta, apresentaram diferenças de valores de tensão de escoamento. Para cálculo da tensão de escoamento, adotou-se a média da tensão de escoamento das duas últimas rampas e foi considerado igual a zero para aqueles que o modelo indicava número negativo.

Na Figura 4.18, tem-se a representação das curvas reológicas obtidas no ensaio de fluxo apresentadas, sendo possível concluir que todas as pastas estudadas apresentaram comportamento não newtoniano, isto é, pseudoplástico com tensão de escoamento, próximo do comportamento de Bingham ou generalizando para Herschel-Burkley. Todavia, o ajuste para a fórmula teórica de Heschel-Burkley foi satisfatório para análise das pastas analisadas, onde os parâmetros para tensão de escoamento apresentaram ajuste com fator de correlação  $R^2 > 0,98$  para a curva ajustada para a fórmula teórica.

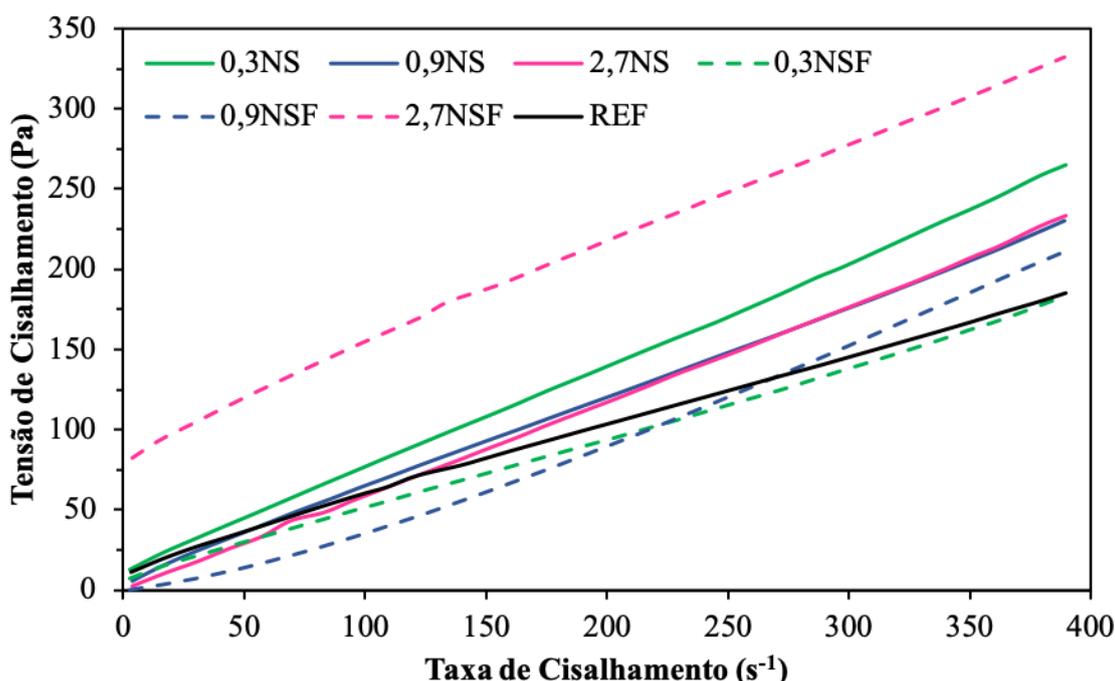


Figura 4.18 – Efeito da substituição de NS e NSF na tensão de cisalhamento x taxa de cisalhamento das pastas de cimento.

Na Figura 4.19, estão apresentados os resultados obtidos para tensão de escoamento das pastas estudadas.

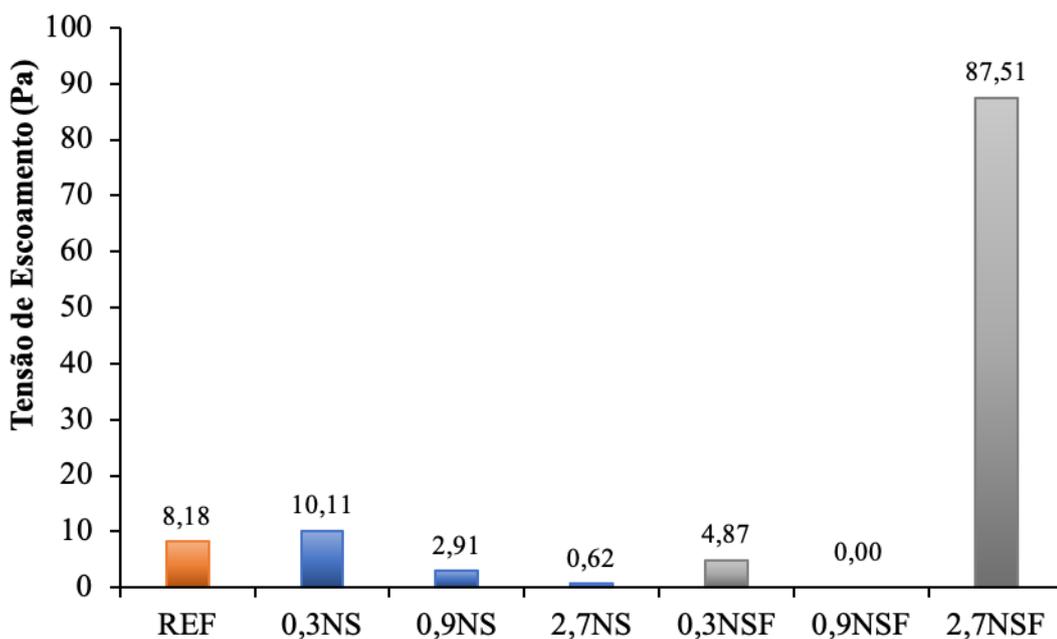


Figura 4.19 – Efeito da substituição de NS e NSF na tensão de escoamento das pastas estudadas.

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.19, verifica-se que todas as pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS ou NSF mostraram ter tensão de escoamento diferentes da pasta referência. A pasta 0,3 NS mostrou aumento em relação à pasta referência de 24%, enquanto as pastas 0,9NS e 2,7NS mostraram redução da tensão de escoamento em relação à pasta REF de 64% e 92%, respectivamente.

É interessante salientar que as pastas 0,3NS e 2,7 NSF apresentam valores típicos da tensão de escoamento proposto por Banfill (1991), na ordem de 10-100Pa, ou até mesmo inferiores à essa literatura, apresentando valores próximos a zero, para as pastas 2,7NS e 0,9NSF, o que é coerente, visto que as duas curvas apresentadas para essas pastas na Figura 4.18 passam muito próximas à origem, semelhante à pastas estudadas por Collodetti (2013) em estudos com NSF.

Quando se avalia os resultados da tensão de escoamento nas pastas com substituição de NSF (Figura 4.19), verifica-se que as pastas 0,3NSF e 0,9NSF apresentaram redução da tensão de escoamento quando comparada à pasta REF, enquanto a pasta 2,7NSF apresentou um valor cerca de 10 vezes maior quando comparada à REF, significando que a tensão mínima necessária a ser aplicada nessa pasta para que elas possam fluir foi maior que a pasta de referência. Há de se destacar ainda que a pasta 0,9NSF apresentou-se muito fluida, sem qualquer resistência ao esforço.

Esse efeito pode ser decorrente da elevada área superficial da NSF, que acaba por consumir uma grande quantidade de água para cobrir e molhar a superfície de suas partículas, e como resultado a água que seria utilizada como lubrificante apenas dos grãos de cimento reduz, de modo que a força de atrito entre as partículas aumenta e, conseqüentemente a resistência para iniciar o fluxo da pasta se eleva à medida que aumenta a tensão de escoamento, assim como verificado por Collodetti (2013) em sua pesquisa com NSF.

Como justificativa para a tensão de escoamento das pastas 0,9NS, 2,7NS, 0,3NSF e 0,9NSF ser inferior à pasta de referência, acredita-se que há efeito dos superplastificantes policarboxilatos, ocorrendo pela sua adsorção na interface sólido-líquido, promovendo repulsão entre as partículas vizinhas. Neste sentido, esse efeito resulta na dispersão das mesmas, porém sua adsorção depende das interações eletrostáticas entre estas e a superfície das partículas (KAUPPI *et al.*, 2005).

Segundo Gu *et al.* (2017a), as forças de repulsão eletrostática são aumentadas com a presença do aditivo SP, gerando forças de repulsão estérica que atuam entre as partículas de cimento e também entre as nanopartículas NS e NSF. Neste caso, quando se faz uma análise das pastas estudadas, de modo geral, verifica-se que estas apresentaram tensão de escoamento inferiores à pasta de referência. A quantidade de aditivo utilizada não foi suficiente para reduzir a tensão de escoamento dos compósitos, efeito este que não pôde ser verificado no ensaio de espalhamento pela metodologia *mini slump*. Assim, pelos resultados obtidos, pode-se concluir que há uma interação entre o grupo amina que recobre a NSF e o aditivo SP, evidenciando que o ensaio de reometria é bem mais sensível na análise dos parâmetros reológicos das pastas de cimento.

Deste modo, as maiores substituições de NS promoveram aumento do consumo de aditivo em relação à pasta de referência para atingir a consistência fixa proposta, alterando, portanto, a fluidez e a tensão de escoamento das pastas. Todavia, a pasta 2,7NSF não seguiu esta tendência, a mistura apresentou-se estabilizada até o final do tempo de pega, seguindo uma tendência diferente das demais pastas. Analisando as curvas do Apêndice B, verifica-se ainda que em muitos casos não ocorre a formação da área de histerese entre as rampas de aceleração e desaceleração, e onde ocorre, esta área de histerese é mínima, o que demonstra que o sistema em questão estava bem disperso.

O comportamento reológico verificado nas pastas estudadas, apontam para características de fluidos binghamianos, confirmando assim a condição de que para que haja o escoamento do material é necessário que se atinja um valor mínimo de tensão de cisalhamento, depois da qual a tensão de cisalhamento permanece diretamente proporcional a taxa de cisalhamento. A semelhança com comportamento newtoniano, averiguada na pasta 2,7NSF, é um alerta para a necessidade de estudos detalhados em relação a utilização de superplastificantes, mesmo quando utilizados em conjunto com NMCS, que tendem a aumentar a resistência de cisalhamento e compacidade da pasta, com o objetivo de assegurar a não segregação das partículas.

#### 4.2.3.3. Viscosidade aparente das pastas

As curvas reológicas referentes à viscosidade, obtidas no ensaio de Fluxo, para a última rampa estão apresentadas na Figura 4.20.

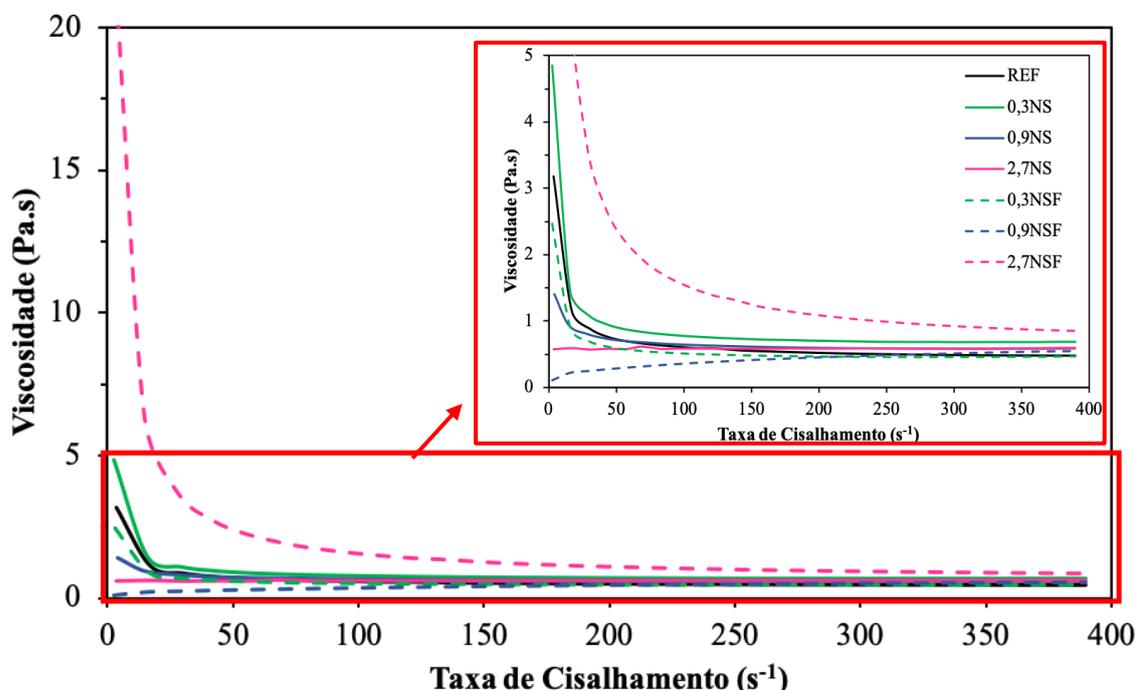


Figura 4.20 - Efeito da substituição de NS e NSF na viscosidade x taxa de cisalhamento das pastas de cimento mostrando a estabilização da viscosidade a altas taxas.

Analisando a Figura 4.20, verifica-se a existência de uma tensão de escoamento e uma posterior relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento, em contrapartida é possível observar nas curvas de viscosidade apresentadas, a queda da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

Comportamento similar foi apresentado (Apêndice B), para a grande maioria das pastas, caracterizando-as como fluidos binghamianos, com exceção da pasta 2,7NSF. Isto porque se trata da pasta com maior teor de NSF, maior extensão do tempo de início de pega quando comparada às demais pastas.

Na Figura 4.21, estão apresentados os resultados de viscosidade aparente da pasta de referência e das pastas com substituição de cimento por NS ou NSF. Os valores determinados para a viscosidade foram obtidos para as maiores taxas de cisalhamento, pela análise das curvas de comportamento reológico das duas últimas rampas, conforme descrito na metodologia do ensaio, apresentada no Capítulo 3.

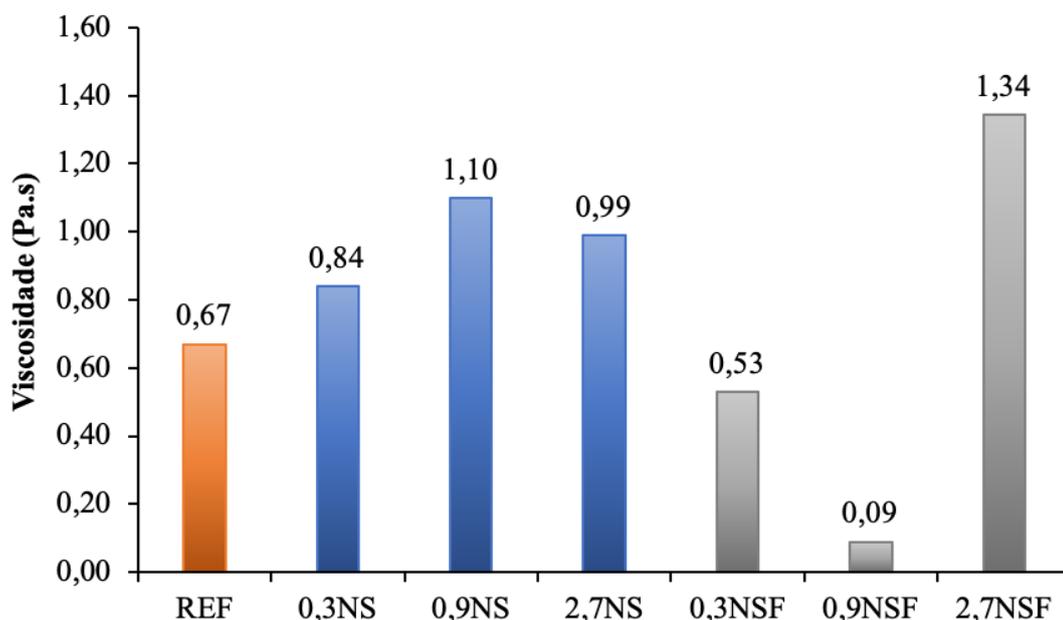


Figura 4.21 – Efeito da substituição de NS e NSF na viscosidade aparente das pastas de cimento.

Analisando os resultados apresentados na Figura 4.21, verifica-se que existe diferença entre as médias das pastas 0,3NS, 0,9NS e 2,7NS, pois aumentaram a viscosidade em relação à pasta REF em 25%, 64% e 48%, respectivamente. Esse efeito pode ser explicado pelo tamanho das nanopartículas NS, bem menor que os grãos de cimento, vindo a proporcionar

efeito de enchimento da matriz, reduzindo os espaços entre as partículas e aumentando a probabilidade de colisão entre as mesmas. Assim, quanto maior a quantidade de NS substituída na pasta, mesmo que em pequenos percentuais em relação a massa do cimento, são suficientes para alterar a resistência ao cisalhamento das pastas quando comparadas com a pasta referência.

Ao se comparar as pastas contendo NSF, verifica-se que houve redução da viscosidade para as pastas 0,3NSF e 0,9NSF quando comparada à pasta REF, proporcionando redução de 21% e 87%, respectivamente, enquanto para a pasta 2,7NSF, viscosidade apresentou-se com valor cerca de 2 vezes superior à pasta de referência.

Quando se avaliou o efeito da substituição das NS e NSF quanto à viscosidade e se correlaciona ao teor de aditivo superplastificante utilizados nas pastas, verifica-se que as pastas contendo NSF utilizaram quantidade inferior de aditivo SP, quando comparadas às pastas de referência e contendo NS.

Há de se ressaltar que o aditivo além de auxiliar na dispersão das partículas de cimento reduz a tensão superficial da água e diminui a viscosidade da pasta de cimento, ajudando também na desagregação das nanopartículas, por isso, em geral, as pastas com adição de superplastificante apresentam viscosidades menores do que aquelas sem aditivo, pois existe um maior número de moléculas poliméricas atuando na superfície das partículas constituintes da pasta de cimento, tendo uma maior atuação das forças estéricas e eletrostáticas (AZEVEDO, 2019).

Ao analisar a Figura 4.21, observa-se que os resultados seguem tendência contrária a esta, ou seja, as pastas que apresentaram viscosidades menores foram as pastas onde se utilizou NSF, pastas nas quais os teores de aditivo utilizado foram menores, quando comparadas à referência. Para explicar a causa deste efeito, começou-se a investigar o teor de aditivo superplastificante utilizado para as pastas NSF e as características de execução do ensaio, haja vista que há relatos na literatura que justificariam estes parâmetros reológicos como sendo causa do aditivo (COUTO, 2016).

Algumas hipóteses foram levantadas a respeito do comportamento tixotrópico das pastas. Uma delas foi a influência das características de realização do ensaio, onde foi utilizada uma só amostra de cada pasta para a realização de todas as determinações, ou seja, as rampas de

ida (aceleração) e de volta (desaceleração), ao longo de 100 minutos. Sabendo que o intervalo entre o fim de uma determinação e o início de outra durou quatro minutos, acredita-se que, o pouco tempo de repouso (quatro minutos) a qual a amostra foi submetida, possa ser responsável por impedir a consolidação da estrutura das pastas, causando a redução de seus parâmetros reológicos.

A diferença entre os valores obtidos para a viscosidade das pastas com o incremento de NS, induz ao conceito de que as nanopartículas NS exercem uma maior influência, repercutindo no aumento da viscosidade quando comparada à ação do elevado calor de hidratação destas nanopartículas, que deveriam ocasionar a redução do respectivo parâmetro reológico.

Outro aspecto que possa justificar a viscosidade das pastas de NS e NSF é quando se avalia as bolhas de ar evidenciada nas amostras contendo NSF, que, segundo Mendes (2016), é devido à distância de separação entre as partículas de NS e o aditivo utilizado. Segundo o autor, as bolhas de ar incorporadas na mistura, encontrarão maior dificuldade de movimentação na matriz, pelo aumento na viscosidade, fato que pode justificar a redução da viscosidade. Os resultados relacionados ao aumento do ar incorporado pela mistura em função da quantidade de NS, são semelhantes aos publicados por Senff *et al.* (2009). Collodetti (2013) também verificou a presença de bolhas em ensaios de MET em estudo de funcionalização de NS em pastas de cimento. Todavia a autora sugeriu que eram grumos devido ao excesso de siloxano presente na amostra. Entretanto, a autora sugeriu que tais bolhas ocorreram devido ao aquecimento da amostra pelo feixe de luz do microscópio, pois as bolhas aumentavam lentamente com o tempo quando eram iluminadas pelo equipamento.

#### **4.2.4. Ensaio de reologia do tipo oscilatório**

Com o intuito de aprofundar a análise das pastas contendo NSF, que se apresentaram no ensaio de determinação do início de pega, com atraso nestas reações de hidratação e consequente pega, procedeu-se à uma investigação reológica utilizando-se o reômetro rotacional para ampliar o entendimento da cinética das reações do tempo de início de pega, do ponto de vista mecânico.

Assim, procedeu-se aos ensaios, analisando o comportamento da consolidação das pastas através da evolução do módulo de elasticidade no tempo, realizando-se uma varredura de

tempo sobre uma deformação mínima constante ( $10^{-4}$  rad), oscilatório, com frequência de 1 Hz, de modo que as pastas não fossem desconsolidando a estrutura, sendo possível ver a cinética do ponto de vista mecânico das reações químicas e o que provocam na consolidação das pastas ao decorrer de 6 (seis) horas de hidratação.

Os resultados de tensão de escoamento foram analisados a partir dos ensaios oscilatórios, provenientes do ensaio de varredura de deformação, calculados pelo módulo de elasticidade ( $G'$ ), adotando-se metodologia  $G' \text{ igual } G''$ , a partir de dados oscilatórios de varredura de deformação.

Ao consultar os estudos sobre os parâmetros reológicos encontrados na literatura em trabalhos com NS (COLLODETTI, 2013; COUTO, 2016; AGOSTINHO, 2017), verificou-se que os ensaios de fluxo rotacional são mais usuais na literatura quando se estuda o comportamento reológico de compósitos cimentícios, por isso os dados oscilatórios estão sendo comparados aos dados de fluxo rotacional.

Os resultados são apresentados na Figura 4.22, em função do módulo de armazenamento de energia elástica.

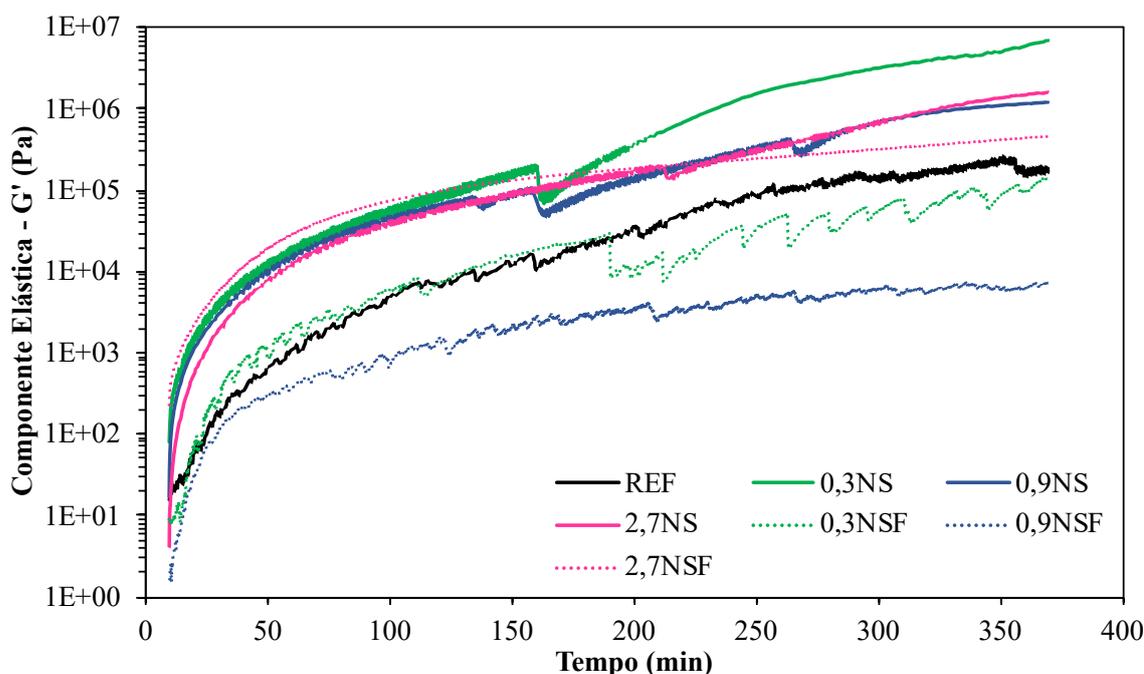


Figura 4.22 – Evolução da componente elástica ( $G'$ ) obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.

Ao se analisar a Figura 4.22, verifica-se que não houve o início de pega das pastas até às 6 horas, evidenciando que o tipo do procedimento do ensaio não é o causador deste efeito e sim o aditivo superplastificante que, mesmo sendo de pega normal, na dosagem utilizada, causou retardo na pega. Exceto nos minutos iniciais, a componente  $G'$  não apresentou um crescimento acentuado ou qualquer mudança brusca em seu comportamento, gerado pela maior taxa de hidratação. Segundo Schultz e Struble (1993), um aumento intenso nos valores de  $G$ , ocorre devido à maior taxa de reação de hidratação.

Ainda, referente à Figura 4.22, observa-se que nos primeiros 20 minutos, há um rápido acréscimo do módulo de elasticidade  $G'$  devido à aglomeração intensa gerada pelo aumento da força iônica da suspensão com a dissolução das fases anidras. Após este período, a taxa de crescimento de  $G'$  diminui para as pastas contendo NS e aumenta para as pastas de referência e contendo NSF, apresentando um aumento linear em relação à escala logarítmica. Esta diminuição na taxa de crescimento dessa componente indica que, durante este período, acima de 40 minutos, o fenômeno de consolidação é mais lento para as pastas contendo NSF. Esse quadro se mantém por todo o ensaio, impedindo o surgimento de uma maior taxa de reação de hidratação, o que confirma a interferência do aditivo superplastificante no início de pega das pastas contendo NSF (Figura 4.22).

Avaliando-se a Figura 4.23, observa-se que a partir de 160 minutos, é possível verificar um ponto de inflexão da curva 0,3NS, o que sugere que há uma ruptura da estrutura da pasta, mostrando que a pasta tem mais característica de sólido que fluido, e assim, tem-se a quebra ou desconsolidação da pasta. Neste ponto evidencia-se o início de pega, porém como a pasta neste tempo ainda se apresenta com características de fluido, a pasta se rompe e volta a se reestruturar, volta a se consolidar posteriormente, seguida de nova ruptura.

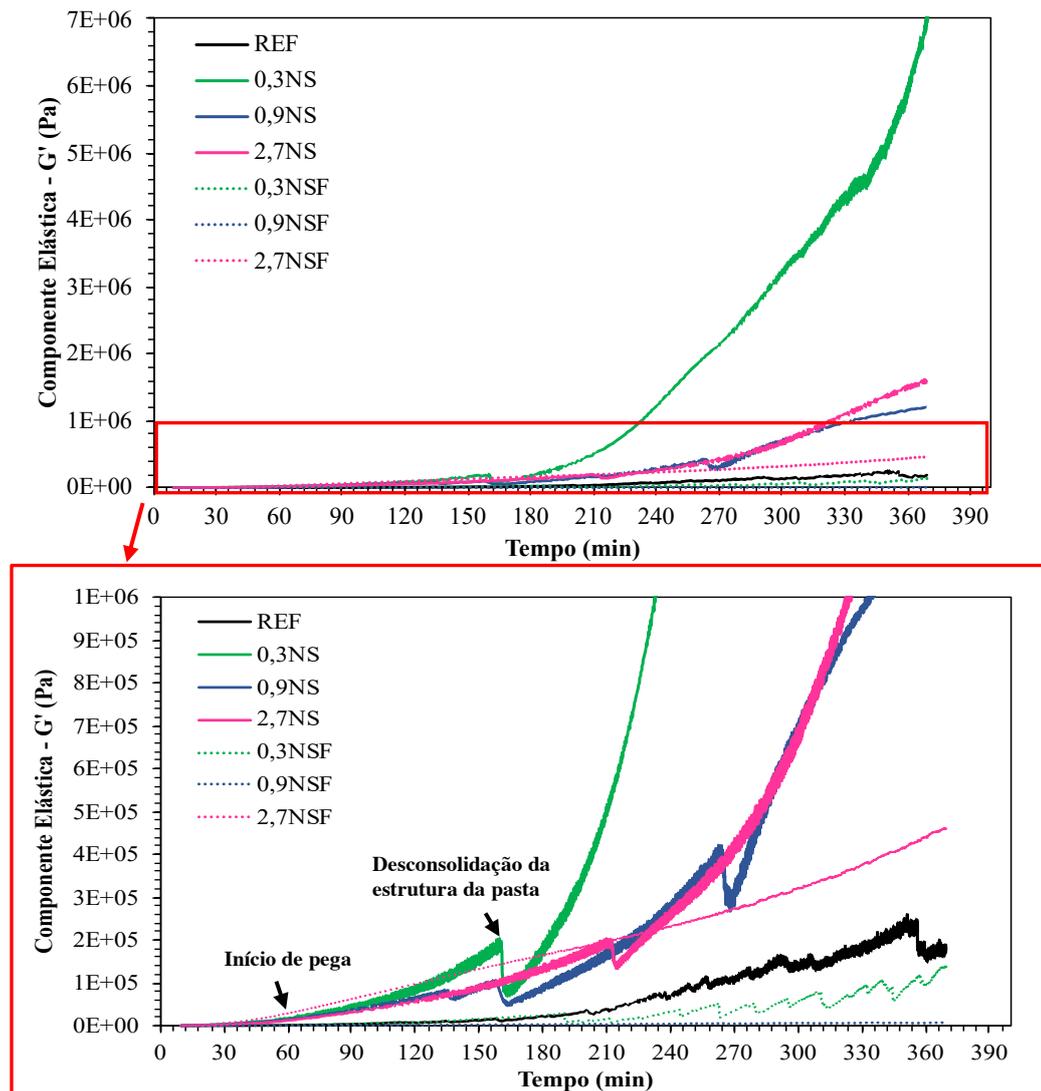


Figura 4.23 – Evolução das componentes elástica ( $G'$ ) obtida a partir do ensaio reológico do tipo oscilatório.

Ao se avaliar a curva para a pasta 0,9NS próximo a 180 minutos, pode-se verificar inflexão maior desta, representando que o módulo de elasticidade começou a aumentar neste ponto. Assim, a mecânica das reações evidencia enrijecimento da pasta neste ponto. Na sequência, quando se verifica o período de tempo próximo a 240 minutos, verifica-se o início das reações de hidratação das pastas 0,9NS e 2,7NS.

Quando se avalia as pastas contendo NSF, comparando-as à REF, verifica-se um retardo da cinética das reações de hidratação de cerca de 360 minutos. As curvas se apresentam mais discretas, observa-se que as reações de hidratação estão ocorrendo, porém não se observa os pontos de inflexão das curvas.

De modo geral, se observa-se que os resultados dos ensaios oscilatórios confirmam que a matriz cimentícia foi afetada pela presença da NSF. Quanto maior o teor de NSF, maior foi o tempo de início de pega. O retardo das reações de hidratação está diretamente relacionado com o estado de dispersão das partículas, que por meio do mecanismo eletroestérico mantém as partículas de cimento afastadas da NSF e aditivo e provavelmente com o potencial de dissociação e precipitação de hidratos reduzidos. Desta forma, pode-se afirmar que o controle inicial do comportamento reológico das pastas é dependente do teor de aditivo, sendo de grande importância a otimização destes teores, pois o excesso dos mesmos pode ocasionar mudanças no comportamento viscoelástico da pasta, resultando em situações inviáveis quanto à aplicação. Neste sentido, há uma combinação sinérgica entre o aditivo que se apresenta com potencial de retardar a reação de hidratação, ao mesmo tempo que a NSF também se apresenta com este potencial. Para a NS também pode-se observar esta combinação de fatores, enquanto a NS acelera estas reações da cinética da hidratação, o aditivo retarda.

A partir do estudo das propriedades reológicas, verifica-se que o teor mais adequado para as pastas estudadas, sob o ponto de vista reológico seria o de 0,9% NSF, isto visando a razão custo/benefício e a eficiência da NSF. Com este teor, tem-se uma pasta com baixa viscosidade, baixa tensão de escoamento e um tempo considerável de eficiência no tempo de retardo da consolidação, que resulta em aproximadamente 18 h, para o início de pega da pasta em questão. Todavia, esta análise necessita ser ampliada com os estudos referentes à calorimetria de condução destas pastas, de modo a entender o comportamento das pastas nos períodos de indução.

#### **4.2.5. Ensaio de calorimetria por condução isotérmica**

O endurecimento das pastas de cimento em função do tempo são atribuídas às reações químicas de hidratação do cimento, aos fenômenos físicos, como aglomeração das partículas em meio aquoso, resultado das forças eletrostáticas e forças de van der Waals, à alta força iônica do meio aquoso e à formação de produtos hidratados entre as partículas de cimento (TAYLOR, 1997; YANG; JENNINGS, 1995; JIANG *et al.*, 1995; NACHBAUR *et al.*, 1998, 2001; JULIAND *et al.*, 2010; SCRIVENER *et al.*, 2019).

No intuito de entender o papel da NS e NSF, na hidratação do cimento, realizou-se o ensaio de calorimetria isotérmica. As amostras foram avaliadas imediatamente após o término da mistura dos compósitos até a idade de 7 dias (169 horas). O calorímetro fez a aquisição dos dados a cada 60 segundos durante o período em que o ensaio foi monitorado, após isso foi possível então plotar o gráfico de fluxo de calor em função do tempo, de modo a analisar as etapas de hidratação das pastas de cimento.

Nas Figuras 4.24 e 4.25, é possível observar os resultados do período de indução, do calor acumulado durante as 169 horas de hidratação do cimento e o coeficiente das retas do período de aceleração da hidratação do cimento das pastas.

#### 4.2.3.1. Efeito da substituição da NS na hidratação do cimento

Na Figura 4.24 estão apresentadas as curvas de fluxo de calor para as pastas REF e contendo NS. A análise das curvas permite constatar os efeitos causados pela adição de NS na hidratação, de onde podem ser extraídos três pontos das curvas do fluxo de calor, ou seja, A, B e C. A é o ponto inicial do período de aceleração e também final do período de indução, B é o ponto do pico principal no período de aceleração, referente à formação dos silicatos e C é o pico do “ombro”, referente à formação renovada de etringita.

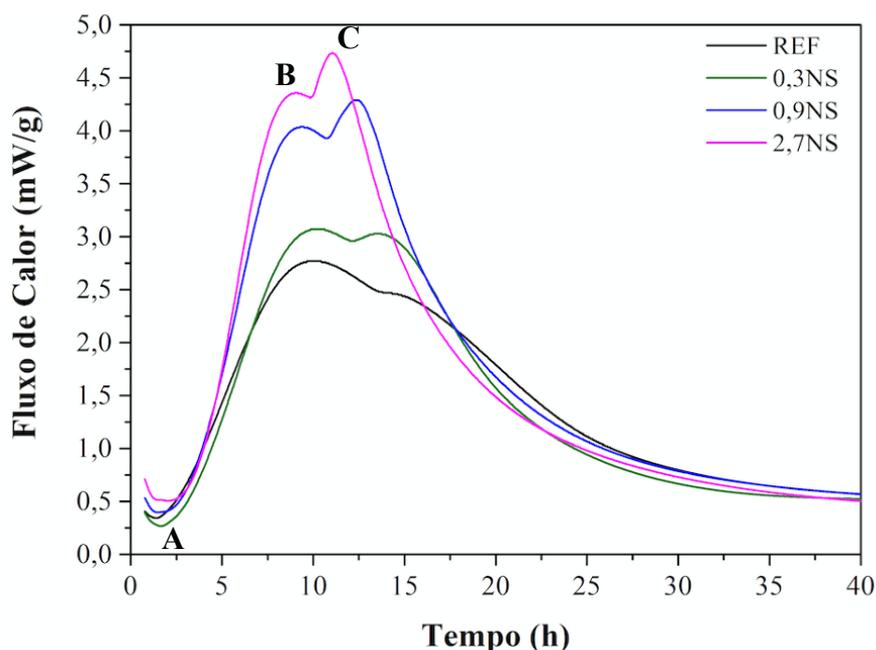


Figura 4.24 – Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NS.

Observa-se, pela análise da Figura 4.24, que com o aumento do teor de NS, nota-se um aumento na inclinação da curva antes do pico de silicatos (B). Este aumento está relacionado à aceleração do processo de hidratação, sendo responsável por um ligeiro deslocamento do pico para a esquerda. Além disso, houve um aumento significativo na intensidade deste pico com teores crescentes de NS. A liberação de calor está diretamente relacionada com a formação de hidratos, em particular C-S-H e CH no caso do pico de silicatos, indicando que as pastas com NS tiveram maior formação destes compostos nas primeiras horas. Este comportamento se deve ao tamanho reduzido das partículas de NS, que atuam como pontos de nucleação para a hidratação do cimento.

A formação renovada de etringita é denotada por um ombro na curva de hidratação logo após o pico de silicatos (C). Este ombro é suave na pasta de referência, mas fica mais intenso com o aumento do teor de NS. Uma hipótese para explicar este efeito se baseia na adsorção de íons sulfato na superfície do C-S-H. Diversos íons presentes na solução porosa podem ser gradualmente adsorvidos ao C-S-H formado, incluindo o sulfato, e quanto for a taxa de precipitação deste composto, maior será a quantidade de íons adsorvidos. A gipsita reage diretamente com o  $C_3A$  desde o início da hidratação, um processo que gradativamente consome ambos os materiais. Eventualmente, a gipsita é completamente consumida, conseqüentemente levando a uma queda na concentração de íons sulfato na solução porosa. Quando isto ocorre, a subsaturação com relação a este íon na solução porosa causa uma tendência de dessorção deste a partir da superfície do C-S-H. Estes íons então reagem com os aluminatos do clínquer, formando mais etringita (SCRIVENER, 2019). Com a presença de NS, o C-S-H é formado com uma taxa de precipitação maior, como constatado na análise do pico de silicatos, ampliando a adsorção e dessorção do sulfato, resultando numa formação maior de etringita neste período.

Por fim, é importante destacar que os efeitos causados pela NS não são diretamente proporcionais ao teor de substituição. Nota-se uma diferença significativa ao passar de 0,3NS para 0,9NS, mas o mesmo não ocorre de 0,9NS para 2,7NS. Isso pode ser um indício de que o teor ideal de substituição para este material seja mais próximo de 0,9%.

#### 4.2.3.2. Efeito da substituição da NSF na hidratação do cimento

Na Figura 4.25, estão apresentados o efeito da substituição do cimento por NSF no fluxo de calor das pastas. A análise das curvas mostra primariamente um aumento no período de indução. Este é o período de baixa liberação de calor que ocorre entre a liberação de calor inicial (dissolução) e o início do período de aceleração, que culmina com o pico de silicatos. Na pasta de referência, este período se encerrou com 2 horas de hidratação, tempo usual na hidratação do cimento. Com uso de NSF, o período se encerra com 5 horas (0,3NSF), 15 horas (0,9NSF) e 42 horas (2,7NSF).

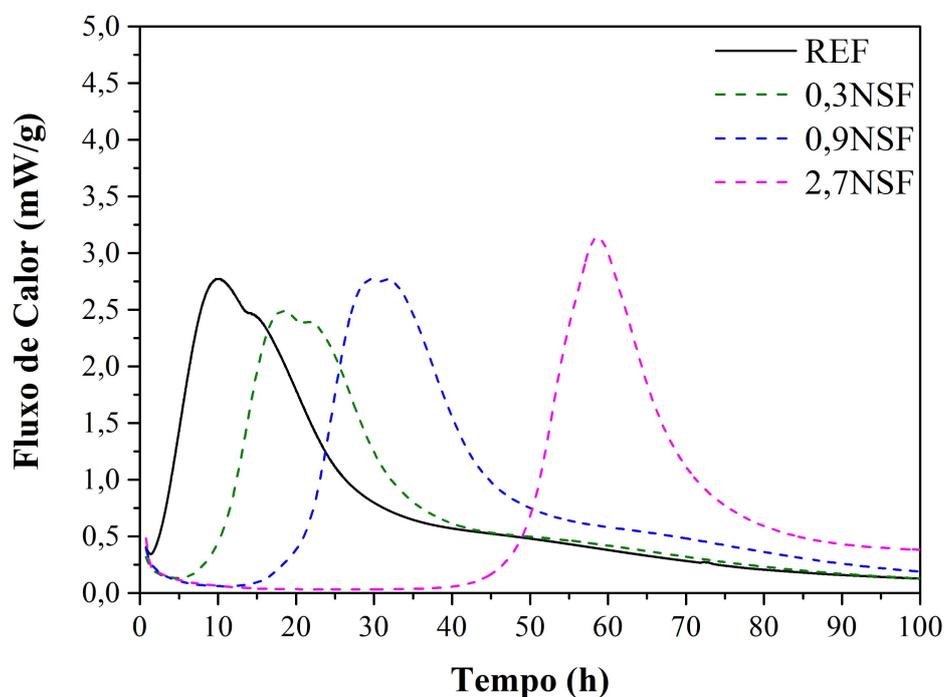


Figura 4.25 – Fluxo de calor liberado das pastas com substituição do cimento pela NSF.

Essa extensão do período de indução gera uma defasagem na hidratação, que chega a quase dois dias no caso da pasta 2,7NSF. Em função disso, espera-se que resultados obtidos nas idades iniciais sejam significativamente influenciados pela presença de NSF. Um exemplo disso foi verificado nos tempos de pega, apresentados no item 4.3.2., que foram consideravelmente maiores para as pastas com NSF, em valores compatíveis com a extensão do período de indução medida na calorimetria.

Ao comparar o comportamento das curvas de pastas com NSF e NS (Figura 4.25), observa-se que os efeitos observados apenas com a NS não são significativos para a NSF. A aceleração da hidratação gerada pelo efeito de nucleação dessas partículas é claramente inferior ao atraso causado pela extensão do período de indução. Além disso, a formação superior de hidratos no pico de silicatos observada no item 4.1.1.1 não é constatada nas pastas com NSF. Em comparação à referência, a intensidade dos picos é ligeiramente inferior na pasta 0,3NSF, similar na pasta 0,9NSF e ligeiramente superior na pasta 2,7NSF. No entanto, nota-se que os picos ficam mais estreitos com o aumento do teor de NSF. Levando os dois efeitos em consideração, o calor total liberado no pico para as 4 pastas em questão não difere significativamente. Por fim, o efeito de ampliação da formação renovada de etringita observado na NS não é constatado aqui. Com base na hipótese apresentada no item 4.1.1.1, isso faz sentido, já que não houve formação de C-S-H suficiente para adsorver os íons sulfato antes do consumo da gipsita. Com base nessas observações, espera-se que o comportamento da NS nas idades iniciais seja completamente diferente do comportamento da NSF. Enquanto o primeiro tem papel de acelerar a hidratação, o segundo tem um efeito prático como aditivo retardador de pega neste período.

#### 4.2.3.3. Mecanismo de extensão do período de indução

Uma avaliação mais profunda da extensão mostra que o efeito é diretamente proporcional ao teor de NSF adicionado na pasta. Adotando o valor da extensão como a diferença entre o horário de fim do período de indução das pastas REF e o mesmo horário para cada pasta com NSF, resultam 3 horas para 0,3NSF, 13 horas para 0,9NSF e 40 horas para 2,7NSF. Usando estes valores como variável dependente e o teor percentual de NSF em substituição do cimento como variável independente, é possível fazer uma regressão linear, que mostra a proporcionalidade entre os valores. A Figura 4.26 mostra a regressão linear, a equação encontrada para relacionar estas variáveis e o valor de  $R^2$ , que avalia a qualidade do ajuste. O valor de  $R^2$  encontrado mostra uma excelente qualidade do ajuste, validando a proporcionalidade encontrada para os dados.

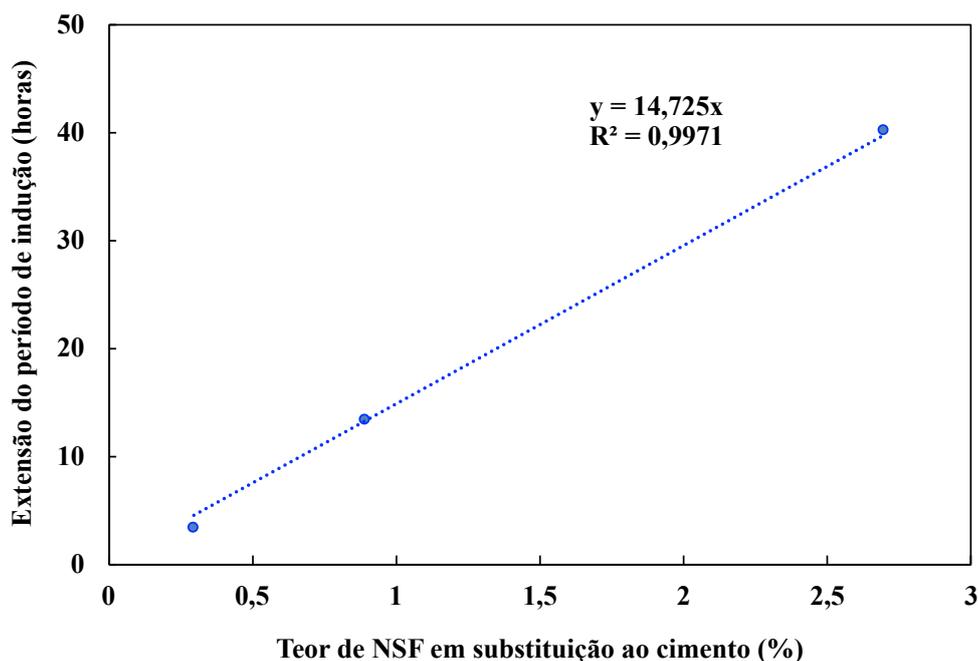


Figura 4.26 – Regressão linear entre extensão do período de indução e teor de NSF.

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

Analisando relatos na literatura, existem 4 categorias de mecanismos propostos para explicar o funcionamento de aditivos retardadores, resumidos por Bishop e Barron (2006):

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

Com o progresso de pesquisas na área e avanços no entendimento do período de indução, os dois primeiros mecanismos são atualmente considerados mais improváveis (CHEUNG *et al.*, 2011).

O terceiro mecanismo se baseia na adsorção do aditivo na superfície dos cristais, diminuindo sua capacidade de dissolução, estendendo o período de indução. Pérez (2007) estudou o efeito de gluconato de sódio adicionado ao cimento, e concluiu que o efeito de retardamento ocorreu por este terceiro mecanismo. Neste estudo, o autor avaliou concentrações variáveis do aditivo e observou que a partir de um certo valor crítico de concentração, o efeito de retardo no período de indução se tornou mais severo. Segundo o autor, esta concentração crítica seria a necessária para que a adsorção do composto ocorresse em área suficiente para envolver todo o grão, diminuindo a capacidade de dissolução por longos períodos. Esta observação difere do observado para a NSF, em que a relação entre teor de NSF e a extensão do período é linear, conforme apresentado na Figura 4.26.

O quarto mecanismo postula um “envenenamento” dos sítios de nucleação de hidratos e do crescimento dos hidratos neste sítio. Por este mecanismo, o aditivo é responsável por liberar íons em solução que se adsorvem aos sítios de nucleação dos hidratos (C-S-H e CH). Esta adsorção impede o crescimento dos hidratos no sítio, causando uma tendência de formação de novos sítios de nucleação. Este processo se repete enquanto houver disponibilidade do íon liberado pelo aditivo redutor. Enquanto essa disponibilidade existe, a formação de hidratos não progride, causando uma extensão no período de indução (JUENGER; JENNINGS, 2002).

Com base nos dados obtidos para a NSF, o mecanismo de “envenenamento” parece fornecer uma hipótese mais coerente. Íons presentes nos grupos amina ligados à nanopartícula de sílica estariam sendo liberados em solução e envenenando os sítios de nucleação. Se consideramos que a taxa de liberação iônica/envenenamento dos sítios é constante, espera-se observar a relação linear apresentada na Figura 4.26. A confirmação desta hipótese não é possível no presente trabalho, pois o entendimento e modelagem desses mecanismos propostos ainda não foi efetivamente desenvolvida na literatura acerca de hidratação de cimento Portland. No estágio atual do entendimento da hidratação do cimento, ainda não há consenso ou entendimento completo sobre o período de indução em si, mesmo sem envolver retardadores (SCRIVENER *et al.*, 2019). Desse modo, fica claro que um entendimento

profundo sobre o mecanismo de atuação deste tipo de nanossílica funcionalizada depende de avanços no conhecimento científico geral sobre cimentos Portland.

#### 4.2.3.4. Estudo do calor acumulado

O ensaio de calorimetria também forneceu curvas de calor acumulado na duração do ensaio (169h), mostradas na Figura 4.27.

A influência aceleradora da NS pode ser observada ao comparar o acúmulo de calor entre as pastas. Pastas com 0,9 e 2,7% de NS liberam calor em uma taxa maior que a REF desde o início, e mantêm um calor acumulado superior em toda a duração do ensaio. Isso mostra que até os 7 dias (168h), houve uma maior formação de hidratos total nessas pastas. É importante destacar, no entanto, que isto não se deve somente à aceleração (antecipando o progresso do grau de hidratação), mas também à ocorrência da reação pozolânica, que forma consome CH para formar C-S-H secundário.

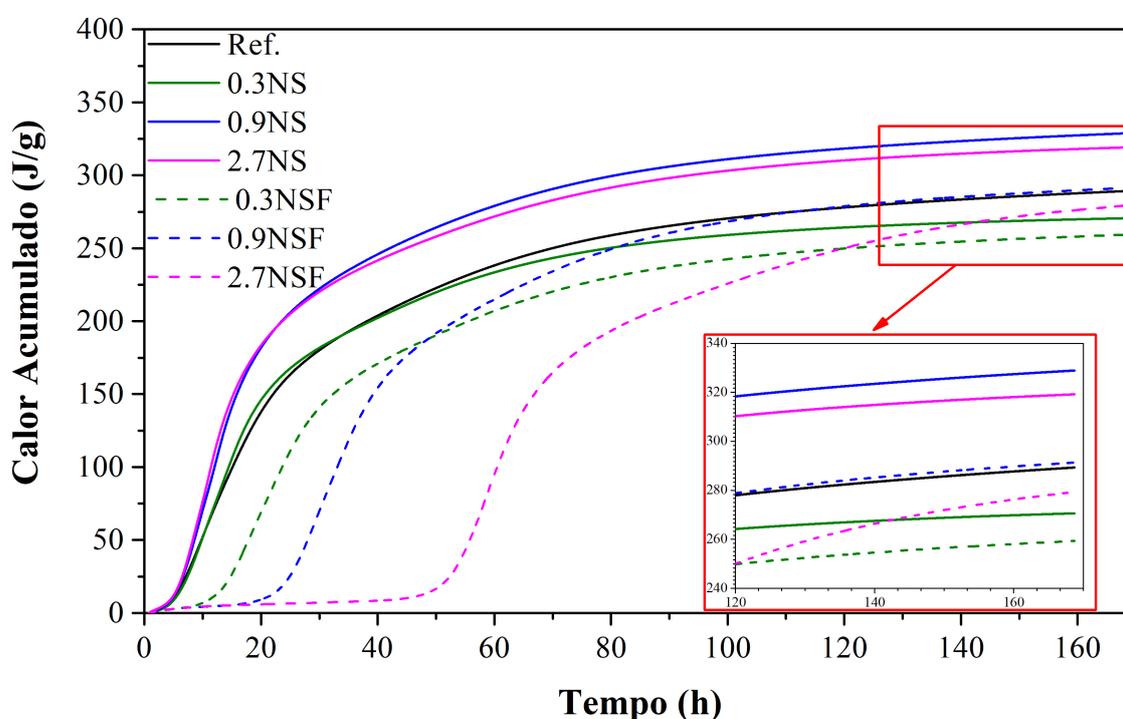


Figura 4.27 – Curva de e calor total liberado acumulado das pastas com substituição das nanossílicas NS e NSF durante 169 horas.

Por outro lado, o efeito retardador da NSF também pode ser claramente observado com uma defasagem no início de acúmulo de calor. É interessante destacar, no entanto, que após o fim do período de indução, a taxa de reação fica mais rápida que a do cimento Portland comum. Ao fim dos 7 dias, o calor total liberado para as pastas 0,9NSF e 2,7NSF se aproxima do liberado na pasta REF. Para referência e uso em análises posteriores, os valores numéricos de calor total em diferentes idades são apresentados na Tabela 4.10. Estes valores foram normalizados em função da massa de sólidos e por volume de água.

Tabela 4.10 - Resultados do ensaio de calorimetria por condução isotérmica das pastas.

Pasta	Calor acumulado (J/g)			Calor acumulado (J/ml Água)		
	1 dia	3 dias	7 dias	1 dia	3 dias	7 dias
REF	159,0	252,0	289,3	397,5	630,1	723,3
0,3NS	164,0	244,9	270,6	409,9	612,2	676,6
0,9NS	201,8	292,6	328,9	504,4	731,4	822,2
2,7NS	201,3	284,8	319,2	503,1	712,0	797,9
0,3NSF	102,7	222,5	259,3	256,8	556,3	648,4
0,9NSF	19,7	237,6	291,3	49,3	593,9	728,3
2,7NSF	6,4	172,0	279,3	15,9	430,1	698,2

### 4.3. ENSAIOS DAS PASTAS DE CIMENTO NO ESTADO ENDURECIDO

Nesse item estão apresentados e discutidos os resultados de caracterização das pastas de cimento no estado endurecido, apresentando-se análise do efeito da substituição das nanopartículas NS e NSF quanto à resistência à compressão, DRX, termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e porosimetria por intrusão de mercúrio.

#### 4.3.1. Ensaio de resistência à compressão das pastas

O ensaio de resistência à compressão das pastas de cimento, foi realizado com a utilização de corpos de prova cilíndricos de dimensões 50 mm (diâmetro) e 100 mm (altura), realizado nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação das pastas.

As médias e os desvios-padrão das resistências à compressão das pastas, expressas em função da idade dos corpos de prova estão apresentadas na Figura 4.28. E os resultados individuais estão apresentados no Apêndice C.

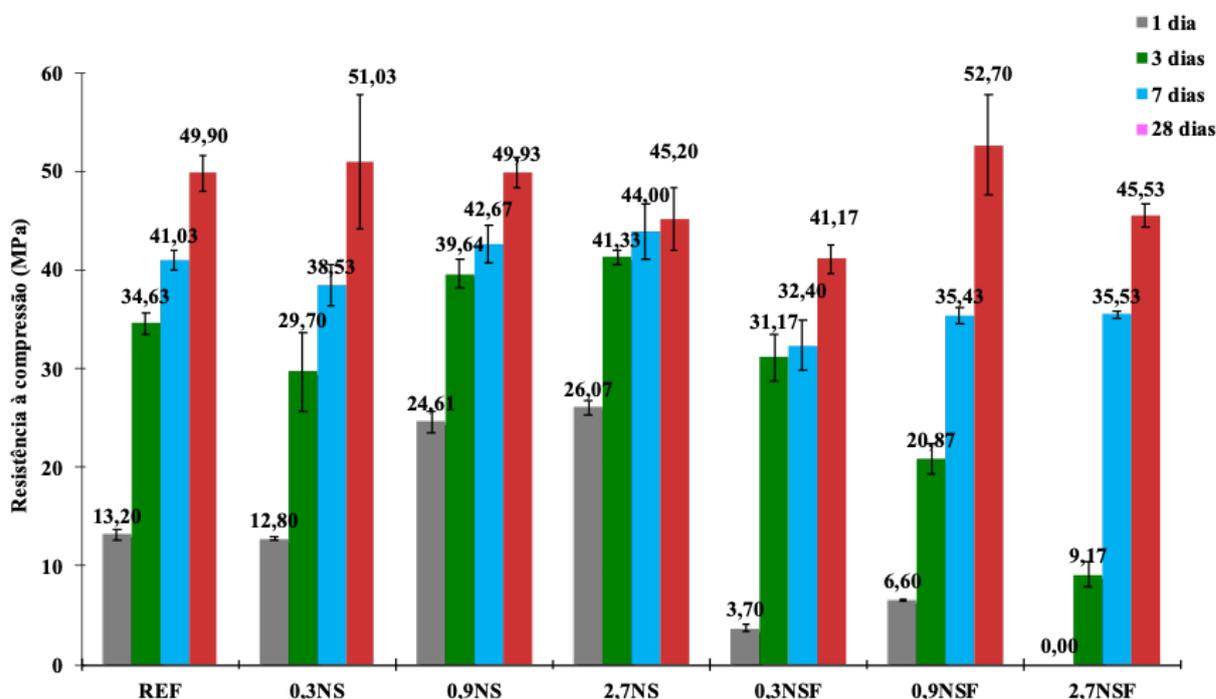


Figura 4.28 – Resistência à compressão aos 1, 3, 7 e 28 dias de hidratação das pastas referência e com substituição de cimento por NS ou por NSF.

Foi calculado o desempenho (aumento/redução) da resistência à compressão em relação às pastas de referência, os quais podem ser verificados na Tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Percentual de desempenho dos resultados de resistência à compressão em relação à pasta de referência para as idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

Pasta	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
	PD (%)	PD (%)	PD (%)	PI (%)
REF	-	-	-	-
0,3NS	↓ 3,03	↓ 14,24	↓ 6,09	↑ 2,26
0,9NS	↑ 86,44	↑ 14,50	↑ 4,00	↑ 0,06
2,7NS	↑ 97,50	↑ 19,35	↑ 7,24	↓ 9,42
0,3NSF	↓ 71,97	↓ 9,99	↓ 21,03	↓ 17,49
0,9NSF	↓ 50,00	↓ 39,73	↓ 13,65	↑ 5,61
2,7NSF	NA**	↓ 73,52	↓ 13,40	↓ 8,76

\* PD= Percentual de Desempenho, obtido pela relação entre pasta contendo NS ou NSF em relação à pasta de referência para cada teor de substituição.

\*\*NA= Não foi possível realizar o ensaio desta pasta na idade de 1 dia, devido ao retardo nas reações de hidratação com o teor de substituição de cimento por 2,7%NSF.

Observa-se, pelos dados da Tabela 4.11, que as pastas 0,9NS e 2,7NS apresentaram resistência à compressão maior na idade de 7 dias quando comparada às demais pastas fabricadas, para a referida idade. A pasta 0,3 NS apresentou decréscimo nas idades de 1, 3 e

7 dias em relação à pasta REF e a pasta 2,7NS, que apresentou decréscimo de cerca de 9,42% quando comparada à pasta REF aos 28 dias de hidratação.

Analisando a Figura 4.28, pode-se observar que o comportamento geral das pastas com adição de NS seguiu em conformidade ao apresentado na literatura (ANDRADE, 2017; PEREZ *et al.*, 2015; GU *et al.*, 2018; HUANG *et al.*, 2020; BARBHUIYA *et al.*, 2020), segundo o qual, a utilização da NS em compósitos cimentícios resultam em aumento da resistência da pasta de cimento nas primeiras idades.

Ao analisar a Figura 4.28, observa-se que a resistência das pastas 0,9NS e 2,7NS apresentaram-se com aumento da resistência de 86,44% e 97,5%, respectivamente em relação à pasta REF. Provavelmente este fato se deve às nanopartículas de NS, que provavelmente atuaram como locais de nucleação (pontos de início de reação), proporcionando aceleração da hidratação e conseqüente aumento da resistência, efeito esse que não foi verificado ao final de 28 dias de hidratação.

Khaloo *et al.* (2016) também observaram resultados semelhantes e sugeriram que um fator de influência nesta redução da resistência é o tamanho da NS. Shah *et al.* (2015) sugeriram que esta redução é devido ao efeito de nano-preenchimento, que, segundo Singh *et al.* (2013). Gu *et al.* (2020) verificaram em análises de MEV de pastas de cimento com NS, que o C-S-H tende a crescer na superfície das partículas de cimento e nos microporos. Os autores analisaram pastas em estudos de MEV na idade de 12 horas de hidratação de compósitos cimentícios e constataram um maior entrelaçamento desses produtos de hidratação, os quais possivelmente proporcionam uma maior coesão desses compósitos quando são combinados com a NS. Todavia, os autores verificaram que o novo C-S-H gerado nos espaços confinados podem causar microfissuras nas partículas sólidas.

Gu *et al.* (2017a) e Wang *et al.* (2020) relataram que a retração autógena (retração química) do cimento aumenta à medida em é aumentado o teor de NS nos compósitos cimentícios. Segundo os autores, esta retração surge nas primeiras idades de hidratação (3 dias), onde verificaram aumento da retração e conseqüente fissuração de 93,7% após a incorporação de 1,2% de NS em massa. Afirmaram que a NS proporciona elevada atividade pozolânica, desempenhando papel significativo nas idades iniciais de hidratação, levando a um maior grau de hidratação do cimento e resultando em maior retração. Resultados semelhantes

foram encontrados em Zhang *et al.* (2020). No entanto, Wang *et al.* (2020) observaram que NS não tem influência significativa quando se avalia a retração a longo prazo dos compósitos cimentícios com NS, e a quantidade de retração tende gradualmente a ser igual à dos compósitos cimentícios sem NS quando o tempo de hidratação aumenta.

Chithra *et al.* (2016) também verificaram o aumento na resistência com 1 dia de hidratação consequente redução deste incremento aos 28 dias de hidratação. Os autores verificaram que a resistência à compressão com 1 dia de hidratação aumentou 43% quando se utilizou 2% de NS, entretanto aos 28 dias verificaram melhoria da resistência 27% em comparação à referência. Porém, afirmaram que aumentar a dosagem de NS não melhoraria as propriedades mecânicas, mas de alguma forma levaria a alguma redução da resistência. Segundo os autores, essa redução ocorre porque o teor de NS excessivo tende a se aglomerar na matriz cimentícia, resultando na formação de elos fracos na matriz.

Existem várias razões para o incremento da resistência em compósitos cimentícios com NS nas primeiras idades. O primeiro motivo está relacionado à redução da porosidade e conectividade dos poros (YANG *et al.*, 2021). A porosidade, especialmente a porosidade capilar e a porosidade do gel em pastas de cimento têm um efeito significativo na resistência do concreto. O uso de NS pode levar a uma redução da porosidade total da pasta de cimento e, assim, melhorar as propriedades mecânicas (TAYLOR, 1997; KURDOWSKI, 2014). A outra razão está relacionada à modificação da microestrutura. Vários estudos têm mostrado que a adição de NS no cimento pode afetar a nanoestrutura final da microestrutura de C-S-H significativamente (PORRO *et al.*, 2005; NUNES *et al.*, 2016; FATHI *et al.*, 2017; MOHAMED *et al.*, 2017; POTAPOV *et al.*, 2020; YANG *et al.*, 2021).

#### 4.3.1.1. Efeito da substituição de NSF

Visando ampliar a análise, submeteu-se os resultados individuais de resistência à compressão das pastas a uma análise estatística de variância (ANOVA), visando verificar, do ponto de vista estatístico, se as variáveis independentes “teor de substituição”, “tipo de nanossílica” e “idade” dos ensaios influenciaram de forma significativa os resultados

obtidos. Os testes de significância deste projeto fatorial foram realizados pela análise de variância (ANOVA), utilizando-se o programa *Statistica 7.0* da StatSoft®.

Na Tabela 4.12 estão apresentados os resultados obtidos na ANOVA, onde os valores de “F calculados” ( $F_{cal}$ ) foram comparados com os valores de “F tabelados” ( $F_{tab}$ ) para um nível de significância de 5%. O valor de  $F_{tab}$  é igual a  $F_{\alpha=0,05}(v1, v2)$ , obtido no Apêndice C, sendo  $v1$  e  $v2$  os graus de liberdade do efeito avaliado e do erro (resíduo), respectivamente.

Tabela 4.12 - Resultados da análise de variância realizada com os dados individuais de resistência à compressão dos blocos de concreto, para os fatores considerados no modelo estatístico.

Efeito	SQ	GL	MQ	$F_{cal}$	$F_{tab}$	Resultado
Modelo	28969,80	31	918,97	183,15	1,57	Significativo
Erro (resíduo)	481,69	96	5,02			
Total	28488,07	127				
Tipo de Nanossílica	2153,16	1	2153,16	429,12	3,94	Significativo
Teor de Substituição	506,96	3	168,99	33,68	2,70	Significativo
Idade	22084,96	3	7361,65	1467,17	2,70	Significativo
Tipo de Nanossílica x Teor substituição	11,79,67	3	393,22	78,37	2,70	Significativo
Tipo de Nanossílica x Idade	745,85	3	248,62	49,55	2,70	Significativo
Teor substituição x Idade	410,77	9	45,64	9,10	1,98	Significativo
Tipo de Nanossílica x Teor substituição x Idade	1406,70	9	156,30	31,15	1,98	Significativo
Erro (resíduo)	481,69	96	5,0			

$$R_{mod} = 0,99 \text{ e } R^2_{mod} = 0,98$$

Onde: SQ = soma dos quadrados; GL = grau de liberdade; MQ = média dos quadrados; F = parâmetro de Fisher para o teste de significância dos efeitos;  $R^2_{mod}$  = coeficiente de determinação do modelo ( $1 - SQ_{erro}/SQ_{total}$ );  $R_{mod}$  = coeficiente de correlação do modelo.

Os resultados obtidos na Tabela 4.12 mostram que o tipo utilizado da nanossílica (NS ou NSF), o teor de substituição, a idade do ensaio e a combinação dessas variáveis influenciaram de forma significativa os resultados obtidos. Assim, esta análise mostrou que o modelo fatorial adotado é significativo, uma vez que o valor  $F_{cal}$  é bem maior do que o  $F_{tab}$  ( $183,15 \gg 1,57$ ). Outro ponto relevante é o alto valor do coeficiente de determinação do modelo ( $R^2_{mod}$ ), igual a 0,98, significando que 98% da variação total dos dados pode ser explicada por este modelo.

A ANOVA mostrou que os efeitos individuais dos fatores analisados (tipo de nanossílica, teor de substituição e idade de ensaio) são estatisticamente significativos (para um nível de confiança de 95%), ou seja, cada uma das variáveis tomadas isoladamente exerce influência na resistência à compressão. Examinando os valores de  $F_{cal}$  destes fatores, constatou-se que a idade foi a variável mais influente na resistência à compressão das pastas, seguido pelo

tipo de nanossílica e, por último, pelo teor de substituição. Com relação às interações dos fatores, observou-se todas resultaram significativa, indicando sinergia dos fatores. Pode-se afirmar com isto, que o efeito que uma variável exerceu sobre a resistência à compressão dependeu da outra variável associada a ela.

No caso da interação tipo de nanossílica *versus* teor de substituição, por exemplo, o fato de ela ser significativa indicou que o efeito do tipo de nanossílica sobre a resistência foi alterado em função do teor de substituição empregado e vice-versa. Por conseguinte, pode-se dizer que o desempenho do teor de substituição dependeu do tipo de nanossílica utilizada na produção das pastas de cimento. Como outro exemplo, pode-se citar a interação teor de substituição *versus* idade, a qual indicou que o efeito do teor de substituição na resistência à compressão dependeu da idade de ensaio e vice-versa; isto pode ser explicado pelo tempo em que ocorrem as reações de hidratação da pasta. O mesmo pode ser descrito para a interação tipo de nanossílica *versus* idade, a qual indicou que o efeito do tipo de nanossílica dependeu da idade de ensaio.

Tendo em vista que as variáveis se mostraram significativas, realizou-se a comparação múltipla de médias, pelo método de Duncan, com o objetivo de agrupar as médias que não diferiram significativamente entre si. Na Figura 4.29 estão apresentadas estimativas da média global, tomados os fatores principais.

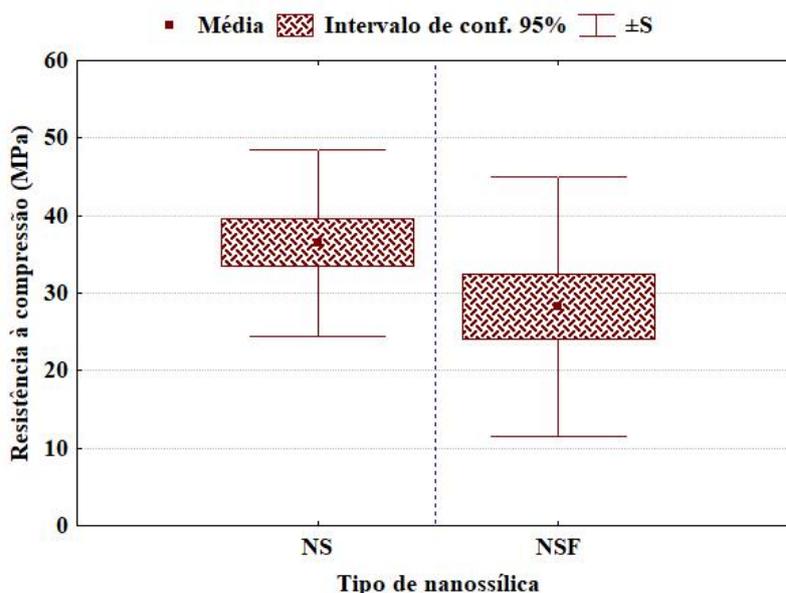


Figura 4.29 – Estimativa da média global dos valores de resistência à compressão, com seu desvio padrão e

intervalo de confiança de 95%, para cada tipo de nanossilica.

Analisando a Figura 4.29, pode-se verificar a existência de dois grupos distintos, logo, estes tipos de nanossilicas são estatisticamente diferentes, no que diz respeito aos seus efeitos na resistência à compressão. Esse comportamento pode ter resultado a partir de diferentes fatores, como o efeito retardador provocado pelo grupo amina durante as reações de hidratação da pasta com NSF, como também pela formação de bolhas de ar quando foi utilizada a NSF durante o procedimento de mistura das pastas, diminuindo a eficiência do sistema.

Na Tabela 4.13 são mostrados os resultados do teste de Duncan, no qual as pastas foram classificadas em grupos homogêneos e heterogêneos em função da média e do desvio padrão da resistência à compressão aos 28 dias de hidratação.

Tabela 4.13 - Classificação por grupos de resistência à compressão das pastas aos 28 dias de hidratação.

Idade	Pasta	Resistência média à compressão (MPa)	Desvio padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
28 dias	REF	49,9	1,8		X	X
	0,3NS	51,0	6,8		X	X
	0,9NS	49,9	3,1		X	X
	2,7NS	45,2	3,2	X	X	
	0,3NSF	41,2	1,5	X		
	0,9NSF	52,7	5,1			X
	2,7NSF	45,5	1,2	X	X	

A partir dos dados mostrados na Tabela 4.13, é possível observar que foram formados 3 grupos de resistência à compressão, sendo o grupo 1 de menor resistência, o grupo 2 de resistência intermediária e o grupo 3 de maior resistência. Aos 28 dias de hidratação, as pastas contendo NS foram classificadas nos mesmos grupos que a pasta REF (grupos 2 e 3), com exceção da pasta 2,7NS que foi classificada nos grupos 1 e 2, mostrando que houve uma tendência à diminuição da resistência à compressão, ao utilizar um teor mais elevado de NS.

Berra *et al.* (2012) mostraram que a melhora na resistência à compressão é insignificante após a adição de 3,8% em massa de NS em compósitos cimentícios. Eles também apresentaram que a adição de 8% em massa de NS proporcionou uma pequena diminuição

na resistência à compressão. Resultados semelhantes a este também foram relatados por Elkady *et al.* (2013), e afirmaram que esta diminuição da resistência mecânica quando se utiliza elevada proporção de NS é atribuída à reaglomeração de NS na matriz cimentícia e à diminuição da quantidade de água disponível para hidratação. No entanto, Kong *et al.* (2012; 2019) e Singh *et al.* (2015) demonstraram que a NS aglomerada ainda pode oferecer algum efeito positivo na resistência à compressão da pasta de cimento, embora não seja significativo. Em suma, embora haja uma controvérsia sobre a adição de maiores teores de NS aglomeraria na matriz cimentícia e reduziria ou não as resistências mecânicas do CBM, Yang *et al.* (2021) sugeriram que uma melhor dispersão da NS pode atingir melhores propriedades mecânicas.

Ao comparar os resultados da pasta REF (grupos 2 e 3) com as pastas contendo NSF, é possível verificar um efeito diferente para os três teores utilizados (0,3NSF, 0,9NSF e 2,7NSF). Quando foi utilizado 0,3NSF, houve uma redução no desempenho mecânico em comparação com a pasta REF, pois a primeira foi classificada no grupo 1. Este comportamento pode ser explicado pelo pequeno teor de NS, associado ao retardo nas reações de hidratação, comprovados através do ensaio de calorimetria de condução. A pasta 0,9NSF, classificada no grupo 3, resultou em uma tendência de aumento da resistência à compressão em comparação com a pasta referência. Esse comportamento é relevante, pois apesar o retardo das reações de hidratação provado pela presença do grupo amina da NSF, houve aumento no desempenho mecânico, provavelmente devido à elevada superfície específica da NSF. A pasta 2,7NSF foi classificada nos grupos 1 e 2, ou seja, resultou em uma tendência de redução da resistência à compressão em relação à pasta REF.

Na comparação entre os mesmos teores, observa-se que com 0,3% de NS e NSF o processo de funcionalização foi prejudicial ao desempenho mecânico aos 28 dias, pois a pasta 0,3NS foi classificada nos grupos 2 e 3 e a pasta 0,3NSF foi classificada no grupo 1 (de menor resistência). Quando o teor foi aumentado para 0,9%, foi observado um efeito contrário, pois a pasta 0,9NS foi classificada nos grupos 2 e 3 e a pasta 0,9NSF foi classificada no grupo 3, ou seja, houve uma tendência de aumento da resistência à compressão da NSF em comparação com a NS neste teor. Com o teor mais elevado, igual a 2,7%, não houve diferença significativa no desempenho mecânico das pastas, tendo em vista que as pastas 2,7NS e 2,7NSF foram classificadas nos mesmos grupos (grupos 1 e 2).

Rong *et al.* (2020) avaliaram compósitos contendo NS e NSF com grupos amina em dispersão saturada de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Segundo os autores, o agente de acoplamento estérico enxertado na superfície da NSF proporciona maior dispersibilidade da NSF em compósitos cimentícios, pode acelerar a hidratação do cimento e preencher os vazios internos da pasta. Aos 7 dias de hidratação, a resistência à compressão da amostra de referência (apenas com cimento Portland) foi de 62,2 MPa. Por outro lado, a resistência das amostras com NS sem funcionalização e 0,5% modificado foi de 65,3 MPa e 69,0 MPa, que aumentaram 5% e 11%, respectivamente.

Segundo Gao *et al.* (2017), o desempenho mecânico das pastas com NSF pode ter sido diminuído apesar da maior dispersibilidade das partículas devido à proteção formada em torno da NSF (ou efeito concha), resultante dos enxertos de grupos amina, que apesar de manter a NSF dispersa no meio, impede sua hidratação inicial.

Uma análise interessante pode ser feita comparando a resistência à compressão obtida nas idades iniciais com o calor acumulado total na mesma idade. Bentz *et al.* (2012) relacionou os valores de resistência com o calor acumulado, normalizado por volume de água e encontrou uma relação linear entre os resultados. Segundo os autores, este comportamento ocorre como consequência do calor liberado, o qual está diretamente relacionado à formação de hidratos que, por sua vez, contribuem com a resistência à compressão. A Figura 4.30, mostra a regressão linear obtida com os dados do presente trabalho.

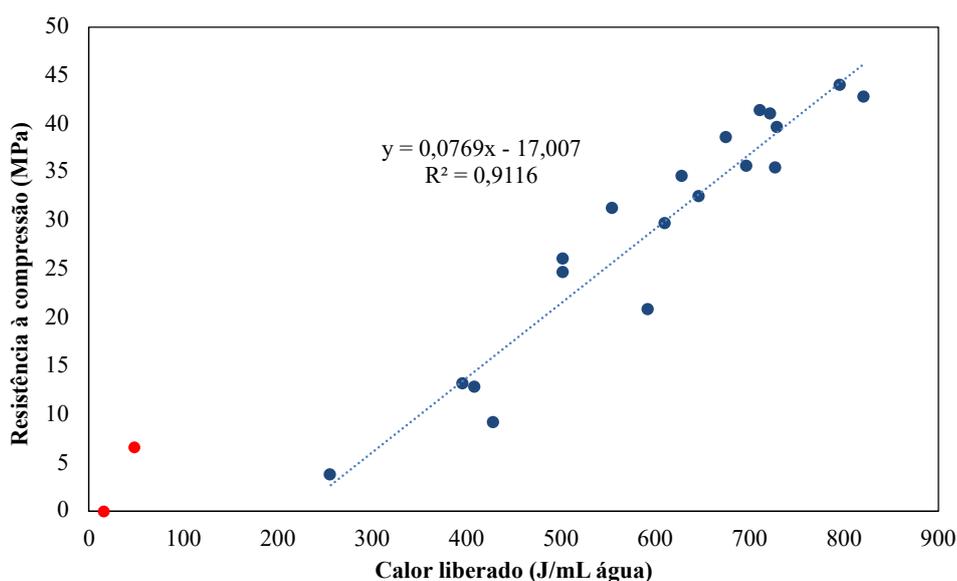


Figura 4.30 – Relação entre resistência à compressão e calor total acumulado.

A análise de regressão foi realizada segundo Bentz *et al.* (2012), utilizando pastas com calor acumulado acima de 200 J/mL de água, considerado mínimo para desenvolvimento de uma estrutura sólida o suficiente para realização do ensaio de resistência à compressão. Os pontos destacados em vermelho são relativos às pastas 0,9 e 2,7 NS com 1 dia de hidratação. Com base nos resultados de tempo de pega e calorimetria isotérmica, fica evidente que a hidratação ainda não havia progredido o suficiente para a realização efetiva do ensaio de resistência à compressão.

O mesmo comportamento foi observado por Colodetti *et al.* (2014), ao investigarem NS funcionalizando a superfície com dois tipos de siloxanos provenientes de grupos glicol. Os autores verificaram que as duas nanossílicas funcionalizadas, denominadas nS-AAS e nS-GS, mostraram uma alteração significativa no período indução dos compósitos cimentícios, sem alterar significativamente a resistência à compressão da pasta, a partir da idade de 4 dias de hidratação. Neste sentido, o tempo de hidratação das partículas de cimento, afetou o tempo de aplicação do concreto confeccionado com essa pasta, aumentando em mais de 15 h para adição de 0,1% e em torno de 30 h para pastas com 0,5% de NS grupos amina, resultando em resistências à compressão inferiores às pastas contendo NS pura.

De modo geral, os demais resultados mostraram bom encaixe com a regressão linear, comprovando que a relação entre resistência à compressão e formação de hidratos se manteve mesmo com diferenças nas taxas de hidratação causadas pela NS (aceleração) e NSF (desaceleração). Isso deixa explícito a razão pela qual a resistência à compressão das pastas com NSF foram consideravelmente menores nas idades iniciais.

Alguns estudos evidenciam que a funcionalização da NS pode resultar no aumento da resistência à compressão desde as idades iniciais (12 horas), atribuindo esse resultado ao aumento da superfície específica das partículas de NSF, aumento das reações de hidratação, aumento do teor de C-S-H e ao tipo de C-S-H formado (GU *et al.*, 2017; SUN *et al.*, 2017).

Pesquisas recentes sobre funcionalização da NS, sugerem a verificação das interações da NSF com o cimento e aditivos utilizados em compósitos cimentícios (GHAFARI *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2017; RONG *et al.*; 2020). Esta interação dos materiais cimentícios resultaram na presença de bolhas em todas as pastas contendo NSF no estado fresco, em proporção maior à medida em que se aumentava os teores de NSF.

Quando se avalia as idades estudadas, verifica-se que há uma contribuição da NS nas pastas em idades iniciais e da NSF em idades avançadas, indicando que, apesar do retardo das reações de hidratação nas primeiras idades, a NSF contribuiu para formação do C-S-H adicional, atuando como pontos de nucleação. Deste modo, pode-se inferir que a presença dos grupos amina na NSF proporcionou um bloqueio das reações de hidratação nas primeiras idades, o que se constata nos ensaios de calorimetria, onde se verificou que tais compósitos não liberam calor nas idades iniciais, proporcionando atraso das reações de hidratação do cimento no período de indução. Com o avanço da idade, a hidratação interrompida é retomada. Torna-se interessante avaliar o período de indução de pastas de cimento com NSF e a resistência à compressão em idades avançadas.

#### **4.3.2. Difração de raios X**

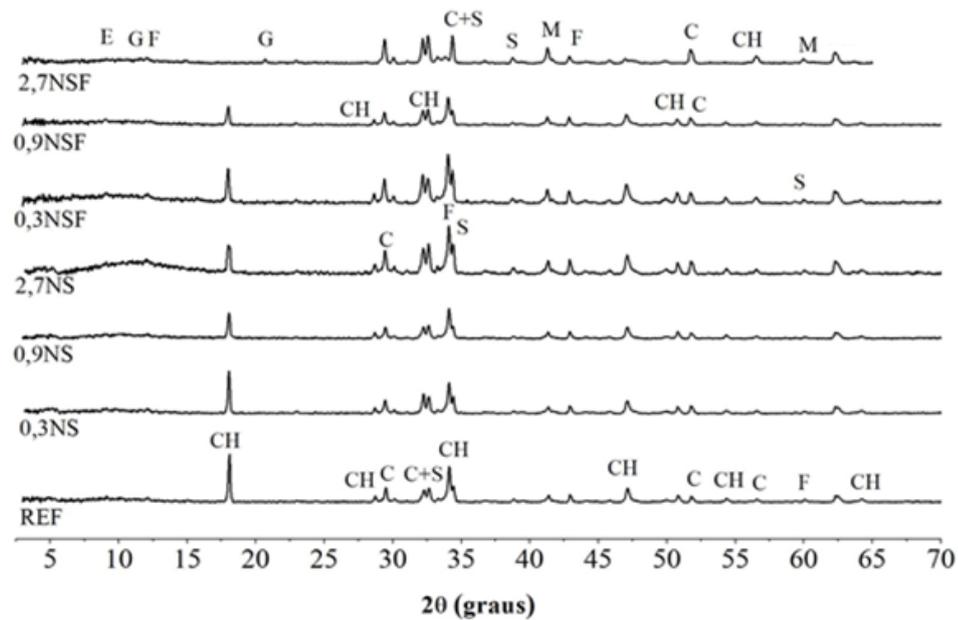
Para as análises de DRX, adotou-se uma codificação dos compostos identificados, utilizando-se siglas, de modo a facilitar a identificação dos diversos compostos existentes nos difratogramas.

Na Tabela 4.14 estão relacionadas estas siglas, com indicação de seus nomes técnicos, suas respectivas fórmulas químicas e as fichas cristalográficas verificadas na pesquisa para caracterização das pastas. Os difratogramas das 7 (sete) pastas analisadas com 28 dias de hidratação são apresentados nas Figura 4.31, Figura 4.32, Figura 4.33 e Figura 4.34, respectivamente. Os picos mais relevantes na análise foram identificados nas figuras, seguindo as siglas apresentadas na Tabela 4.14.

Tabela 4.14 - Siglas utilizadas para identificar os compostos nas análises de DRX, com respectiva fórmula química e nome convencional.

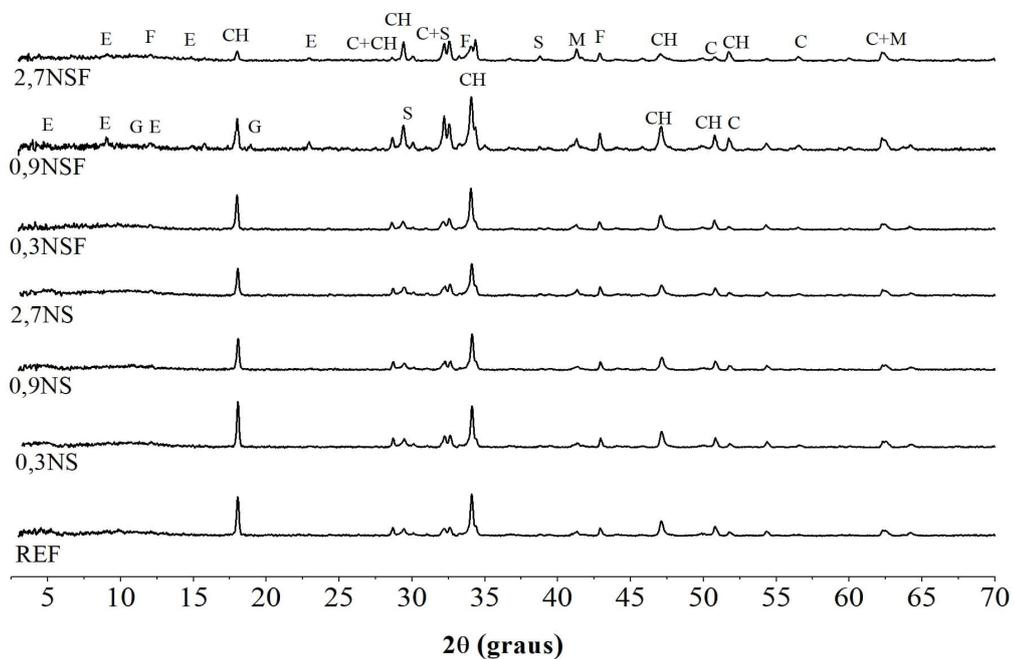
Sigla	Composto identificado	Fórmula química	Nome convencional	Reflexões características em DRX	Observações
C	Alita	$\text{Ca}_{54}\text{Si}_{16}\text{O}_{90}\text{Al}_2\text{Mg}$	$\text{C}_3\text{S}$	2,7810 Å; 2,618 Å; 2,746 Å; 3,045 Å; 2,184 Å; 1,764 Å	Fase silicatos presente no clínquer
S	Belita	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4$	$\text{C}_2\text{S}$	2,8010 Å; 2,749 Å; 2,788 Å; 2,617 Å; 2,197 Å; 2,734 Å	Fase silicatos presente no clínquer
F	Ferrita	$\text{Ca}_2\text{FeAlO}_6$	C4AF	2,63 Å	Fase aluminato presente no clínquer
A	Aluminato tricálcico	$\text{C}_3\text{A}$	Celita	18,2 Å, 33,1 Å	Fase aluminato presente no clínquer
M	Óxido de magnésio	MgO	Periclásio	2,1110 Å, 1,495 Å, 0,942 Å, 0,862 Å, 1,221 Å, 2,431 Å	Impureza presente no clínquer
Ca	Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3$	Calcita	3,05 Å, 31,33 Å	Carbonato presente no clínquer
CH	Hidróxido de cálcio	$\text{Ca(OH)}_2$	Portlandita	2,6310 Å, 4,907 Å, 1,934 Å, 1,803 Å, 3,112 Å, 1,692 Å	Produto Gerado juntamente com o C-S-H pela reação primária de hidratação
E	Trissulfoaluminato de cálcio	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	Etringita	9,7310 Å, 5,618 Å, 3,886 Å, 2,565 Å, 2,215 Å, 2,774 Å	Primeiro produto de hidratação gerado pela reação entre a fase $\text{C}_3\text{A}$ do cimento, gipsita e a água.
G	Sulfato de cálcio	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Gipsita	7,56 Å, 4,27 Å, 3,79 Å, 3,059 Å, 2,22 Å, 1,89 Å e 1,77 Å 12 Å	Produto presente na composição do cimento, com o objetivo de regular a pega.
AFm	Monosulfoaluminato de cálcio	$\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot [\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	Kuzelita	10,2 Å	Fase Afm que é produto da reação da etringita com o $\text{C}_3\text{A}$

Nota: 1 – Fases identificadas empregando-se ficha catalográfica do banco de dados de produtos cimentícios de 2009 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

**Legenda:**

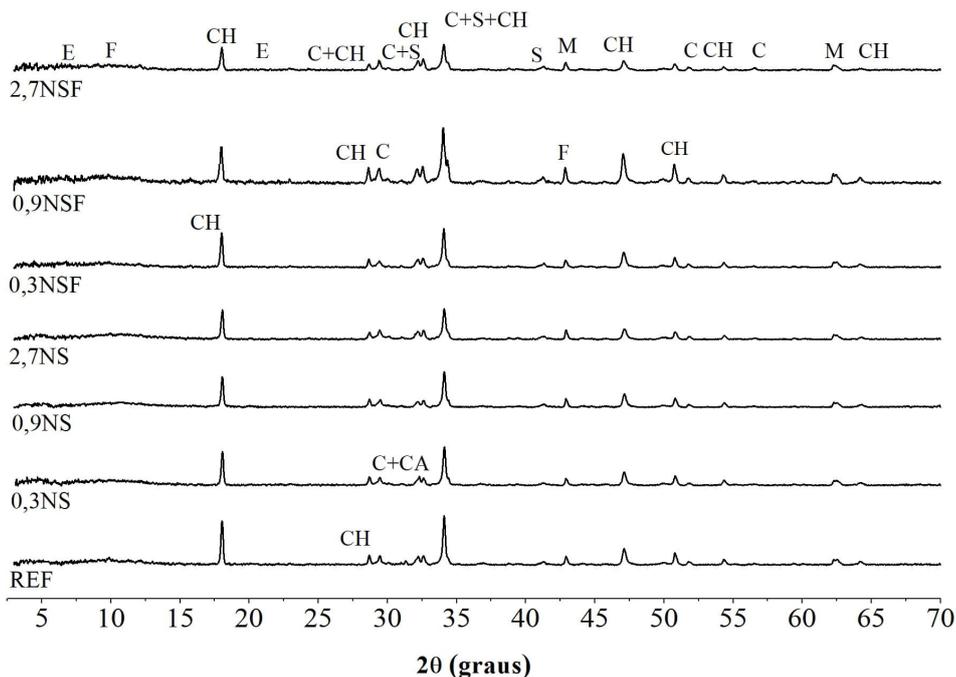
C: Alita                      F: Ferrita                      M: Periclásio                      CH: Portlandita                      G: Gipsita  
 S: Belita                      A: Celita                      CA: Calcita                      E: Etringita                      AFm: Fase monossulfato

Figura 4.31 – Difratograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 1 dia de hidratação.

**Legenda:**

C: Alita                      F: Ferrita                      M: Periclásio                      CH: Portlandita                      G: Gipsita  
 S: Belita                      A: Celita                      CA: Calcita                      E: Etringita                      AFm: Fase monossulfato

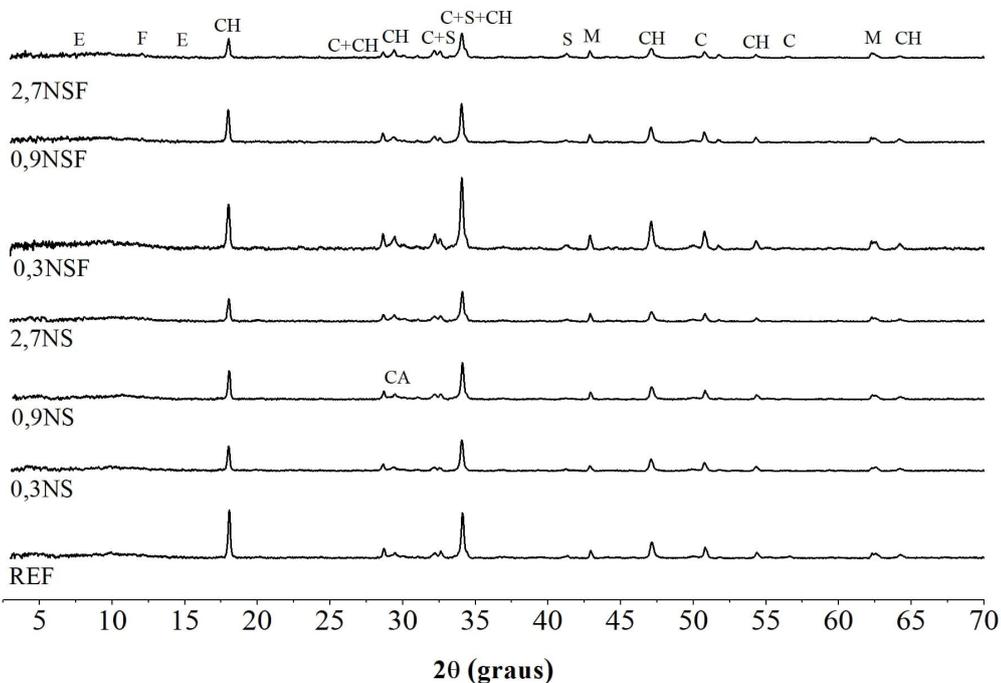
Figura 4.32 – Difratograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 3 dias de hidratação.



**Legenda:**

- |           |            |               |                 |                        |
|-----------|------------|---------------|-----------------|------------------------|
| C: Alita  | F: Ferrita | M: Periclásio | CH: Portlandita | G: Gipsita             |
| S: Belita | A: Celita  | CA: Calcita   | E: Etringita    | AFm: Fase monossulfato |

Figura 4.33 - Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 7 dias de hidratação.



**Legenda:**

- |           |            |               |                 |                        |
|-----------|------------|---------------|-----------------|------------------------|
| C: Alita  | F: Ferrita | M: Periclásio | CH: Portlandita | G: Gipsita             |
| S: Belita | A: Celita  | CA: Calcita   | E: Etringita    | AFm: Fase monossulfato |

Figura 4.34 – Difratoograma de Raios X mostrando o efeito da funcionalização das pastas de cimento de referência (REF) e pastas com substituição de 0,3%, 0,9% e 2,7% de NS e NSF com 28 dias de hidratação.

A análise dos difratogramas traz informações sobre o processo de hidratação de cimentos contendo NS e NSF. De modo geral, se observa uma redução nos picos de Alita, Belita, Aluminato e Ferrita (materiais anidros), como esperado pelo progresso da hidratação. Ao comparar pastas REF, NS e NSF, não foram detectados materiais cristalinos diferenciados. No caso da NSF, isso é interessante por constatar que os grupos funcionais ligados à nanossílica não formam qualquer tipo de composto cristalino no contexto da hidratação do cimento.

Em pastas com NS, houve uma tendência geral de diminuição do pico de CH, desde 1 dia de hidratação, indicando menor quantidade de material presente na amostra. Uma quantidade inferior de CH pode ser causada por menor produção via hidratação de  $C_3S$  e  $C_2S$ , ou por consumo do material produzido, via reação pozolânica. Analisando os dados de calor acumulado apresentados na Tabela 4.13, fica evidente que a segunda hipótese é a correta. Com 1 dia de hidratação, o calor acumulado da pasta REF (159 J/g) foi inferior aos das pastas com NS (164, 201 e 201 J/g), mostrando que nas pastas com NS houve maior formação de hidratos, invalidando a primeira hipótese.

No caso da NSF, os picos de CH também foram menores de modo geral. No entanto, nas idades iniciais se observa um comportamento relevante. A pasta 2,7NSF tem pico de CH praticamente imperceptível com 1 dia e consideravelmente menor que os demais aos 3 dias. Neste caso, a análise do calor acumulado (Tabela 4.13), mostra que a causa foi produção reduzida de hidratos (6,4 J/g da pasta 2,7NSF contra 159 da pasta REF). A produção reduzida é justificada pelo efeito retardador de hidratação, com extensão do período de indução, conforme explorado no item 4.3.5. Este efeito também é visto em menor escala na pasta 0,9NSF com 1 dia de hidratação. Por fim, ao avaliar essas pastas nas idades posteriores, percebe-se que a intensidade dos picos de CH se equilibra nas pastas NS e NSF com mesmos teores de substituição. Isso indica que, após o fim do período de indução estendido nas pastas com NSF, a hidratação é retomada e gradativamente se reaproxima do comportamento das pastas com NS, sem prejuízos de longo prazo.

### 4.3.3. Termogravimetria (TG/DTG)

Nesta pesquisa foi estudada a perda de massa das pastas de cimento Portland em função do aumento da temperatura com o objetivo de avaliar o efeito da incorporação da NS e da NSF na formação de CH e de C-S-H através do ensaio de termogravimetria (TG/DTG).

As curvas TG/DTG foram analisadas quantitativamente para avaliar a quantidade de CH e de C-S-H. Para isso, as pastas de cimento Portland foram submetidas a um aumento progressivo da temperatura (de 23° C a 1000° C), conforme sugestão apresentada por Alonso-Dominguez (2017) em estudos com nanossílica e por Perez *et al.* (2015) em estudos com nanossílica funcionalizada com grupos amina.

Na Figura 4.35 são mostradas as curvas termogravimétricas das pastas estudadas com 1 dia de hidratação. As curvas termogravimétricas das demais pastas aos 3 dias, 7 dias e 28 dias possuem picos nas mesmas regiões descritas anteriormente e são mostradas nos apêndices desta pesquisa. É possível observar que entre 105-200°C e aproximadamente entre 400-470°C existem dois picos de perda de massa, sendo o primeiro relacionado com a desidratação do C-S-H e o segundo com a desidroxilação do  $\text{Ca(OH)}_2$  (PEREZ *et al.*, 2015; MONTEAGUDO *et al.*, 2014; ALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017).

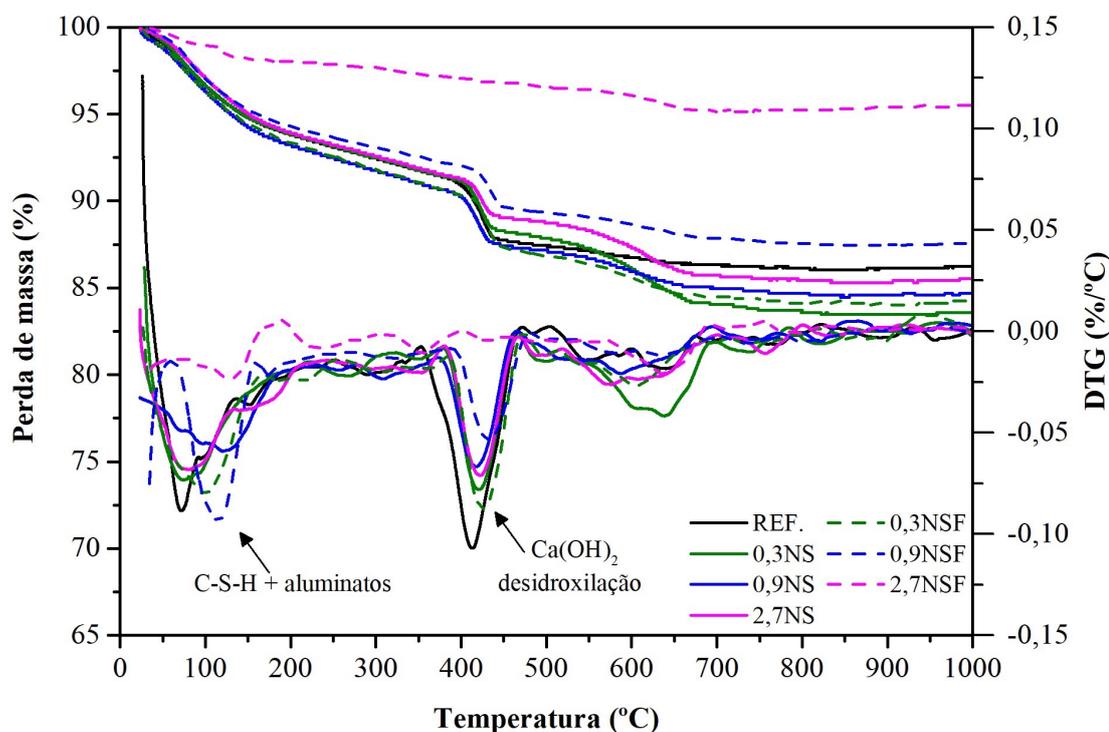


Figura 4.35 - Análise termogravimétrica das pastas produzidas na idade de 1 dia de hidratação.

Através dessas curvas é possível determinar o começo e o fim de cada passo representado pela mudança na declividade da curva. Mede-se desta forma a porcentagem de perda de massa para cada salto característico apresentado nas curvas TG-DTG. A perda de massa relatada pela termogravimetria se dá pela desidratação do C-S-H na faixa de temperatura entre 105-200°C e pela volatilização da água do Ca(OH)<sub>2</sub> na faixa de temperatura de aproximadamente 400-470°C (PEREZ *et al.*, 2015; MONTEAGUDO *et al.*, 2014; ALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017). Sendo assim, com os valores conseguidos pela curva TG e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, utilizando-se as massas molares conforme já apresentado no Capítulo 3. Sendo assim, com os valores conseguidos pela curva TG e com cálculos estequiométricos é possível determinar a quantidade de hidróxido de cálcio em uma determinada pasta de cimento Portland hidratada, utilizando-se as massas molares conforme já apresentado no Capítulo 3. A análise da quantidade de C-S-H foi realizada pelo índice relacionando a perda de massa na faixa de temperatura correspondente a esse produto de hidratação.

Dessa forma, foram quantificadas as perdas de massa nas faixas de temperatura que correspondem à decomposição C-S-H e do Ca(OH)<sub>2</sub>, entre 105-200°C (desidratação) e aproximadamente entre 400-470°C (desidroxilação), respectivamente. As faixas de temperatura foram escolhidas com base na literatura, sendo as faixas de temperatura correspondentes ao C-S-H e ao CH determinadas através da análise visual do pico próximo às respectivas faixas de temperatura observadas na literatura (PEREZ *et al.*, 2015; MONTEAGUDO *et al.*, 2014; ALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017). Para facilitar a análise, foi calculado o índice de C-S-H e o índice de CH em relação à pasta REF dividindo a perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta que se deseja obter o índice pela perda de massa na faixa de temperatura desejada da pasta REF, conforme mostrado na Eq. (4.5) e na Eq. (4.6), respectivamente.

$$\text{Índice}_{\text{C-S-H}} = \frac{\text{Perda de massa da pasta analisada na temperatura entre } 105-200^{\circ}\text{C}}{\text{Perda de massa da pasta REF na temperatura entre } 105-200^{\circ}\text{C}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.5})$$

$$\text{Índice}_{\text{CH}} = \frac{\text{Perda de massa da pasta analisada na temperatura entre } 400-470^{\circ}\text{C}}{\text{Perda de massa da pasta REF na temperatura entre } 400-470^{\circ}\text{C}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4.6})$$

Além disso, foi determinado o teor de CH das pastas (Teor de CH = 4,11 x teor de água volatizada na faixa de temperatura correspondente ao CH). Nas análises descritas a seguir, a diferença foi considerada significativa quando o índice de C-S-H ou de CH foi superior a 5% em relação à pasta REF, conforme descrito por Fraga (2019).

Tabela 4.15 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 1 dia de hidratação.

Pasta	Quantidade (%)						
	REF	0,3NS	0,9NS	2,7NS	0,3NSF	0,9NSF	2,7NSF
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	2,6210	2,5814	2,8430	2,9703	2,7348	2,5174	0,9116
Índice de C-S-H em relação à REF	100,00	98,49	108,47	113,33	104,34	96,05	34,78
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	3,4274	3,0303	2,9666	2,3102	3,2105	2,4638	0,3646
Teor de CH em relação à massa total da amostra	14,09	12,45	12,19	9,50	13,20	10,13	1,50
Índice de CH em relação à REF	100,00	88,41	86,56	67,40	93,67	71,89	10,64

Analisando a Tabela 4.15, observa-se que com 1 dia de hidratação todas as pastas com NS ou NSF resultaram em menores teores de CH do que a pasta REF. Esse comportamento é justificado pela reação pozolânica da NS principalmente nas idades iniciais e no caso na NSF pelo retardo das reações de hidratação do cimento Portland (HARUEHANSAPONG *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2015; KHALOO *et al.*, 2016). Dessa forma, esperava-se que todas as pastas com NS resultassem em maior teor de C-S-H, porém isso não foi observado para a pasta 0,3NS, pois ela não resultou em diferenças significativas no teor de C-S-H quando comparada com a pasta REF. Destaca-se que a pasta 2,7 NSF resultou em índices de CH e C-S-H muito baixos (10,64% e 34,78, respectivamente), pois houve retardo das reações de hidratação.

Não houve diferença significativa no índice de CH entre as pastas 0,3NS e 0,9NS, apesar de ser esperada uma diminuição desse índice devido ao aumento do teor de NS (três vezes mais NS). Essa redução do teor de CH ocorreu com o teor de 2,7 NS em comparação com as pastas contendo 0,3NS e 0,9NS. Ao avaliar índice de C-S-H dessas pastas, observou-se que quanto maior o teor de NS maior foi o teor de C-S-H, ratificando que a NS atua como agente da reação pozolânica com 1 dia de hidratação.

Os resultados das pastas com NSF não seguiram um comportamento padrão. Foi constatado aumento do índice de CH para as pastas 0,3NSF em relação à pasta 0,3NS ao passo que as pastas 0,9NSF e 2,7 NSF apresentaram redução dos índices quando comparadas às pastas

utilizando-se NS para o mesmo teor de substituição. A redução do índice de CH se deve, provavelmente, ao retardo da hidratação das três pastas com NSF. Na Tabela 4.16 são mostrados os resultados das pastas aos 3 dias de hidratação.

Tabela 4.16 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTG das pastas com 3 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade (%)						
	REF	0,3NS	0,9NS	2,7NS	0,3NSF	0,9NSF	2,7NSF
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	3,4716	3,3934	3,8513	3,7543	3,5970	3,5975	2,4027
Índice de C-S-H em relação à REF	100,00	97,75	110,94	108,14	103,61	103,63	69,21
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,2430	4,2418	3,8513	2,9579	4,4963	3,0916	1,6018
Teor de CH em relação à massa total da amostra	17,44	17,43	15,83	12,16	18,48	12,71	6,58
Índice de CH em relação à REF	100,00	99,97	90,77	69,71	105,97	72,86	37,75

Aos 3 dias de hidratação, as pastas com NS ou NSF resultaram em menor índice de CH em relação à pasta REF, sendo as com NS devido à reação pozolânica (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020) e as pastas com NSF devido ao retardo da hidratação, com exceção das pastas 0,3NS que não resultou em diferença significativa e da pasta 0,3NSF que resultou no aumento do teor de CH. Apenas as pastas 0,9NS e 2,7NS resultaram em maiores quantidades de C-S-H do que a pasta REF, enquanto a maioria das pastas não resultou em diferença significativa (0,3NS, 0,3NSF e 0,9NSF) e a pasta 2,7NSF resultou na redução desse índice.

Nessa idade, quanto maior o teor de NS, menor foi o teor de CH, principalmente para a pasta 2,7NS (69,71%), que resultou no menor teor entre as três com NS. Apesar disso, esta pasta resultou no mesmo teor de C-S-H em comparação com a pasta 0,9NS, sendo que essas duas resultaram em maior teor de C-S-H em comparação com a pasta 0,3NS. Zhao *et al.* (2017) comentam que um dos fatores responsáveis pela intensificação da reação pozolânica, além da elevada área superficial específica da nanossílica, é a geração de pontos de nucleação, o que faz a interação iônica entre os cristais de CH e as nanopartículas de SiO<sub>2</sub> ser mais eficiente.

Assim como verificado na idade de 1 dia de hidratação, as pastas com NSF não resultaram em um padrão de comportamento. Quanto maior o teor de NSF, menor foi o teor de CH. Apesar disso, não houve diferença significativa no teor de C-S-H entre as pastas 0,3NSF e 0,9NSF, e a pasta 2,7NSF resultou no menor teor de C-S-H, enquanto esperava-se que esta pasta resultasse no maior teor de C-S-H devido ao maior teor de NSF. Novamente, há um

indicativo que o processo de funcionalização da NSF retardou as reações de hidratação do cimento e conseqüentemente influenciou nos produtos de hidratação das pastas de cimento nas idades iniciais, corroborando com os resultados de calorimetria.

Na Tabela 4.17 são mostrados os resultados de termogravimetria das pastas aos 7 dias de hidratação.

Tabela 4.17 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTA das pastas com 7 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade (%)						
	REF	0,3NS	0,9NS	2,7NS	0,3NSF	0,9NSF	2,7NSF
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	3,6980	3,7132	3,7438	3,7780	4,2308	3,6671	4,1451
Índice de C-S-H em relação à REF	100,00	100,41	101,24	102,16	114,41	99,17	112,09
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,4684	3,7132	3,8424	3,0697	3,7179	3,8082	3,2383
Teor de CH em relação à massa total da amostra	18,37	15,26	15,79	12,62	15,28	15,65	13,31
Índice de CH em relação à REF	100,00	83,10	85,99	68,70	83,21	85,22	72,47

Aos 7 dias de hidratação observa-se que todas as pastas resultaram em menores índices de CH em comparação com a pasta REF devido à reação pozolânica provocada pela NS (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020). As pastas 0,3NSF e 2,7NSF resultaram em maiores teores de C-S-H, enquanto as demais pastas não resultaram em diferenças significativas em relação à pasta REF.

Dentre as pastas com NS, a 2,7NS foi a que resultou em menor índice de CH (68,70%), enquanto as pastas 0,3NS e 0,9NS não resultaram em diferenças significativas entre si (83,10% e 85,99%, respectivamente). O processo de funcionalização da NSF apresentou diferentes resultados para as pastas aos 7 dias de hidratação, novamente sem um padrão definido. A pasta 2,7NSF resultou em menor teor de CH, enquanto não houve diferença entre as pastas 0,3NSF e 0,9NSF. Nessa idade, o efeito do retardo da hidratação foi superado para as pastas 0,3NSF e 0,9NSF e a redução do teor de CH se deve à reação pozolânica. Por outro lado, no caso da pasta 2,7NSF pode existir um efeito prolongado do retardo da hidratação do cimento, justificando os resultados apresentados e indicando o efeito da reação pozolânica, tendo em vista que o índice de C-S-H aumentou consideravelmente (1,62 vezes mais) dos 3 dias de hidratação para os 7 dias de hidratação.

Aos 7 dias de hidratação, não houve diferença significativa no índice de CH com o processo de funcionalização ao comparar as pastas com os mesmos teores de substituição do cimento Portland por NS ou por NSF. Isso pode ser explicado no caso da NS pelo consumo de CH durante a reação pozolânica e no caso da NSF tanto pelo retardo das reações de hidratação inicial provocado pelos grupos amina como também pela reação pozolânica.

Na Tabela 4.18 são mostrados os resultados de termogravimetria das pastas aos 28 dias de hidratação.

Tabela 4.18 - Resultados das análises de termogravimetria TG-DTA das pastas com 28 dias de hidratação.

Pasta	Quantidade (%)						
	REF	0,3NS	0,9NS	2,7NS	0,3NSF	0,9NSF	2,7NSF
Perda de massa na faixa de temperatura do C-S-H	4,1841	4,5643	4,2829	4,2403	4,3173	4,2254	4,3860
Índice de C-S-H em relação à REF	100,00	109,09	102,36	101,34	103,18	100,99	104,82
Perda de massa na faixa de temperatura do CH	4,8815	4,6680	4,3825	3,5336	4,7189	4,3427	3,3835
Teor de CH em relação à massa total da amostra	20,06	19,19	18,01	14,52	19,39	17,85	13,91
Índice de CH em relação à REF	100,00	95,63	89,78	72,39	96,67	88,96	69,31

Aos 28 dias de hidratação foi observado que todas as pastas resultaram em menores índices de CH em relação à pasta REF, conforme mostrado na literatura (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020), exceto as pastas 0,3NS ou 0,3NSF, que não resultaram em diferenças significativas. Quanto ao índice de C-S-H, apenas a pasta 0,3NS resultou em maior teor de C-S-H em relação à pasta REF, enquanto as demais não resultaram em diferenças significativas.

Quanto maior o teor de NS, menor foi o índice de CH, comportamento esperado tendo em vista que a maior quantidade de NS reage com o CH proveniente da hidratação do cimento durante a reação pozolânica, conforme também observado na literatura (ABD.EL.ALEEM *et al.*, 2014).

Quanto maior o teor de NSF, menor foi o índice de CH, comportamento esperado e diferente das idades anteriormente avaliadas. Ao comparar as pastas contendo os mesmos teores de NS e NSF, não foi observada diferença significativa entre os índices de CH para os três teores de substituição estudados. Não foi observada diferença significativa no teor de C-S-H entre as três pastas contendo NSF. Também não houve diferença significativa no teor de

C-S-H ao analisar o processo de funcionalização da NS nas pastas com os mesmos teores, exceto a pasta 0,3NS que resultou em maior teor de C-S-H do que a pasta 0,3NSF. Perez *et al.* (2015) verificaram que a funcionalização da NS com amina não interferiu na intensidade final da atividade pozolânica. O que foi observado na presente pesquisa é que o processo de funcionalização interferiu na velocidade das reações pozolânicas. Com a NSF ocorreu um retardo da reação de hidratação do cimento, sendo que quanto maior foi o teor de NSF maior foi o retardo observado. Esse retardo das reações de hidratação levou a um maior tempo para a ocorrência da reação pozolânica.

Dessa forma, os resultados encontrados no ensaio de termogravimetria corroboram com os demais ensaios observados, tendo em vista que a o teor de CH das pastas contendo NSF foi reduzido devido ao retardo das reações de hidratação constatados no ensaio de calorimetria de condução, assim como quantificado no ensaio de termogravimetria.

#### **4.3.4. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)**

Na Figura 4.36 estão apresentados os espectros na região do infravermelho das pastas aos 28 dias de hidratação. De modo a ampliar a visualização dos espectros, foi realizada uma aproximação das regiões que compreendem os picos característicos do CH ( $3644\text{ cm}^{-1}$ ) e do C-S-H ( $975\text{ cm}^{-1}$ ), como detalhado na Figura 4.36 (I e II).

No detalhe I da Figura 4.36 observa-se o espectro de infravermelho com comprimento de onda de  $3644\text{ cm}^{-1}$ , que é tipicamente atribuído à presença de grupos livres de OH, que corresponde à presença de hidróxido de cálcio (BUSTOS *et al.*, 2014; FRÍAS *et al.*, 2018).

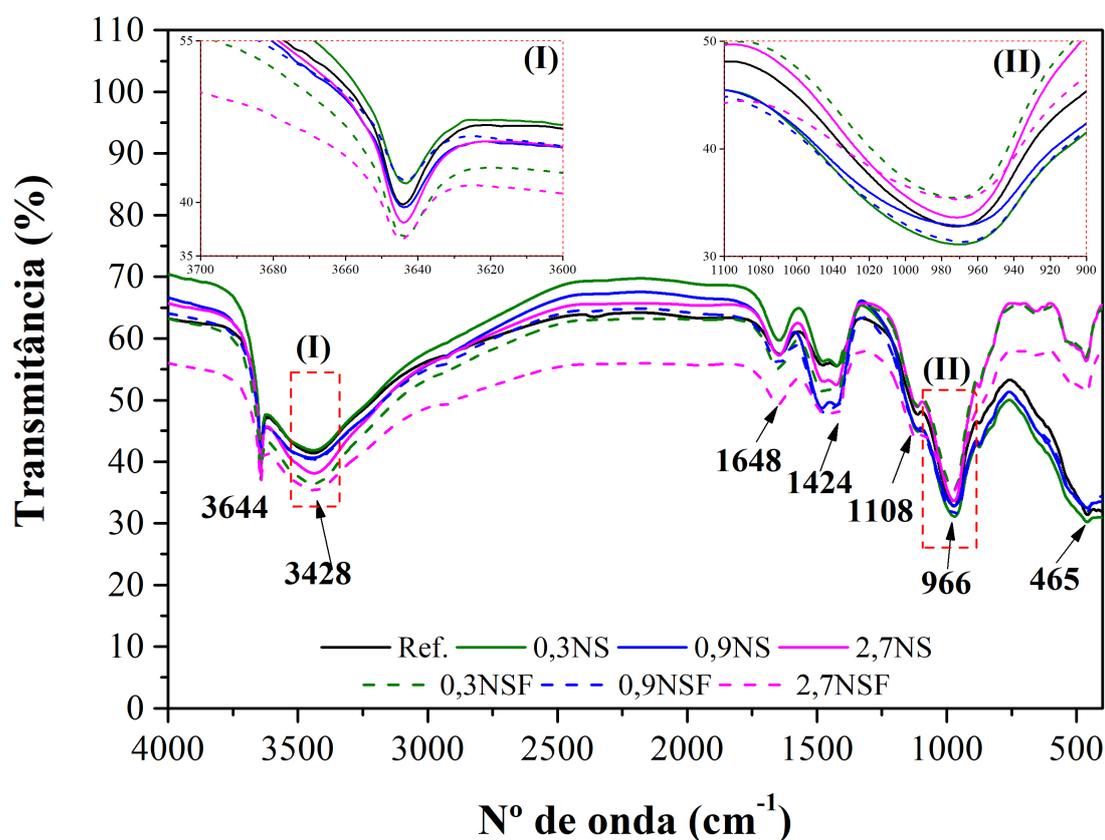


Figura 4.36 – Espectros no infravermelho das pastas aos de 28 dias de hidratação.

O processo de funcionalização da NS amina resultou no aumento da quantidade de CH da pasta 0,3NSF em relação à pasta 0,3NS e da pasta 2,7NSF em relação à pasta 2,7NS. Por outro lado, quando o teor de NS de 0,9% foi funcionalizado ocorreu redução do teor de CH. Além disso, esperava-se que todas as pastas contendo NS ou NSF resultassem em menor quantidade de CH em comparação com a pasta REF, o que não ocorreu (ABD.EL.ALEEM *et al.*, 2014; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; PEREZ *et al.*, 2015a; SINGH *et al.*, 2015). Este comportamento era esperado devido à reação pozolânica da NS ou NSF com o CH oriundo das reações de hidratação do cimento Portland, conforme observado nos resultados de termogravimetria, o que só ocorreu com as pastas 0,3NS e 0,9NSF.

Segundo Singh *et al.* (2015), os espectros de infravermelho das pastas contendo 3% de NS aos 28 dias de hidratação mostraram que ao substituir o cimento Portland pela NS houve redução do pico referente ao CH devido à reação pozolânica desses materiais que resultou em uma microestrutura compacta e densa, com a diminuição da porosidade capilar das pastas hidratadas. Abd.El.Aleem *et al.* (2014) também observaram uma pequena redução na

quantidade de CH ao substituir o cimento Portland por 2% de NS aos 28 dias de hidratação das pastas. Diferença atribuída ao consumo do CH para formação de C-S-H adicional, fato também evidenciado por outros pesquisadores (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020).

Assim como abordado na pesquisa de Sun *et al.* (2017), não foi possível constatar através do ensaio de FTIR se o grupo amina fica apenas adsorvido na superfície ou se é quimicamente incorporado na estrutura do C-S-H, pois não foi possível observar a formação de novas bandas de absorção na região característica desse produto de hidratação.

A região com comprimento de onda de  $966\text{ cm}^{-1}$  corresponde a um tipo de ligação que existe no C-S-H (BUSTOS *et al.*, 2014; FRÍAS *et al.*, 2018). Conforme mostrado no detalhe II da Figura 4.36, as duas pastas que resultaram no maior teor de C-S-H foram a 0,3NS e a 0,9NSF, corroborando com os resultados mostrados no detalhe I da Figura 4.36, que mostraram maior consumo de CH dessas pastas em relação às demais para formar C-S-H adicional. Destaca-se que a pasta 0,9NSF foi que resultou na maior resistência à compressão aos 28 dias de hidratação devido à maior quantidade de C-S-H formado. A pasta 0,9NS resultou em quantidade semelhante de C-S-H em comparação com a pasta referência. Esperava-se que a pasta 2,7NS resultasse no maior teor de C-S-H devido ao maior teor de NS, o que não foi observado (ABD.EL.ALEEM *et al.*, 2014; ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020). Além disso, as pastas 0,3NSF e 2,7NSF foram as que resultaram nas menores quantidades de C-S-H, corroborando com os resultados de calorimetria, que mostraram retardo nas reações de hidratação.

É interessante salientar que todas as bandas de absorção identificadas nos espectros de NSF também foram identificadas nos espectros das pastas contendo NS. O pico em  $2878\text{ cm}^{-1}$  nos espectros das pastas contendo NSF (Figura 4.36), podem ser atribuídos à vibração de estiramento CH e  $\text{CH}_3$  do APTES, também verificados nos espectros do APTES e da NSF. Segundo Gu *et al.* (2017a), estes achados indicam que as moléculas de APTES foram enxertadas com sucesso na superfície das partículas NS.

Pode-se afirmar que a utilização da NSF alterou os espectros das pastas, quando comparadas às pastas contendo NS. Pode-se observar, além das bandas mencionadas para as pastas com NS, outras absorções. As bandas  $1586/1569\text{ cm}^{-1}$ , provavelmente referem a deformação

angular  $\text{-NH}_2$ , bandas em  $1424\text{ cm}^{-1}$  estão associadas à deformação angular  $\text{-CH}_2\text{-}$ , bem como na banda em  $1401/1461\text{ cm}^{-1}$  referente à deformação angular  $\text{-CH}_2\text{-}$ , são características do grupo aminopropil, confirmando o efeito da funcionalização na microestrutura das pastas com NSF (VEJAYAKUMARAN *et al.*, 2008, ZANYAR *et al.*, 2010; GU *et al.*, 2017).

#### 4.3.5. Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Os resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio tem como objetivo avaliar o efeito da funcionalização da NS na estrutura porosa das pastas de cimento Portland. Na Figura 4.37, pode-se observar as curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas com substituição de cimento por NS ou NSF, aos 28 dias de hidratação.

Os diâmetros dos poros foram delimitados por linhas verticais, as quais delimitam os poros de gel, mesoporos e os macroporos, respectivamente, segundo classificação de Hoppe Filho (2008), destacada no Capítulo 4. Segundo esta classificação, os poros podem ser divididos em poros capilares (macroporos e mesoporos) e poros de gel. Os macroporos compreendem valores entre  $10\mu\text{m}$  e  $50\text{ nm}$ , já os mesoporos possuem dimensões médias entre  $10\text{ nm}$  e  $50\text{ nm}$ . Por fim, os poros de gel, que aqui são apresentados com diâmetros menores que  $10\text{ nm}$ .

A partir dos dados observados na Figura 4.37(a), observa-se que houve deslocamento dos picos das curvas de volume intrudido de mercúrio das pastas com NS ou NSF em comparação com a pasta REF. O volume acumulado de mercúrio intrudido pode ser observado na Figura 4.37(b). Foi constatado que a pasta REF resultou na maior porosidade total em comparação com as demais pastas, assim como observado na literatura (LIM *et al.*, 2018; FRAGA *et al.*, 2020; 2021). Quanto maior o teor de NS, menor o volume de mercúrio intrudido acumulado, ou seja, menor foi a porosidade total das pastas devido à reação pozolânica. Esperava-se que esse mesmo comportamento fosse observado com as pastas contendo NSF, porém a pasta com menor teor de NSF (0,3NSF) foi a que resultou na menor porosidade entre estas pastas e as demais (0,9 NSF e 2,7NSF) resultaram em volumes acumulados de mercúrio semelhantes.

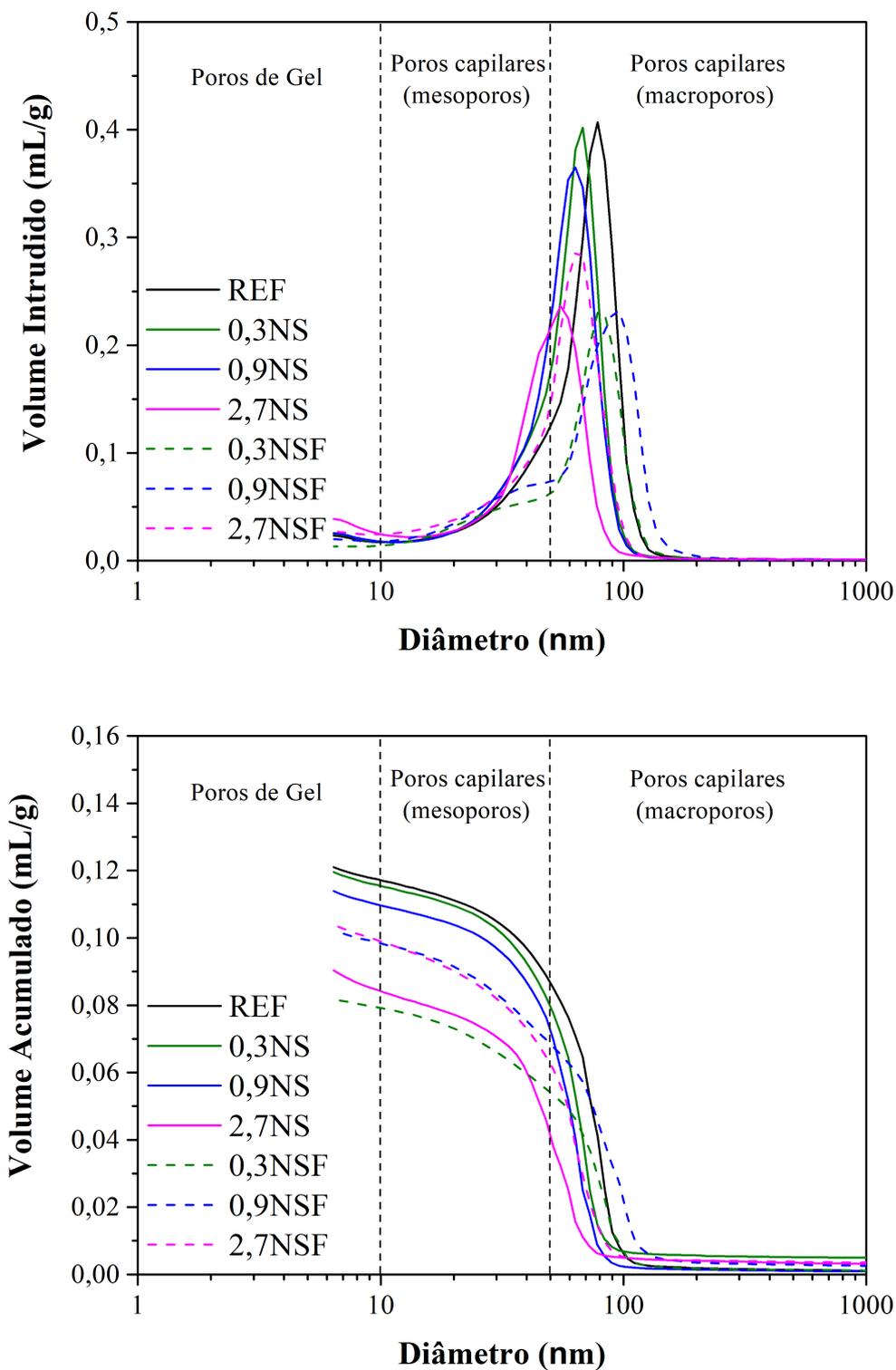


Figura 4.37 - Curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio: (a) volume incrementado intrudido com escala real na faixa de 5 nm até 1000 nm; (b) volume acumulado de instrusão de mercúrio nas pastas com NSF, NS e REF aos 28 dias de hidratação com escala logarítmica de 5 nm até 1000 nm.

Os resultados dos ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas aos 28 dias de hidratação são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 - Resultados do ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas aos 28 dias de hidratação.

	Volume total intrudido (mL/g)	Porosidade total (%)	Diâmetro médio do poro (nm)	Redução do diâmetro médio em relação à REF (%)	Volume de mercúrio intrudido			
					Capilar grande (10.000-50 nm)		Capilar médio (50-10 nm)	
					(mL/g)	(%) em relação à REF	(mL/g)	(%) em relação à REF
<b>REF</b>	0,1210	21,62	42,1	---	0,0845	100,00	0,0317	100,0
<b>0,3NS</b>	0,1196	21,42	39,6	5,94	0,0733	86,75	0,0375	118,30
<b>0,9NS</b>	0,1139	20,25	37,4	11,16	0,0690	81,66	0,0398	125,55
<b>2,7 NS</b>	0,0904	16,75	30,1	28,50	0,0353	41,78	0,0460	145,11
<b>0,3NSF</b>	0,0818	16,05	39,0	7,36	0,0526	62,25	0,0256	80,76
<b>0,9NSF</b>	0,1021	19,25	40,3	4,28	0,0656	77,63	0,0305	96,21
<b>2,7NSF</b>	0,1039	18,95	34,0	19,24	0,0578	68,40	0,0376	118,61

Foi verificado que a incorporação de NS (funcionalizada ou não) resultou na redução da porosidade total das pastas em relação à pasta REF. Além disso, observa-se que todas as pastas resultaram em um percentual de poros grandes capilares menor e de poros médios capilares maior que a pasta REF, comprovando o refinamento da estrutura poros das pastas com a adição de NS ou NSF, com exceção dos poros capilares médios das pastas 0,3NSF e 0,9NSF. A redução de tamanho de poros e da porosidade total quando incorporada a NS nos materiais cimentícios é explicada devido ao preenchimento dos poros pelo C-S-H adicional oriundo da reação pozolânica (GU *et al.*, 2018) e pelo efeito de nucleação e alta reatividade da NS (LAND; STEPHAN, 2012).

Quanto maior o teor de NS utilizado em substituição ao cimento Portland, menor foi o diâmetro do pico das curvas analisadas. Dessa forma, é notório que devido ao efeito dos pontos de nucleação e a reação pozolânica proporcionada pela incorporação de NS resulta no refinamento da estrutura porosa das pastas de cimento (ALONSO-DOMÍNGUEZ *et al.*, 2017; FLORES *et al.*, 2017; FRAGA *et al.*, 2020).

Para compreender melhor o comportamento da estrutura porosa das pastas e o efeito da funcionalização da NS, foi realizada a quantificação da porosidade relativa das pastas estudadas, como pode ser observado na Tabela 4.20. A porosidade relativa foi calculada levando-se em consideração o volume de mercúrio intrudido em cada faixa de

poros em relação ao volume total intrudido de mercúrio. A classificação pela distribuição de tamanho dos poros foi realizada conforme Hoppe Filho (2008) e Mindess *et al.* (2002).

Tabela 4.20 - Porosidade relativa das pastas aos 28 dias de hidratação.

Tipo de poro	Porosidade relativa (%)						
	REF	0,3NS	0,9NS	2,7NS	0,3NSF	0,9NSF	2,7NSF
Poros de gel (0nm-2,5nm)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Pequenos capilares (2,5nm-10nm)	3,41%	3,63%	3,89%	7,29%	3,46%	3,87%	6,19%
Médios capilares (10nm-50nm)	26,37%	31,70%	35,13%	51,68%	31,77%	30,29%	36,07%
Grandes capilares (50nm-10 $\mu$ m)	69,72%	61,12%	60,53%	38,34%	63,91%	64,05%	54,93%
Vazios incorporados (10 $\mu$ m-1mm)	0,50%	3,55%	0,44%	2,69%	0,87%	1,79%	2,80%
Vazios aprisionados (>1mm)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%

Analisando a Tabela 4.19 e Tabela 4.20, observa-se que quanto maior o teor de NS, menor foi a porosidade total das pastas aos 28 dias de hidratação. Além disso, quanto maior o teor de NS, menor foi o teor de poros grandes capilares (50nm-10 $\mu$ m) e maior o teor de poros médios capilares (10nm-50nm). Dessa forma, para as pastas estudadas, quanto maior o teor de NS, menor foi a porosidade total e maior foi o refinamento da estrutura porosa. Isfahani *et al.* (2016) também observaram um refinamento da estrutura de poros com a incorporação de NS. De acordo com Singh *et al.* (2016), a reação pozolânica da nanossílica leva a um maior grau de polimerização das cadeias C-S-H, o que contribui para uma microestrutura mais densa e compacta.

Foi observado que o processo de funcionalização da NS contribuiu para o refinamento da estrutura porosa com a incorporação de 0,3% de NS. Ao funcionalizar a NS nesse teor, foi observado uma redução dos vazios incorporados (10 $\mu$ m-1mm) da pasta 0,3NS (3,55%) em comparação com a pasta 0,3NSF (0,87%) e aumento dos grandes capilares (50nm-10 $\mu$ m) da pasta 0,3NSF (63,91%) em comparação com a pasta 0,3NS (61,12%). Em contrapartida, com os teores mais elevados (0,9% e 2,7%), o processo de funcionalização resultou no aumento do tamanho dos poros grandes capilares (50nm-10 $\mu$ m) e redução dos poros médios capilares (10nm-50nm) em relação às pastas com o mesmo teor de NS sem o processo de funcionalização.

Apesar disso, a funcionalização da NS nos teores de 0,3% e 0,9% contribuiu para a redução da porosidade total da pasta 0,3NSF em relação à pasta 0,3NS e da pasta 0,9NSF em relação à pasta 0,9NS. Esse comportamento não foi o mesmo quando foi utilizado o teor de 2,7% de

NSF, pois a pasta 2,7NS resultou em menor porosidade que a pasta 2,7NSF, o que pode ser justificado pelo efeito do grupo amina que resultou no retardo das reações de hidratação e consequentemente da reação pozolânica. Conforme observado nos resultados de calorimetria, ao incorporar NS funcionalizada com amina houve retardo das reações de hidratação, principalmente para os teores mais elevados (0,9% e 2,7%). Através da termogravimetria, foi constatado que o retardo nas reações de hidratação também influenciou na reação pozolânica da NSF, postergando o início desta reação. Esses resultados influenciaram diretamente na porosidade das pastas com NSF, pois a reação pozolânica contribui para o refinamento da estrutura porosa das pastas. Desta forma, com a postergação para ocorrência da reação pozolânica, a porosidade das pastas não só é postergada, como também o efeito da reação pozolânica para o refinamento da estrutura porosa pode ser reduzido.

Ressalta-se que, de forma geral, a porosidade das pastas com NSF foi menor que a das pastas com NS, exceto para as pastas 2,7NS e 2,7NSF, indicando que a funcionalização pode promover maior dispersão das partículas de NS e consequentemente aumentar a sua reatividade. Este resultado está relacionado à melhor dispersão gerada pela NSF, que contribui para o acesso de partículas NSF nos poros, com o efeito pozolânico gerando uma grade cimentícia mais bem preenchida, enquanto as amostras NS devido às suas aglomerações não podem acessar esses poros. Esse mesmo comportamento foi observado por outros pesquisadores que investigaram a funcionalização da NS (FENG *et al.*, 2020; GU *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2020; VASCONCELLOS *et al.*, 2020) em suas amostras funcionalizadas. De forma geral, esses autores atribuem a redução da porosidade das pastas com NSF em comparação com as pastas com NS à maior dispersão das partículas de NSF quando comparadas com as partículas de NS aglomeradas.

A aglomeração das partículas de NS faz com que aumente a conectividade entre os vazios existentes na matriz cimentícia, resultando na formação de uma estrutura porosa menos refinada em comparação com as partículas dispersas NSF. Dessa forma, a utilização de NSF com PCE implica diretamente na diminuição de poros considerados prejudiciais aos compósitos cimentícios (poros maiores) e no aumento de poros menores, ou seja, a NSF contribui para o refinamento da estrutura porosa das pastas (FENG *et al.*, 2020). Essa redução da porosidade contribui para o aumento no desempenho mecânico e na durabilidade

dos materiais cimentícios, principalmente na faixa de poros capilares grandes, ou seja, entre 50 nm e 10  $\mu\text{m}$  (MINDESS *et al.*, 2002).

Convém destacar que esse comportamento foi observado aos 28 dias de hidratação. Em idades inferiores o comportamento pode ser diferente devido aos efeitos que a funcionalização proporcionou na microestrutura, conforme observado nos demais ensaios discutidos. Dessa forma, é incentivada a investigação da porosidade em idades inferiores.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi produzida e caracterizada a NSF com grupos amina, e avaliado o comportamento das pastas de cimento com diferentes teores de substituição do cimento Portland pela NSF.

Para a produção da NSF, as nanopartículas NS foram submetidas ao processo de hidrólise e condensação com moléculas precursoras do grupo amina, em temperatura ambiente e, através de análises pelas técnicas espectroscopia FTIR/ATR, TG, DLS, MET RMN e potencial Zeta foi possível verificar diferenças significativas entre as dispersões das nanopartículas NSF quando comparadas à NS. Com o auxílio dessas técnicas de caracterização, pôde-se observar que a aminofuncionalização da NS resultou em alterações da sua estrutura superficial, do seu tamanho e da sua composição, comprovando a formação da ligação covalente Si-O-Si para a amostra funcionalizada, bem como deformações angulares  $-NH_2$  e  $CH_2$ , assegurando que o processo de funcionalização simplificado em relação aos descritos na literatura consultada para NS com grupos aminopropil, ocorreu conforme proposto, com percentual de aminopropil de 6,4% em massa enxertado na superfície da NSF, adequado para uso em misturas cimentícias. O procedimento reacional utilizado para produção da NSF, usou solução aquosa, ao invés de etanóica, sem necessidade de aquecimento da mistura, sem tratamento final da dispersão, mantendo-se a dispersão NSF estável em solução, resultando em um processo de funcionalização otimizado.

Ao se estudar a aplicação da NSF nas pastas de cimento no estado fresco, verificou-se pelos ensaios de tempos de pega, calorimetria e reologia, que as pastas contendo NSF apresentaram retardo da hidratação. Neste sentido, evidenciou-se extensão do período de indução para todas as pastas contendo NSF, gerando uma defasagem na hidratação destas pastas em até 2 dias, sendo esta defasagem proporcional ao teor de substituição de NSF utilizado. Foi sugerida uma possível hipótese para análise, de modo a justificar essa extensão do período de indução, que estaria relacionado a um provável “envenenamento” dos sítios de nucleação de hidratos e do crescimento dos hidratos neste sítio. Verificou-se que foi reduzida consideravelmente a demanda por aditivo ao se utilizar a NSF em relação à NS, sugerindo que a NSF proporciona maior afinidade na matriz cimentícia com o aditivo, auxiliando na redução da tensão de escoamento das pastas e viscosidade quando comparadas à pasta de referência. Este resultado está relacionado à melhor dispersão gerada pela NSF,

que contribui para o acesso de partículas NSF nos poros, com o efeito pozolânico, gerando uma grade cimentícia mais bem preenchida.

No que se refere às pastas de cimento no estado endurecido, foi verificado que o aumento do período de indução não resultou em alteração significativa do desempenho mecânico das pastas contendo NSF, a partir dos 3 dias de hidratação. As pastas contendo NSF com grupos amina retomaram o ganho de resistência após o atraso de 3 dias de hidratação, destacando-se a pasta 0,9% NSF, que se apresentou com maior resistência aos 28 dias que as demais. Neste sentido, a análise de calorimetria corrobora para constatar que a extensão do período de indução nas pastas contendo NSF é momentânea, em função da quantidade de amina da NSF, inibindo a hidratação e com o passar do tempo esta é recuperada, fato que impactou diretamente nas análises quanto ao aspecto endurecido nas idades iniciais das pastas, confirmado pelas análises de TG e menores teores de CH, indicando que, apesar do retardo das reações de hidratação nas primeiras idades, a NSF contribuiu para formação do C-S-H adicional, formando mais C-S-H e densificando a microestrutura das pastas de cimento.

O processo de otimização para produção de NSF com grupos amina resultou em dispersão compatível para utilização em pastas de cimento, alterando as propriedades reológicas, mecânicas, térmicas, químicas e microestruturais, comprovando que a NSF com grupos amina, quando bem dispersas e ligadas fortemente à matriz, interfere na velocidade das reações pozolânicas, necessitando de maior tempo para a ocorrência desta reação. Neste sentido, a NSF funcionalizada com grupos amina torna-se um material promissor para utilização como nanocompósito cimentício, pois sua presença resulta na melhoria das propriedades em matrizes cimentícias. E, aliado a isto, soma-se a melhoria na trabalhabilidade, redução do volume de poros total e consequente contribuição no desempenho mecânico em idades avançadas de matrizes cimentícias.

## **5.1.SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Durante esta pesquisa, alguns aspectos foram evidenciados e precisam ser estudados de forma aprofundada. Por isso são sugeridos os seguintes trabalhos para pesquisas futuras:

- Realizar o aperfeiçoamento da síntese da NSF grupos amina, testando outras proporções molares de nanossílica com APTES, para verificar o efeito da proporção de APTES na superfície da NSF;
- Utilizar outros parâmetros de produção da NSF, de modo a sistematizar o processo de funcionalização em escala industrial;
- Realizar estudos de síntese da NSF com outros grupos funcionais, tais como aditivos superplastificantes e redutores de retração;
- Estudar outros processos de modificação química da nanossílica pelo APTES, através do controle do pH do meio de modificação, simulando as variações de  $\text{Ca}^{2+}$  da estrutura porosa de hidratação da mistura;
- Avaliar a influência do efeito da NSF nas propriedades reológicas (ensaio oscilatório de varredura de deformação) de pastas de cimento Portland ao longo do tempo, avaliando-se a interação com aditivos superplastificantes.

## REFERÊNCIAS

- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 18**: Cimento Portland – Análise química – Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2006.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9479**: Argamassa e concreto - Câmaras úmidas e tanques para cura de corpos-de-prova. Rio de Janeiro, 2019.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768-1**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro, 2019.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768-3**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland - Parte 3: Ensaios de caracterização. Rio de Janeiro, 2019.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16607**: Cimento Portland - Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro, 2017.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 16697**: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- ABD.EL.ALEEM, S.; HEIKAL, M.; MORSI, W. M. Hydration characteristic, thermal expansion and microstructure of cement containing nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 59, p. 151-160. 2014.
- AGOSTINHO, L. B. **Estudo reológico de pastas de cimento contendo polímero superabsorvente e nano partículas de sílica**. 2017. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- AGOSTINHO, L. B. **Análise microestrutural de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo polímero superabsorvente e nanosilica**. 2021. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2021.
- ALBERT, K.; BRINDLE, R.; SCHMID, J.; BUSZEWSKI, B.; BAYER, E. CP/MAS NMR investigations of silica gel surfaces modified with aminopropylsilane. **Chromatographia**, v. 38, n. 5-6, p. 283-290. 1994.
- ALONSO-DOMÍNGUEZ, D.; ÁLVAREZ-SERRANO, I.; REYES, E.; MORAGUES, A. New mortars fabricated by electrostatic dry deposition of nano and microsilica additions: Enhanced properties. **Construction and Building Materials**, v. 135, p.186-193, 2017.
- ANDRADE, D. S. **Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossilica coloidal e adições minerais altamente reativas**. 2017. 319 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2017.
- ANDRADE, D. S; RÊGO, J.H.S; MORAIS, P.C; ROJAS, M.F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica, **Construction and Building Materials**, v. 159, p. 18–26, 2018.
- ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; LOPES, A. N. M.; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-

- reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. **Construction and Building Materials**, v. 198, p. 445-455. 2019.
- ASGARI, H.; RAMEZANIANPOUR, A.; BUTT, H. Effect of water and nano-silica solution on the early stages cement hydration. **Construction and Building Materials**, v.129, p.11–24. 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.11.009
- ASTM C150/C150M-1. **Standard Specification for Portland Cement**, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2018, www.astm.org
- ASTM C1679 – 14. **Standard Practice for Measuring Hydration Kinetics of Hydraulic Cementitious Mixtures Using Isothermal Calorimetry**. ASTM, 2017.
- ASWED K.K. Effects of Nano-silica on Concrete Properties—Literature Review. In: Mohamed Nazri F. (eds) **Proceedings of AICCE'19**. AICCE 2019. Lecture Notes in Civil Engineering, v. 53. Springer. 2020. Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0_35) [https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0\\_35](https://doi.org/10.1007/978-3-030-32816-0_35)
- AZEVEDO, N. H. **Avaliação do desempenho de pastas de cimento Portland reforçadas com nanobastões de carbeto de silício após tratamento térmico**. 2019. 198 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
- BAHMANI, S.H.; FARZADNIA, N.; ASADI, A.; HUAT, B. B.K. The effect of size and replacement content of nanosilica on strength development of cement treated residual soil. **Construction and Building Materials**, v. 118, p. 294–306. 2016.
- BALAPOUR, M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; HAJIBANDEH, E. An investigation on mechanical and durability properties of mortars containing nano and micro RHA. **Construction and Building Materials**, v. 132, p. 470–477. 2017.
- BALAPOUR, M.; JOSHAGHANI, A.; ALTHOEY, F. Nano-SiO<sub>2</sub> contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 27–41. 2018.
- BANFILL, P. F. G. **The rheology of fresh cement and concrete**, Francis & Taylor; London; 1991; 373f.
- BARBOSA, W. P.; VANDERLEI, R. D; CALLEFI; M. H. B. M.; SAKUNO, F. S.; BARBOSA, L. P., CAPELIN, L. J. A NANOTECNOLOGIA NA CONSTRUÇÃO CIVIL E SUAS INFLUÊNCIAS. In: ANAIS DO ENCONTRO INTERNACIONAL DE PRODUÇÃO CIENTÍFICA, 2017. **Anais eletrônicos...** Campinas, Galoá, 2017. Disponível em: <<https://proceedings.science/epcc/papers/a-nanotecnologia-na-construcao-civil-e-suas-influencias?lang=pt-br>> Acesso em: 24 fev. 2021.
- BARBHUIYA, G. H.; MOIZ, M. A; HASAN, S D; ZAHEER, M. M. Effects of the nanosilica addition on cement concrete: A review. **Materials Today: Proceedings**, v. 32, Part. 4, p. 560–566. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.143>
- BARLUENGA, G.; PALOMAR, I.; PUENTES, J. Hardened properties and microstructure of SCC with mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 94, p. 728–736. 2015.
- BARNES, H. A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Aberystwyth, University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. 200p. 2000.
- BARROS, M. V. C. **Desenvolvimento de um sistema misto de pasta à base de geopolímero e cimento Portland para correção de perda de circulação**. 2013. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.
- BEHFARNIA, K.; ROSTAMI, M. Effects of micro and nanoparticles of SiO<sub>2</sub> on the permeability of alkali activated slag concrete. **Construction and Building**

- Materials**, v. 131, p. 205-213. 2017. ISSN 0950-0618. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.070>.
- BENTZ, D. P. ; SATO, T.; VARGA; I.; WEISS, W. J. Fine limestone additions to regulate setting in high volume fly ash mixtures. **Cement and Concrete Composites**, Vol. 34(1), 11–17. 2012. doi:10.1016/j.cemconcomp.2011.09.004
- BERGNA, HORACIO E. Advances in Chemistry: **The Colloid Chemistry of Silica**, v. 234, p. 1–47. **Colloid Chemistry of Silica**. 1994. doi:10.1021/ba-1994-0234.ch001
- BERGNA, H. E.; ROBERTS; W. O. **Colloidal silica: fundamentals and applications**. Imprint: Boca Raton, FL: CRC Taylor & Francis. Physical description: 912 p.: ill. Series: Surfactant science series; v. 131. 2006. <https://doi.org/10.1201/9781420028706>
- BERRA, M.; CARASSITI, F.; MANGIALARDI T.; PAOLINI, A. E.; SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 666–675, 2015. doi:10.1016/j.conbuildmat.2012.04.132
- BERRIOZABAL G, DE MIGUEL YR. Synthesis and characterisation of silica nanoparticles bearing different functional groups obtained via a two-stage method. **Physica Status Solidi Curr Top Solid State Phys** 7:2692–2696. 2010 <https://doi.org/10.1002/pssc.200983837>
- BETIOLI, A.M. **Influência dos polímeros MHEC e EVA na hidratação e comportamento reológico de pastas de cimento Portland**. 2007. Tese de doutorado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 211 f, 2007.
- BISHOP, M.; BARRON; A.R. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid and lignosulfonate: analytical and spectroscopic study. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 7042–7049. 2006. <https://doi.org/10.1021/ie060806t>
- BOLHASSANI, M.; SAMANI, M. Consequences of colloidal nanosilica specific surfasse on its performance in concrete. **Advances in Civil Engineering Materials**, v. 4, p. 80-93. 2015.
- BRAVO, P. I. P. **Funcionalização de nanotubos de titanato e sua aplicação como reforço de nanocompósitos de matriz náilon-11**. 2013. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.
- BRITO, J.; KURDA, R. The past and future of sustainable concrete: A critical review and new strategies on cement-based materials. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, 123558 .2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123558>
- BUTLER, J. N. **Ionic Equilibrium: A Mathematical Approach**. Massachusetts: Addison-Wesley Publishing Company, 1964. Addison-Wesley l'ublishiiig Company he., Reading, Mass., l'alo Alto, London 1964; 547 Seiten. Preis: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19640680523>
- BUSTOS, A. M. G.; REDONDO, J. J. G.; QUIÑONES, G. P. A.; ELIZALDE, S. G.; Multi-scale analysis of cement pastes with nanosilica addition. **Advances in Cement Research**, 26(5), p. 271–280. 2014. doi:10.1680/adcr.13.00023
- CAI, Y., HOU, P., CHENG, X., DU, P., & YE, Z. The effects of nanoSiO<sub>2</sub> on the properties of fresh and hardened cement-based materials through its dispersion with silica fume. **Construction and Building Materials**, v. 148, p. 770–780. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.05.091>
- CERVENY, S.; SCHWARTZ, G.A.; OTEGUI, J.; COLMENERO, J.; LOICHEN, J.E; WESTERMANN, S. Dielectric Study of Hydration Water in Silica Nanoparticles.

- The Journal of Physical Chemistry**, 116(45), 24340–24349, 2012. doi:10.1021/jp307826s
- CHEN, Y.; DENG, Y.; LI, M. Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Consistency, Setting Time, Early-Age Strength, and Shrinkage of Composite Cement Pastes. Hindawi Publishing Corporation. **Advances in Materials Science and Engineering**, Article ID 5283706, 8 pages. (2016).
- CHEUNG, J.; JEKNAVORIAN, A.; ROBERTS, L.; SILVA, D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, **Cement and Concrete Research**, v. 41(12), 1289–1309. 2011. doi:10.1016/j.cemconres.2011.03.005
- CHITHRA, S.; SENTHIL KUMAR, S. R. R.; CHINNARAJU, K. The effect of Colloidal Nano-silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 113, p. 794–804, 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.03.119
- COLLODETTI, G. **Desenvolvimento de híbrido sílica/siloxano para uso como aditivo em pastas de cimento**. 2013. 181 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- COLLODETTI, G.; GLEIZE, P. J. P.; MONTEIRO, PAULO J. M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO<sub>2</sub> to improve the Portland cement pastes hydration properties. **Construction and Building Materials**. v. 54, p. 99-105. 2014.
- COUTO, P. B. **Caracterização reológica de pastas de cimento Portland de alta resistência contendo diferentes tipos de polímeros superabsorventes pela técnica de reometria rotacional**. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil), Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- C. DAI, S. WANG, Y. LI, M. GAO, Y. LIU, Y. SUN, M. ZHAO, The first study of surface modified silica nanoparticles in pressure-decreasing application. **RSC Advances**, v.5, p. 61838–61845. 2015.
- DANTAS, M. H. O. Avaliação dos efeitos da adição nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia civil e ambiental, Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.
- DÍAZ-PEÑA, I.; GONZALEZ-LOPEZ, R.; SANCHEZ, M.; ALONSO, M.; ZALDIVAR-CADENA, A.; HERNÁNDEZ-SANDOVAL, J. ; GUZMÁN, A. Effect of the electrochemical migration of colloidal nano-SiO<sub>2</sub> on the durability performance of hardened cement mortar. **Int. J. Electrochem. Sci** 10 10261–10271. 2015.
- DIAZ-PEÑA HANI, F.T.; REDAELLI, E.; LI, W.; SUN, Y. Effects of Nanosilica on Early Age Stages of Cement Hydration. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, p. 1–9. 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4687484>
- DU, SEN; WU, JUNLIANG; ALSHAREEDAH, OTHMAN; SHI, XIANMING Nanotechnology in Cement-Based Materials: A Review of Durability, Modeling, and Advanced Characterization. **Nanomaterials**, v. 9(9), p. 1213–, 2019. doi:10.3390/nano9091213
- DURGUN, M. Y.; ATAHAN, H. N. Rheological and fresh properties of reduced fine content self-compacting concretes produced with different particle sizes of nano SiO<sub>2</sub>. **Construction and Building Materials**, v. 142, p.431-443. 2017.
- EHSANI, A., NILI, M., SHAABANI, K., Effect of nanosilica on the compressive strength development and water absorption properties of cement paste and concrete

- containing Fly Ash. **KSCE Journal of Civil Engineering**, v. 21, p.1854-1865. 2017. <https://doi.org/10.1007/s12205-016-0853-2>
- EK, S.; IISKOLA, E. I.; NIINISTÖ, L.; VAITTINEN, J.; PAKKANEN, T. T.; ROOT, A. A  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR Study on the Surface Species of Gas-Phase-Deposited  $\gamma$ -Aminopropylalkoxysilanes on Heat-Treated Silica. **J. Phys. Chem. B**, v.108 (31), 11454-11463. 2004. DOI: 10.1021/jp048927z
- ELKADY, H.; SERAG, M.I.; ELFEKY, M.S. Effect of nanosilica de-agglomeration, and methods of adding super-plasticizer on the compressive strength, and workability of nano silica concrete. **Civil and Environmental Research**, v. 3, 21–34. 2013. ISSN 2222-1719 (Paper) ISSN 2222-2863 (Online)
- ERDEM, S.; HANBAY, S.; GULER, Z. Micromechanical damage analysis and engineering performance of concrete with colloidal nano-silica and demolished concrete aggregates. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 634-642, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.197>
- FENG, P.; CHANG, H.; LIU, X.; YE, S.; SHU, X.; RAN, Q. The significance of dispersion of nano- $\text{SiO}_2$  on early age hydration of cement pastes. **Materials & Design**, v. 186.108320–2020. doi:10.1016/j.matdes.2019.108320
- FLORES, Y. C.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, v. 146, p. 524-530. 2017.
- FRAGA, Y.S.B. **Efeito da ultrasonicação da sílica ativa e da nanossílica na microestrutura das pastas ternárias de cimento**. 2019. 109 f. Dissertação (Mestrado em Estruturas e Construção Civil) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília. Brasília, 2019.
- FRAGA, Y.S.B.; RÊGO, J.H.S.; CAPUZZO, V.M.S.; ANDRADE, D.S.; MORAIS, P.C. Ultrasonication and synergistic effects of silica fume and colloidal nanosilica on the C-S-H microstructure. **Journal of Building Engineering**. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2020.101702>
- FRAGA, Y.S.B.; RÊGO, J.H.S.; MARTINS, G.L.O. Influence of functionalized nanosilica with different functional groups in the properties of cementitious composites: A review. Research, **Society and Development**, v. 10, n. 8, e27719817349, 2021(CC BY 4.0) ISSN 2525-3409 DOI: <http://dx.doi.org/10.33448/rsd-v10i8.17349>
- FRANCINETE SILVA JUNIOR, P. **Estudo da estabilidade dimensional de concretos de alta resistência com adição de polímero superabsorvente e nanopartículas de sílica**. 2017. 345 p. Tese de Doutorado em Estruturas e Construção Civil, Publicação E.TD 005A/17, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2017.
- FRÍAS, M.; DE LA VILLA, R. V.; GARCÍA, R.; RODRIGUEZ, O.; FERNÁNDEZ-CARRASCO, L.; MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S. Carbonation-induced mineralogical changes in coal mining waste blended cement pastes and their influence on mechanical and microporosity properties. **Minerais**, v. 8, p. 169-185. 2018.
- 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.
- GANESH, P.; RAMACHANDRA MURTHY, A.; SUNDAR KUMAR, S.; MOHAMMED SAFFIQ REHEMAN, M.; IYER, N.R. Effect of nanosilica on durability and mechanical properties of high-strength concrete, **Mag. Concr. Res.** 68 (5) (2016) 229–236.

- GAO, R. J. et al. Effect of amphoteric dispersant on the dispersion properties of nano-SiO<sub>2</sub> particles. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 29, p. 1–8, 2017.
- GAO, X.; YU, Q.L.; BROUWERS, H.J.H. Characterization of alkali activated slag–fly ash blends containing nano-silica. **Construction and Building Materials**, 98, 397–406. 2015. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.08.086
- GARCIA, R.; HENAO, N.; RUBIA, M. A. D. L.; MORAGUES, A.; FERNANDEZ, J. Early contributing nanostructured cementitious matrix designs: Benefits in durable features at early ages, **Construction and Building Materials**, Volume 241, 117941, ISSN 0950-0618. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117941>.
- GOMES, E.C.C.; SOUSA, A.F.; VASCONCELOS, P. H.H.M.; MELO, D.Q.; DIOGENES, I. C. N.; SOUSA, E.H.S.; NASCIMENTO, R.F.; SAN GIL, R. A.; LONGHINOTTI, E. Synthesis of bifunctional mesoporous silica spheres as potential adsorbent for ions in solution. **Chemical Engineering Journal**, 214, 27–33. 2013.
- FATHI, M.; YOUSEFIPOUR, A.; FAROKHY E.H. Mechanical and physical properties of expanded polystyrene structural concretes containing Micro-silica and Nanosilica, **Construction and Building Materials**. 136, 590–597. 2017.
- FURNAS CENTRAIS ELÉTRICAS S. A. IT.QA.100. **Análise química - determinação do teor de umidade, perda ao fogo, resíduo insolúvel, cal livre** : Instrução de trabalho. Gerência de Serviços e Suporte Tecnológico, 13 p., 2012.
- GOMES, L. S.; FURTADO, A. C. R.; SOUZA, M. C. A Sílica e suas Particularidades **Rev. Virtual Química**, 10 (4). 2018. Disponível em: <<http://static.sites.s bq.org.br/rvq.s bq.org.br/pdf/v10n4a19.pdf>>DOI: 10.21577/1984-6835.20180072
- GU, Y., RAN, Q., SHU, X., YU, C., CHANG, H.; LIU, J. Synthesis of nanoSiO<sub>2</sub>@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. **Construction and Building Materials**, 114, 673–680. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093>
- GU, Y., RAN, Q., SHE, W., & LIU, J. Modifying Cement Hydration with NS@PCE Core-Shell Nanoparticles. **Advances in Materials Science and Engineering**, 2017(1), 1–13. 2017a. <https://doi.org/10.1155/2017/3823621>
- GU, Y., WEI, Z., RAN, Q., SHU, X., LV, K., LIU, J. Characterizing cement paste containing SRA modified nanoSiO<sub>2</sub> and evaluating its strength development and shrinkage behavior. **Cement and Concrete Composites**, 75, 30–37. 2017b. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2016.11.001>
- GU, Y., RAN, Q., SHE, W., SHU, X., & LIU, J. Effects and mechanisms of surface-treatment of cementitious materials with nanoSiO<sub>2</sub>@PCE core-shell nanoparticles. **Construction and Building Materials**, 166, 12–22. 2018 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.082>
- GU, Y., XIA, K., WEI, Z., JIANG, L., SHE, W., LYU, K. Synthesis of nanoSiO<sub>2</sub>@graphene-oxide core-shell nanoparticles and its influence on mechanical properties of cementitious materials. **Construction and Building Materials**, 236, 117619, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117619>
- GUNEYISI, E.; ATEWI, Y.R.; HASAN, M.F. Fresh and rheological properties of glass fiber reinforced self-compacting concrete with nanosilica and fly ash blended, **Construction and Building Materials**, Volume 211, p. 349-362. 2019. ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.087>.
- HABIB, A. O.; AIAD, I.; YOUSSEF, T.A.; ABD EL-AZIZ, A.M. Effect of some chemical admixtures on the physico-chemical and rheological properties of oil well cement

- pastes. **Construction and Building Materials**, v.120, p.80–88. 2016. doi:10.1016/j.conbuildmat.2016.05.044
- HARUEHANSAPONG, SATTAWAT; PULNGERN, TAWICH; CHUCHEEPSAKUL, SOMCHAI. Effect of the particle size of nanosilica on the compressive strength and the optimum replacement content of cement mortar containing nano-SiO<sub>2</sub>. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 471–477. 2014. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.10.002
- HERMANSON, G. T. **Bioconjugate Techniques**. 2nd Edition. ed. [S.l.]: Elsevier Inc., 2008.
- HOU, P.; KAWASHIMA, S.; CORR, D. J.; SHAH, S. P. Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar. **Cement and Concrete Composites**, v. 35, p. 12–22, 2013a.
- HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR DAVID, J.; QIAN, J.; SHAH, S.P. Modification effects of colloidal nanoSiO<sub>2</sub> on cement hydration and its gel property. **Composites Part B: Engineering**, v. 45, n. 1, p. 440–448, 2013b.
- HUANG C, WANG D. Surface Modification of Nano-SiO<sub>2</sub> Particles with Polycarboxylate Ether-Based Superplasticizer under Microwave Irradiation. **Chemistry Select**, v. 2, p.9349–9354. 2017.
- HUANG, C.; WANG Y.; ZHAO, J.; WANG, D. Potential Effect of Surface Modified Nano-SiO<sub>2</sub> with PDDA on the Cement Paste Early Hydration. **Chemistry Select** 5:3159–3163. 2020. <https://doi.org/10.1002/slct.201904791>
- HUSEIEN, G.F.; SHAH, K.W; SAM, A.R.M. Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: an all-inclusive insight. **Journal of Building Engineering**, 23, p.155-171. 2019.
- IDRIS, A.; MAN, Z.; MAULUD, A. S.; BUSTAM, M. AZMI; MANNAN, H. A.; AHMED, I. Investigation on particle properties and extent of functionalization of silica nanoparticles, **Applied Surface Science**, v. 506, 144978. 2020. ISSN 0169-4332, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144978>.
- ILYAS, S., PENDYALA, R.; MARNENI, N. Dispersion behaviour and agglomeration effects of zinc oxide nanoparticles in ethanol–water mixtures. **Materials Research Innovations**, v. 1, 8, n. 6, p.176-183. 2014. <https://doi.org/10.1179/1432891714Z.000000000953>
- ISFAHANI, F. T. et al. Effects of Nanosilica on Compressive Strength and Durability Properties of Concrete with Different Water to Binder Ratios. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 2016.
- JUENGER, MARIA C. G. JENNINGS, H. M. Examining the relationship between the microstructure of calcium silicate hydrate and drying shrinkage of cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 32(2), p.289–296. 2002. doi:10.1016/s0008-8846(01)00673-1
- KHALIL, M.; SAEED, S.; AHMAD, Z. Mechanical and Thermal Properties of Polyimide/Silica Hybrids with Imide-Modified Silica Network Structures. **Journal of Applied Polymer Science**, Wiley InterScience, 2007.
- KHALOO, M.; H. MOBILI, AND P. HOUSSEINI. Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, 113: 188–201. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.041>.
- KANTRO, D.L. Influence of water-reducing admixtures on properties of cement paste – a miniature slump test. **Cement and concrete aggregates**, v. 2, n. 2, p. 95-108. 1980.

- KAUPPI, A.; ANDERSSON, K. M.; BERGSTROM, L. Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique. **Cement and concrete research**, v. 35, p. 133-140. 2005.
- KONG, D.; DU, X.; WEI, S.; ZHANG, H.; YANG, Y.; SHAH, S.P. Influence of nano-silica agglomeration on microstructure and properties of the hardened cement-based materials. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 707–715. 2012.
- KONG, D. et al. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557–562. 2013.
- KOOSHAFAR, M.; MADANI, H. An investigation on the influence of nano silica morphology on the characteristics of cement composites. **Journal of Building Engineering**, v. 30, 101293. 2020.
- KONTOLEONTOS, F.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARINOS A. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. **Construction and Building Materials**, v. 35, p.347–360. 2012.
- KRZYSZTOF, T.; MARIËL, E.; KEMPERMAN, A.; NIJMEIJER, K. Understanding the role of nanoparticle size and polydispersity in fouling development during dead-end microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 516, p. 152–161. 2016. doi:10.1016/j.memsci.2016.05.043
- KSHIRSAGAR, A. D.; MAHULIKAR, P. P. Microwave-assisted synthesis of poly(glycidyl azide-co-tetrahydrofuran). **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 5, p. 1727–1742. 2017.
- KURDOWSKI, W. **Cement and concrete chemistry**, Springer Science & Business, 2014.
- JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R.; SCRIVENER, K. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and concrete research**, v. 40(6), p. 831–844. 2010. doi:10.1016/j.cemconres.2010.01.012
- JUILLAND, P.; KUMAR, A.; GALLUCCI, E.; FLATT, R. J.; SCRIVENER, K. L. Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. **Cement and concrete research**, v. 42(9), 2012. doi:10.1016/j.cemconres.2011.06.011
- LAVERGNE, F. ; BELHADI, R.; CARRIAT, J.; BEN FRAJ, A. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 95, p. 42–55. 2019.
- LI, H.; ZHANG, M. HUA; OU, J. PING. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement. **Wear**, v. 260, n. 11–12, p. 1262–1266. 2006.
- LI, G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 6, p. 1043–1049, 2004.
- G. LI, W. HU, H. CUI, J. ZHOU. *Constr. Build. Mater.* 201 (2019) 623–630.
- LIM, S.; LEE, H.; KAWASHIMA, S. Pore structure refinement of cement paste incorporating nanosilica: Study with dual beam scanning electron microscopy/focused ion beam (SEM/FIB). **Materials Characterization**, v. 145, p. 323-328. 2018.
- LIU, R.; XIAO, V.; LI, H.; SUN, L.; PI, Z. ; WAQAR, G.Q. ; DU, T.; YU. L. Effects of nano-SiO<sub>2</sub> on the permeability-related properties of cement-based composites with different water/cement ratios. **J. Mater. Sci**, v. 53 (7), p. 4974–4986. 2018.
- LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO<sub>2</sub> on the microstructure development of cement pastes. **Mater. Struct**, v. 53 (1), p. 4. 2019.
- LIU, X.; FENG, P.; SHU, X.; RAN, Q. Effects of highly dispersed nano-SiO<sub>2</sub> on the microstructure development of cement pastes. **Materials and Structures/Materiaux et Constructions**, v. 53(1), p. 1–12. 2020. <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1431-0>

- LUZ, G. **Avaliação da forma de adição de nanossilica nas propriedades mecânicas de pastas de cimento**. 2015. 101 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Civil) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.
- LYRA, J. S.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; GOUVÊA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. **Cerâmica**, v. 58, n. 346, p. 137–143. 2012.
- MUNGUÍA-CORTES, L.; **Hermosillo<sup>LP</sup>; Ojeda-López, R.; Esparza-Schulz, J.M.; Felipe-Mendoza, C.; Cervantes-Uribe, A.; Domínguez-Ortiz, A.** APTES-Functionalization of SBA-15 Using Ethanol or Toluene: Textural Characterization and Sorption Performance of Carbon Dioxide. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 61, n. 4, p. 273-281, dic. 2017. Disponível em <[http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S1870-249X2017000400273&lng=es&nrm=iso](http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2017000400273&lng=es&nrm=iso)>. acessado em 29 jul. 2021
- MADANI, h.; BAGHERI, a.; PARHIZKAR, T. The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement, **Cement and Concrete Research**, Volume 42, Issue 12, p. 1563-1570. 2012. ISSN 0008-8846, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.09.004>.
- MANZANO, M. A. R. **Estudo Experimental de Materiais Cimentícios de Alta Resistência modificados com Polímeros Superabsorventes (PSAs) como Agentes de Cura Interna**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. Universidade de Brasília, Brasília, 2016.
- MAJOU, N.; AOUIDA, S.; BESSAÏS, B. Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations. **Applied Surface Science**, p. 331, 388–391. 2015.
- MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Zetasizer nano series user manual**. Malvern Instruments, 2005.
- MARIANO, A. M.; ROCHA SANTOS, M. Revisão da Literatura: Apresentação de uma Abordagem Integradora Structural Equations View project Service Quality View project. **In: XXVI Congreso Internacional de La Academia Europea de Dirección y Economía de La Empresa (AEDEM)**. **Anais [...]** September, v. 26. 2017 <https://www.researchgate.net/publication/319547360>
- MARTINS, G. L. O., FRAGA, Y. S. B., VASCONCELLOS, J. S.; RÊGO, J. H.S. Synthesis and characterization of functionalized nanosilica for cementitious composites: review. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22(11). 2020. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-05063-7>
- MAYNARD, A. D. **Nanotechnology: A Research Strategy for Addressing Risk**. Washington, DC. Project on Emerging Nanotechnologies. Woodrow Wilson International Center for Scholars. 2003. Disponível em [http://www.nanotechproject.org/file\\_download/files/PEN3\\_Risk.pdf](http://www.nanotechproject.org/file_download/files/PEN3_Risk.pdf). Acessada em Abril 2015.
- MENDES, T. M. **Efeito da nanossilica em matrizes cimentícias de ultra alta resistência**. 2016. 113 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.
- MENDOZA REALES, O.A.; DUDA, P.; SILVA, E.C.C.M.; PAIVA, M.D.M.; FILHO, R.D.T. Nanosilica particles as structural buildup agents for 3D printing with Portland cement pastes, **Construction and Building Materials**, v. 219, p. (91–100). 2019.

- MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. Mechanisms and parameters control- ling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 1418–1426, 2007.
- MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2. ed. New Jersey: Prentice Hall, 2002.
- MEBERT, A. M.; BAGLOBE, C. J.; DESIMONE, M.F.; MAYSINGER, D. Nanoengineered silica: properties, applications and toxicity. **Food and Chemical Toxicology**, v. 109, p. 753-770, 2017.
- MENDES, T. M.; REPETTE, W. L.; REIS, P. J. Effects of nano-silica on mechanical performance and microstructure of ultra-high performance concrete. **Cerâmica**, v. 63, p. 387-39. 2017.
- MONASTERIO, M.; GAITERO, J. J.; ERKIZIA, E.; GUERRERO BUSTOS, A. M.; MICCIO, L. A.; DOLADO, J. S.; CERVENY, S. Effect addition of silica and a mine functionalized sílica – nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C-SH) gel. Elsevier. **Journal of Colloid and interface Science**. v. 450, p. 109 – 118. 2015.
- MONREDON S. S. **Interaction Organosilanes/Silice de précipitation Du milieu hydro-alcoolique au milieu aqueux**. 2004. Tese de Doutorado. Université Pierre et Marie Curie. 2004.
- MONTEAGUDO, S. M.; MORAGUES, A.; GÁLVEZ, J. C.; CASATI, M. J.; REYES, E. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases. **Thermochimica Acta**, v. 592, p. 37–51. 2014.
- MUELLER, R.; KAMMLER, H.K.; WEGNER, K.; PRATSINIS, S. E. OH surface density of SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> by thermogravimetric analysis, **Langmuir**, v. 19 p. 160–165. 2003.
- NALIN, T. **Obtenção e caracterização de revestimentos hidrofóbicos utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre substratos de alumínio por deposição eletroassistida** Trabalho de Diplomação em Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2108.
- NIU, JUNFAN; GUO, DONG; ZHANG, WENBING; TANG, JINGYUE; TANG, GANG; YANG, JIALE; WANG, WEICHEN; HUO, HONG; JIANG, NA; CAO, YONGSONG. Preparation and characterization of nanosilica copper (II) complexes of amino acids. **Journal of Hazardous Materials**, 2018. S0304389418305077–.doi:10.1016/j.jhazmat.2018.06.067
- ESKANDARI-NADDAF, H.; ZIAEI-NIA, A. Simultaneous effect of nano and micro silica on corrosion behaviour of reinforcement in concrete containing cement strength grade of C-525. **Procedia Manufacturing**, v. 22, p. 399-405. 2018. ISSN 2351-9789,https://doi.org/10.1016/j.promfg.2018.03.062.
- NACHBAUR, L.; NKINAMUBANZI, P.C.; NONAT, A.; MUTIN, J.C. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early ages hydration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.202, p.261-268. 1998.
- NAIR, D. G. et al. A structural investigation relating to the pozzolanic activity of rice husk ashes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 861–869, 2008. https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.10.004
- NAGAI, N.; HASHIMOTO, H. FT-IR-ATR study of depth profile of SiO<sub>2</sub> ultra-thin films. **Applied surface science**. v. 172, n. 3, p. 307-311, 2001.

- NAJIGIVI, A. et al. Investigating the effects of using different types of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the mechanical properties of binary blended concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 54, n. 1, p. 52–58, 2013.
- NASSAR, E. J; SERRA, O.A. Propriedades fotofísicas de Eu<sup>3+</sup> e Tb<sup>3+</sup> imobilizados em sílica gel funcionalizada com β-dicetonas. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 16-19, 2000.
- NASSAR, E. J; MESSADDEQ, Y; RIBEIRO, S. J. L. Influência da catálise ácida e básica na preparação da sílica funcionalizada pelo método sol-gel. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 27-31, 2002.
- NAVARRETE, Y. KURAMA, N. ESCALONA, M. LOPEZ. Impact of physical and physicochemical properties of supplementary cementitious materials on structural build-up of cement-based pastes. **Cement and Concrete Research**, v.130, 2020.
- NAZARI, A.; RIAHI, S. The effects of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. **Composites Part B: Engineering**, Elsevier Ltd, v. 42, n. 3, p. 570–578, 2011. ISSN 13598368.
- NOLASCO, L.G. **Regulamentação jurídica da nanotecnologia**. 2016. 192 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Goiás, Pró-Reitoria de Pós-Graduação (PRPG), Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia e Biodiversidade, Goiânia, 2016.
- NOURYON. **Caracterização da nanossílica**. Documento de acesso exclusivo em meio eletrônico via e-mail, 2021.
- NUNES, C. Z. SLÍZKOV\_A, M. STEFANIDOU, J. NEMECEK, Microstructure of lime and lime-pozzolana pastes with nanosilica. **Cement and Concrete Research**, v. 83,p.152-163. 2016
- OGASAWARA, T.; COELHO, J. M. F.; BARROS, A. L. C.V. Diagramas pSi de Colóides em meio aquoso. XVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e I Seminário de Química de Colóides Aplicados à Tecnologia Mineral, Águas de São Pedro, S.P. **Anais [...]** 23 a 26 de agosto de 1988. Brasil, 1998. Disponível em: [https://www.artigos.entmme.org/download/1998/volume\\_2/946%20-%20Tsuneharu%20Ogasawara\\_José%20M.F.Coelho\\_Antônio%20L.C.V.de%20Barros%20-%20DIAGRAMAS%20pSi-pH%20DE%20COLÓIDES%20EM%20MEIO%20AQUOSO.pdf](https://www.artigos.entmme.org/download/1998/volume_2/946%20-%20Tsuneharu%20Ogasawara_José%20M.F.Coelho_Antônio%20L.C.V.de%20Barros%20-%20DIAGRAMAS%20pSi-pH%20DE%20COLÓIDES%20EM%20MEIO%20AQUOSO.pdf) . Acesso em 17 de maio de 2021.
- OLIVEIRA, A.F.; ANDRADE, G.F.; AZEVEDO, R.C.S; SOARES, D.C.F.; SOUSA, E.M.B. Sílica SBA-16 para bioaplicações: influência dos parâmetros de síntese no tamanho das nanopartículas. In. 7 COLAOB – Congresso Latino Americano de órgãos Artificiais e Biomateriais. **Anais [...]** Natal-RN. 2012.
- OLIVEIRA, L. R. O. **Síntese e caracterização de nanofluidos para aplicação em sistemas térmicos**. 2018. 250 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.
- OLIVEIRA, A. P. O. **Estudo de matrizes cimentícias ternária contendo sílica ativa e nanossílica**. 2019. 169 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2019.
- PALLA, R.; KARADE, S.R.; MISHRA, G.; SHARMA, U.; SINGH, L. P. High strength sustainable concrete using silica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v.138, p. 285–295. 2017.

- PALOMAR, I.; BARLUENG, G.; PUENTES, J. Lime-cement mortars for coating with improved thermal and acoustic performance. **Construction and Building Materials**, v. 75, p. 306-314, 2015.
- PAQUIEN, J. N. et al. Rheological studies of fumed silica-polydimethylsiloxane suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 260, n. 1–3, p. 165–172, 2005. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.03.003>
- PÁLMAI, M.; NAGY, L. N.; MIHÁLY, J.; VARGA, Z.; TÁRKÁNYI, G.; MIZSEI, R.; BÓTA, A. Preparation, purification, and characterization of aminopropyl-functionalized silica sol. **Journal of colloid and interface science**, v. 390, n. 1, p. 34-40, 2013.
- Pavia, D.L., Lampman, G.M., Kriz, G.S., Vyvyan, J.R., *Introdução à Espectroscopia*, Cengage Learning, 2010.
- Perez, G., Gaitero, J. J., Erkizia, E., Jimenez, I., & Guerrero, A. (2015a). Characterisation of cement pastes with innovative self-healing system based in epoxy- amine adhesive. **Cement and Concrete Composites**, 60, 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.03.010>
- PEREZ, G. et al. Synthesis and characterization of epoxy encapsulating silica microcapsules and amine functionalized silica nanoparticles for development of an innovative self-healing concrete. **Materials Chemistry and Physics**, v. 165, p. 39–48, 2015b.
- PINHEIRO, S. C. P. **Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento**. 2015. 270 p. Tese de Doutorado (Engenharia Civil) – COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- PLUEDDEMANN, E. P. *Silane Coupling Agents*. New York: Plenum Press, 1982.
- PORRO, A.; DOLADO, J.; CAMPILLO, I.; ERKIZIA, E.; DE MIGUEL, Y. DE YBARRA, Y.; AYUELA, A. Effects of nanosilica additions on cement pastes. **In: Proc international conference on applications of nanotechnology in concrete design. Anais [...]** 2005. p. 87–96.
- POTAPOV, V.; EFIMENKO, Y.; FEDIUK, R.; GOREV, D. Effect of hydrothermal nanosilica on the performances of cement concrete. **Construction and Building Materials**, 121307–.2020. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.121307
- Prado, A. G. S.; Airoidi, C. Different neutral surfactant template extraction routes for synthetic hexagonal mesoporous sílicas. **Journal of Materials Chemistry**, v.12, p. 3823. 2002.
- QUARCIONI, V. A. **Influência da cal hidratada nas idades iniciais da hidratação do cimento Portland: estudo em pasta**. 2008. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil. São Paulo, 2008.
- QUERCIA, G.; SPIESZ, P.; HÜSKEN, G.; BROUWERS, J. effects of amorphous nano-silica additions on mechanical and durability performance of scc mixtures. **In: Internacional Congress And Durability of Concrete (ICDC), Anais [...]**. 2012.
- QIAO, B.; WANG, T. J.; GAO, H.; JIN, Y. High density silanization of nano-silica particles using  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES). **Applied Surface Science**. v. 351, p. 646-654, 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, p. 539–545. 2007.

- QU, Y.; CARTER, J.D.; SUNTHERLAND, A.; GUO, T. Surface modification of gold nanotubules via microwave radiation, sonication and chemical etching. **Chemical Physics Letters**, v. 432, n. 1–3, p. 195–199, 2006.
- RAHMAN, I. AB; PADAVETTAN, V. Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites: A Review. **Journal of Nanomaterials**, 2012.
- HIEMENZ, P.C; RAJAGOPALAN, R Eletrostatic and polymer- induced colloid stability. In: [...]. **Principles of colloid and surface chemistry**. 3rd ed. [S.I.]: Marcel Dekker, 1997. cap. 13, p. 575-622, 1997.
- RAKI, L.; BEAUDOIN, J.; ALIZADEH, R.; MAKAR, J; SATO, T. Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. **Materials**, v. 3(2), p. 918–942. 2010. doi:10.3390/ma3020918
- RAMSAY, JOHN; SWANTON, S.; MATSUMOTO, A.; GOBERDHAN, D. The Formation and Interfacial Structure of Silica Sols. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**, p. 57-64.1994. 10.1021/ba-1994-0234.ch003.
- RASHAD, A. M. A comprehensive overview about the effect of nano-SiO<sub>2</sub> on some properties of traditional cementitious materials and alkali-activated fly ash. **Construction and Building Materials**, v. 52, p. 437–464, 2014.
- RATHOD, G. N.; MOHARANA, N. C.; PARASHAR, S. K. S. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on physical and electrical properties of PPC cement using complex impedance spectroscopy. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, p. 193–199, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.071>
- RECHES, Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 483–495, 2018.
- REGO, J. H. S.; ROJAS, M. F.; TERRADES, A. M.; FERNANDEZ-CARRASCO, L.; MORALES, E.R.; ROJAS, M. I. S.(2019). Effect of partial substitution of highly reactive mineral additions by nanosilica in cement pastes. **J. Mater. Civ. Eng.**, v.31(1). 2019.
- REN, C., HOU, L., LI, J., LU, Z. ;NIU, Y. Preparation and properties of nanosilica-doped polycarboxylate superplasticizer. **Construction and Building Materials**, 252, 119037. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119037>
- ROCO, M. C.; BAINBRIDGE, W. S. **Overview Converging Technologies for Improving Human Performance. Nanotechnology, Biotechnology, Information Technology and Cognitive Science (NBIC)**, NSF/DOC-sponsored Report, National Science Foundation, 2002. doi:10.1007/978-94-017-0359-8
- RONG, Z.; ZHAO, M.;WANG, Y. Effects of modified nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance cement-based composites. **Materials**, v.13(3), p.1–12. 2020. <https://doi.org/10.3390/ma13030646>
- ROYAL, M. **Caracterização da nanossílica**. Documento de acesso exclusivo em meio eletrônico via e-mail, 2019.
- ROYAL, M. **Caracterização da nanossílica**. Documento de acesso exclusivo em meio eletrônico via e-mail, 2021.
- RUPASINGHE, M.; SAN NICOLAS, R.; MENDIS, P.; M. Sofi, T. Ngo, Investigation of strength and hydration characteristics in nanosilica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, 2017.
- SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060-71. 2010.
- SENF, L. **Efeito da adição de micro e nanossílica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. 2009.

- 192 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- SENF, L. et al. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> addition on the rheological behavior and the hardened properties of cement mortars. **Materials Science and Engineering A**, v. 532, p. 354–361, 2012.
- SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060-71. 2010.
- SANTOS, R. F. **Desenvolvimento de pastas cimentantes contendo nanossilica como material estendendor para aplicação em fases iniciais, de poços petrolíferos, submetidas à baixa temperatura (5° C ± 3°C)**. 2014. 68 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.
- SCHERER, G. W.; ZHANG, J.; THOMAS, J. J. Nucleation and growth models for hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 7, p. 982–993. 2012.
- SCHULTZ; M. A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement paste. , 23(2), 273–282. (1993) doi:10.1016/0008-8846(93)90092-n
- SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, 2015.
- SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R. B. LOTHENBACH, A. **Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. Taylor & Francis Group, LLC, 2016.
- SCRIVENER, KAREN; OUZIA, ALEXANDRE; JUILLAND, PATRICK; KUNHI MOHAMED, ASLAM. Advances in understanding cement hydration mechanisms. **Cement and Concrete Research**, v. 124, p. 105823–. 2019. doi:10.1016/j.cemconres.2019.105823
- SENF, L.; LABRIINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. 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.
- SENF, L. **Efeito da adição de micro e nanossilica no comportamento reológico e propriedades no estado endurecido de argamassas e pastas de cimento**. 2009. 192 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.
- SHIH; JENG-YWAN; CHANG; TA-PENG; HSIAO, TIEN-CHIN. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. **Materials Science and Engineering**, v. 424(1-2), p. 266–274. 2006. doi:10.1016/j.msea.2006.03.010
- SILVERSTEIN, R. M.; CLAYTON, B. G.; MORRILL, T. C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 5a Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.
- SINGH, L. P.; KARADE, S. R.; BHATTACHARYYA, S. K.; YOUSUF, M. M.; AHALAWAT, S. Beneficial role of nanosilica in cement based materials – a review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1069-1077. 2013. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052>
- SINGH, L. P.; GOEL, A.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHARMA, U.; MISHRA, G. Hydration studies of cementitious material using silica nanoparticles. **Journal of Advanced Concrete Technology: Materials, structure and Environment**, v. 13, p. 345-354. 2015.

- SINGH, L.; BHATTACHARYYA, S. ; SHAH, S.P. ; MISHRA, G. ; AHALAWAT, S.; SHARMA, U. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part I, **Construction and Building Materials**, v. 74, p. 278–286. 2015.
- SINGH, L. P. et al. Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 943–949, 2016.
- SINGH, L.P. S.R. KARADE, S.K. BHATTACHARYYA, M.M. YOUSUF, S. AHALAWAT. Beneficial role of nanosilica in cement based materials e a review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1069-1077. 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052>.
- SINGH P, SRIVASTAVA S, SINGH SK. NANOSILICA: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 5, p. 4882–4898. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00464>. 2019.
- SINGH, L.P.; ZHU, W.; HOWIND, T.; SHARMA, U. Quantification and characterization of C-S-H in silica nanoparticles incorporated cementitious system. **Cement and Concrete Composites**, v. 79, p.106-116, ISSN 0958-9465. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.02.004>.
- SINGH, N.B. **Smart Nanoconcretes and Cement-Based Materials. Properties of cement and concrete in presence of nanomaterials.**, p. 9–39. 2020.
- SIRAJ, S. M.; UDDIN, M. Z.; M.; KHAN, M. A. F; QHIZAR, S.; HUSSAINI, M.; RAFEEQ, M.; UDDIN, M. S. Cembinder Concrete using Robo Sand. **International Journal of Civil Engineering** , v.4.4, p.25-27. 2017.
- SNEHAL, K.; DAS, B.B.; AKANKSHA, M. Early age, hydration, mechanical and microstructure properties of nano-silica blended cementitious composites, **Construction and Building Materials**, v. 233,117212. 2020.
- SONEBI, M.; GARCÍA-TAENGUA, E.; HOSSAIN, K. M. A.; KHATIB, J.; LACHEMI, M.; Effect of nanosilica addition on the fresh properties and shrinkage of mortars with fly ash and superplasticizer. **Construction and Building Materials**, v. 84, p. 269–276, 2015.
- SOUSA, I. P. S. **Obtenção de nanossilica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias.** 2017. 72 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.
- SPRENGER, S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica Nanoparticles. **Polymer**. v. 54, p. 4790-4797, 2013.
- STARK, J. Recent advances in the field of cement hydration and microstructure analysis. **Cement and Concrete Research**, Special Issue: 13th International Congress on the Chemistry of Cement. v. 41, n. 7, p. 666–678, jul. 2011.
- STEPHAN, S. Epoxy resins modified with elastomers and surface-modified silica nanoparticles. **Polymer**. v. 4, p. 4790-4797, 2013
- STÖBER, W.; FINK, A. BOHN, E. Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 26, p. 62-69. 1968.
- STUART, B. **Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications**, Wiley, 2004, p. 1–208.
- SUN, J.; SHI, H.; QIAN, B.; XU, Z., LI, W.; SHEN, X. Effects of synthetic C-S-H/PCE nanocomposites on early cement hydration. **Construction and Building Materials**, 140, 282–292. 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.075>
- TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London: Thomas Telford, 1997.

- TAWFIK, T.A.; METWALLY, K.A.; EL-BESHLAWY, S.A.; AL SAFFAR, D. M.; TAYEH, B. A.; HASSAN, H. S.. Exploitation of the nanowaste ceramic incorporated with nano silica to improve concrete properties, **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**. 2020. ISSN 1018-3639, <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2020.06.007>.
- THOMAS, J. J.; BIERNACKI, J.; BULLARD, J. W.; BISHNOI, S.; DOLADO, J.S.; SCHERER, G. W.; LUTTGE, A. Modeling and simulation of cement hydration kinetics and microstructure development. **Cement and Concrete Research**, Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010. v. 41, n. 12, p. 1257–1278. 2011.
- THOMÉ, A.G.; SCHROETER, F.; BOTTKE, P.; WITTAYAKUN, J.; ROESSNER, F. Facile determination of the degree of modification of ordered mesoporous silica by liquid phase NMR. **Microporous Mesoporous Mater.**, v. 274, p.342-346. 2019.
- TORABIAN ISFAHANI, F.; REDAELLI, E.; LOLLINI, F.; LI, W. L. BERTOLINI, Effects of nanosilica on compressive strength and durability properties of concrete with different water to binder ratios, **Adv. Mater. Sci. Eng.** 2016.
- TORRES, J. D. **Nanossílica modificada com ácido carboxílico para liberação controlada de herbicidas**. 2007. 85 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2007.
- VASCONCELLOS, J. S., MARTINS, G. L. O., DE ALMEIDA RIBEIRO OLIVEIRA, G., LIÃO, L. M., DA SILVA RÊGO, J. H., & SARTORATTO, P. P. C. Effect of amine functionalized nanosilica on the cement hydration and on the physical-mechanical properties of Portland cement pastes. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 22(8). 2020. <https://doi.org/10.1007/s11051-020-04940-5>
- VARGHESE, L.; KANTA RAO, V. V. L.; PARAMESWARAN, L. Nanosilica-added concrete: Strength and its correlation with time-dependent properties. **Proceedings of Institution of Civil Engineers: Construction Materials**, v. 172(2), p. 85–94. 2019. <https://doi.org/10.1680/jcoma.17.00031>
- VAZQUEZ, N. I.; GONZALEZ, Z.; FERRARI, B.; CASTRO, Y. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles by sol–gel as nanocontainer for future drug delivery applications. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, (), S0366317517300225–. 2017. doi:10.1016/j.bsecv.2017.03.002
- VEJAYAKUMARAN, P.; RAHMAN, I. A.; SIPAUT, C. S.; ISMAIL, J.; CHEE C. K. Structural and thermal characterizations of silica nanoparticles grafted with pendant. **J Colloid Interface Science**. v. 81-91. 2008. doi: 10.1016/j.jcis.2008.08.054.
- VOTORANTIM CIMENTOS, M. **Ficha de informações de segurança de produtos químicos** – FISP – Revisão nº 00 06/01/20, 2020. Disponível em: <<https://www.votorantimcimentos.com.br/wp-content/uploads/2017/11/fispq-cimento-rev-00-2020.pdf>>. Acesso em: 23/10/2020
- XU, G.; ZHANG, J. SONG, G. Effect of complexation on the zeta potential of silica powder. **Powder Technology**, v. 134, p. 218–222. 2003 [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00172-4](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00172-4)
- WANG, J.; WHITE, W. B.; ADAIR, J. H. Evaluation of dispersion methods for silica-based composite nanoparticles. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, n. 7, p. 2359–2363, 2006.
- WANG, J.; CHENG, Y.; YUAN, L.; XU, D.; DU, P.; HOU, P.; ZHOU, Z.; CHENG, X.; LIU, S.; WANG, Y. Effect of nano-silica on chemical and volume shrinkage of cement- based composites. **Construction and Building Materials**, v. 247, 118529. 2020.

- WHALEN, J. W. Physical chemistry of surfaces, fourth edition (Adamson, Arthur W.). Journal of Chemical Education, v. 60, n. 11, p. A322, 1 nov. 1983.
- WATANABE, K.; ISHIKAWA, M.; WAKAMATSU, M. Rheology of castable refractories, **Taikabutsu Overseas**, v. 9, 1, p. 41-53. 1989.
- WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. New York: Springer, 2009.
- WRIGHT, C. M. R. et al. Controlling the Surface Hydroxyl Concentration by Thermal Treatment of Layered Double Hydroxides. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 14, p. 7842–7850, 2017. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00582>
- WU, Z.; SHI, C.; KHAYAT, K.H.; WAN, S. Effects of different nanomaterials on hardening and performance of ultra-high strength concrete (UHSC). **Cement and Concrete Composites**, v. 70, p.24–34. 2016.
- YANG, M.; JENNINGS, H. M. Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 2, p. 70–78.1995.
- YANG, S.; CHOI, J.; CHO, M. Elastic Stiffness and Filler Size Effect of Covalently Grafted Nanosilica Polyimide Composites: Molecular Dynamics Study **Appl. Mater. Interfaces**. v. 4, p. 4792–4799. 2012.
- YANG, H.; MONASTERIO, M.; ZHENG, D.; CUI, H.; TANG, W.; BAO, X.; CHEN, X. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. **Construction and Building Materials**, v. 153, p.346-357, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122715>.
- YANG J., DENG S., XU H., ZHAO Y., NIE C., HE Y. Investigation and practical application of silica nanoparticles composite underwater repairing materials **Energies**, v. 14. 202. 2021. <https://doi.org/10.3390/en14092423>
- YANG, M.; JENNINGS, H. M. Influences of mixing methods on the microstructure and rheological behavior of cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 2, n. 2, p. 70–78, 1995. [https://doi.org/10.1016/1065-7355\(95\)90027-6](https://doi.org/10.1016/1065-7355(95)90027-6)
- ZABIHI, N.; OZKUL, M.H. The fresh properties of nano silica incorporating polymer-modified cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 168, p. 570–579. 2018.
- ZANYAR M.; SHAZZA, R.; REHMAN I. U. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 134-179. 2008.
- ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. **The Royal Society of Chemistry**, v. 7, p. 16688–16702. 2017.
- ZHANG, Q. et al. Thermo-responsive mesoporous silica/lipid bilayer hybrid nanoparticles for doxorubicin on-demand delivery and reduced premature release. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 160, p. 527–534. 2017.
- ZAPATA, L.E.; PORTELA, G. SUÁREZ, O.M.; CARRASQUILLO, O. Rheological performance and compressive strength of superplasticized cementitious mixtures with micro/ nano-SiO<sub>2</sub> additions. **Construction and Building Materials**, v.41, p. 708–16. 2013. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2012.12.025
- ZHELUDKEVICH, M. L.; SERRA, R. ; MONTEMOR, M. F.; SALVADO, I. M. M.; Ferreira, M. G. S. Corrosion protective properties of nanostructured sol–gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface and Coatings Technology**, vol. 200, n 9, p. 3084–3094, fev. 2006.

- ZHU, D.; OOIJ, W. J. Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.: Part 2: mechanism for corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45(10), p. 0–2197. 2003. doi:10.1016/s0010-938x(03)00061-1
- ZHURAVLEV, L. T. Concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silicas. **Langmuir**, v 3(3), p. 316–318. 1987. doi:10.1021/la00075a004
- ZHURAVLEV, L.T., POTAPOV, V.V. Density of silanol groups on the surface of silica precipitated from a hydrothermal solution. **Russian Journal of Physical Chemistry A**, v.80, 1119–1128. 2006. <https://doi.org/10.1134/S0036024406070211>
- ZUB, Y. L.; CHUIKO, A. A.; Salient features of synthesis and structure of surface of functionalized polysiloxane xerogels. **Surfactant science series**, v. 131, p. 397-424, 2006.

## APÊNDICE A - ESTUDO PRELIMINAR DE FUNCIONALIZAÇÃO DA NS

Para a síntese dos dois tipos de nanossílicas funcionalizadas, o mecanismo utilizado para realização deste Estudo Preliminar foi o de silanização de nanopartículas por hidrólise e condensação, baseado no método Stober *et al.* (1968), utilizado também nos estudos de Plueddeman (1982) e Sousa (2017).

Esta síntese é mais conhecida como processo sol-gel, sendo utilizado como precursor de sílica, o reagente 3-Aminopropiltriétoxissilano (APTES), um aminossilano que termina em uma amina primária. Este APTES é frequentemente utilizado no processo de silanização, a funcionalização de superfícies com moléculas de alcóxissilano e também pode ser usado para fixação covalente de filmes orgânicos a óxidos metálicos como sílica e titânia.

Neste processo utilizado, o fragmento orgânico termina em um grupo funcional reativo, o que facilita a ligação covalente a outra molécula orgânica. A outra parte coNSiste em grupos reativos ligados diretamente ao átomo de silício, que são grupos hidrolisáveis, responsáveis pela denominação do silano, e, neste caso, o APTES utilizado é um alcóxissilano de uso muito comum como agente de acoplamento (MYERS, 1999; BERGNA; ROBERTS, 2006; HERMANSON, 2008). Neste trabalho, o mecanismo de hidrólise será explicado utilizando como substrato a superfície da nanossílica (NS) e como alcóxissilano, o 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES). A estrutura geral de um agente de acoplamento silano está apresentada na Figura A.1.

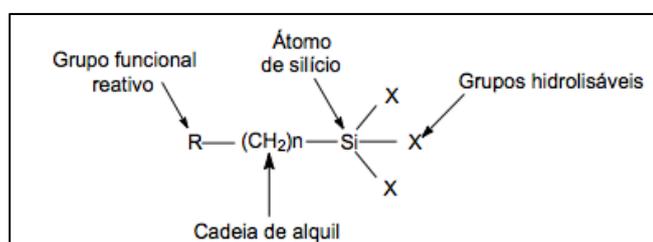


Figura A.1- Estrutura geral de um agente de acoplamento silano (HERMANSON, 2008).

Quando o APTES é adicionado ao meio de reação, os grupos alcóxido (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) são hidrolisados pela presença de água. Neste caso, os grupos etoxílicos reagem com as moléculas de água para ser traNSFormados em etanol como um subproduto e as unidades de silanol (NH<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-Si(OH)<sub>3</sub>) também são formadas. Posteriormente, a condensação

destas unidades produz oligômeros de silanóis altamente reativos, como ilustrado na Figura A.2.

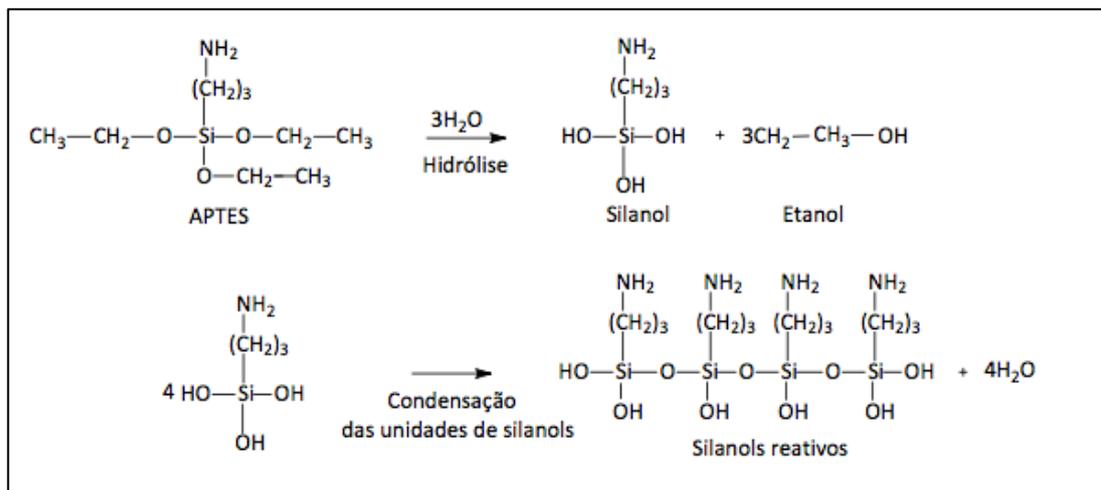


Figura A.2 - Hidrólise e condensação das moléculas de APTES para formar silanóis reativos (BRAVO, 2013).

Os silanóis reativos são ligados por ligações de hidrogênio à superfície da NS e, também pode ser que sejam ligados a outros silanóis presentes no meio de reação. Finalmente, a reação de condensação propicia que as moléculas de organosilano sejam enxertadas na superfície da NS através da formação de ligações covalentes Si-O-Si, com a consequente perda de água, conforme mostrado na Figura A.2.

#### A.1. ETAPA A- PRODUÇÃO DE NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA UTILIZANDO ETANOL COMO SOLVENTE

A síntese desta Etapa A foi realizada em temperatura ambiente, utilizando-se etanol como solvente em um sistema monofásico, sendo denominada NSF/E. Para mistura, foi utilizado um reator fermentador em vidro borossilicato, utilizado em laboratórios de pesquisa como planta experimental em processos de fermentação aeróbica e anaeróbica (Figura A.3). Este equipamento foi utilizado em função do grande volume necessário de nanossílica funcionalizada para a produção das pastas de cimento e moldagem de CdP's, haja vista que a capacidade máxima do mesmo é de 10000 mL. O equipamento teve sua hélice de agitação adaptada para assegurar a agitação da mistura e, ainda para exaustão dos vapores de etanol

e amônia, foi acoplada mangueira no fermentador e direcionado o bocal de saída para uma câmara de exaustão (capela).



Figura A.3 - Reator Fermentador utilizado na produção da NSF/E do Estudo Preliminar.

Nesta preparação da funcionalização, cerca de 500 mL da suspensão da nanossílica (NS) foram adicionados a 150 mL de solução de hidróxido de amônio (28%). Em seguida, o reator foi ligado e programado para agitação com motor de passo de 600rpm, adicionando-se 4500 mL de etanol, 50mL de APTES e, posteriormente, 500mL de etanol. Após mistura dos reagentes, o sistema reacional apresentou-se monofásico. O reator foi fechado, a mistura de reação foi mantida em agitação de 600 rpm durante 48 horas. Na Figura A.3, pode-se observar o reator utilizado na produção da nanossílica funcionalizada com o solvente etanol.

Ao final de 48 horas do processo de agitação da síntese, verificou-se que, grande parte da NSF/E ficou sedimentada no fundo do recipiente, resultando em dois materiais: NSF/E suspensa no líquido e NSF/E sedimentada no reator. Este fato indica que o etanol, utilizado para a lavagem da mistura, resultou na coagulação das nanopartículas de sílica e que a agitação não foi eficiente para manter as partículas dispersas. Também, verificou-se que esta síntese de NSF/E utilizou grande quantidade de etanol, sendo necessária a centrifugação da mistura e lavagem com água deionizada. A suspensão, denominada NSFB, foi centrifugada, lavada com água e ressuspendida em água deionizada.

Diante do exposto, constatou-se que o reator não estava adequado para promover a agitação necessária para a mistura das nanopartículas de sílica e reagentes, haja vista que o laboratório não dispõe de outro aparato que garanta esta agitação eficiente para produção da síntese de quantidade significativa (4 litros) em uma única batelada, esta metodologia foi descartada em função do aparato experimental não garantir a eficiência da agitação da mistura. Além disto, grande quantidade de etanol é utilizado e sua remoção da suspensão é necessária, o que dificulta o processo de escalonamento.

Retirou-se uma alíquota da suspensão que não ficou sedimentada (pH= 10), centrifugou-se por 10 minutos e lavou-se o sólido obtido por duas vezes com etanol e, depois, mais duas vezes com água deionizada. Posteriormente submeteu-se à secagem em temperatura ambiente, para realização de análises Análises Térmicas.

## A.2. ETAPA B - PRODUÇÃO DE NANOSSÍLICA FUNCIONALIZADA UTILIZANDO DICLOROMETANO

Para esta preparação, adotou-se também a síntese por hidrólise e condensação, porém em um sistema bifásico: uma fase orgânica contendo APTES e diclorometano e uma fase aquosa, contendo NS, água e amônia.

Utilizou-se para esta síntese, aparato experimental constituído de um balão de fundo redondo com duas bocas de 500 mL, acoplado a um condensador de refluxo. Para adição dos reagentes no balão, utilizou-se um funil simples. Para promover a agitação da mistura, utilizou-se um agitador magnético e uma barra magnética no interior do balão.

Adicionou-se no balão, 200 mL do solvente Diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), 100 mL de nanossílica (NS), 60 mL de agente modificador 3-aminopropiltrióxilano (APTES) e 30 mL de Hidróxido de Amônio (28%), obtendo-se um sistema bifásico, como pode ser visualizado na Figura A.4.

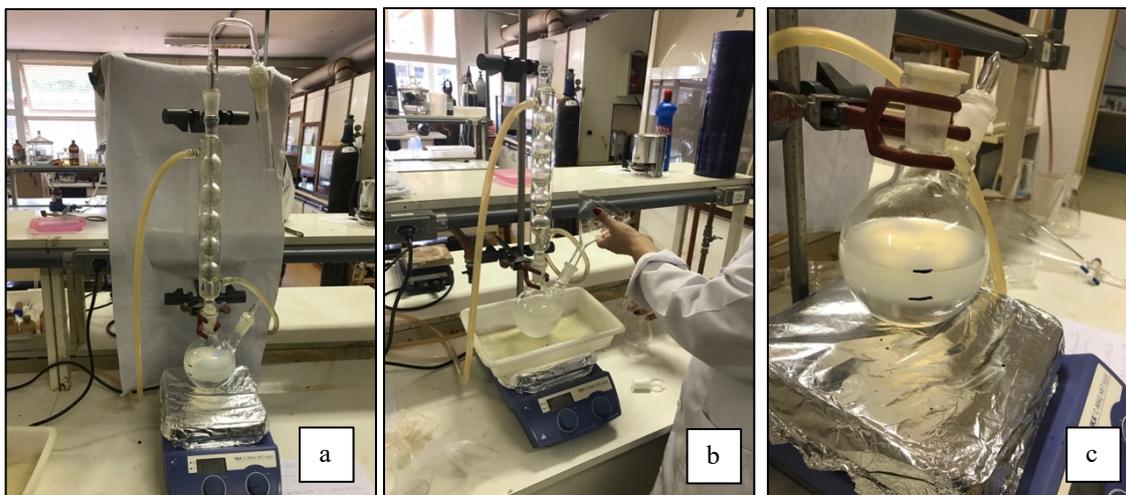


Figura A.4 - Sistema reacional utilizado na obtenção de NSF/D: (a) Balão acoplado ao condensador e chapa de agitação; (b) Reagente sendo adicionado ao balão com utilização de funil; (c) Divisão de fases no balão após a mistura dos reagentes com a NS.

Submeteu-se a mistura à agitação durante o período de 24 horas e, posteriormente, separou-se a fase aquosa, contendo as nanopartículas dispersas, da fase orgânica (fase translúcida) utilizando-se um funil de separação, como mostrado na Figura A.5.



Figura A.5 - Separação da fase orgânica da NSF/D utilizando um funil: (a) Detalhe das fases distintas no funil indicando fase orgânica e fase aquosa; (b) Fase orgânica sendo retirada da mistura.

Após a separação das fases, armazenou-se a fase orgânica em recipiente específico, sendo uma alíquota da suspensão submetida à secagem em temperatura ambiente. Após 6 (seis) dias, observou-se a presença de um sólido, indicativo de que parte do reagente não foi incorporado à nanossílica.

É interessante salientar que, quanto à coloração, a dispersão de NSF/D apresentou-se mais opalescente sob incidência da luz natural, quando comparada à NS (Figura A.6). Dispersões com pequenas partículas de sílica (<10 nm) são normalmente muito translúcidas ao passo que dispersões contendo partículas maiores começam a ter uma aparência opalescente à medida que mais luz é espalhada (AKZONOBEL, 2018).

Observou-se também, um aumento do volume da fase aquosa, provavelmente devido às reações de hidrólise e condensação, que produziu etanol e água.

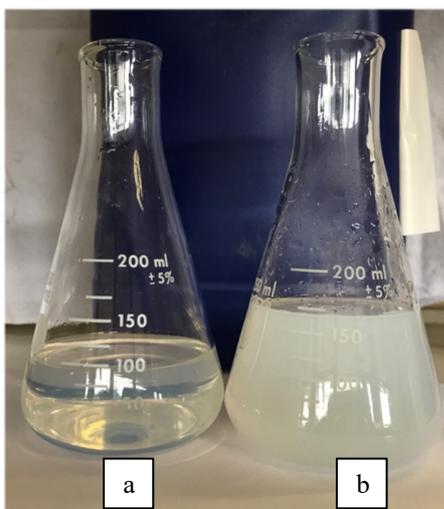


Figura A.6 - (a) NS; (b) NSF sem lavagem – NSF/E.

Verificou-se que a síntese não apresentou precipitado após as 24 horas de mistura e agitação magnética. Todavia, após armazenamento e repouso por 6 (seis) dias, observou-se a gelificação parcial da mistura, indicando que houve uma quantidade coNSiderável de reagente que não se incorporou à superfície da nanossílica.

Ao produto parcialmente gelificado, adicionou-se etanol, provocando a sedimentação de sólido (NSF/E). Centrifugou-se a 4000 rpm por 5 (cinco) minuto, e lavou-se o sólido duas vezes com etanol e, depois, mais duas vezes com água deionizada. Ao sólido obtido,

denominou-se NSF/E, mantendo suspenso em água deionizada. Observou-se nesta etapa, uma coloração amarelada da dispersão, conforme pode ser verificado na Figura A.7.

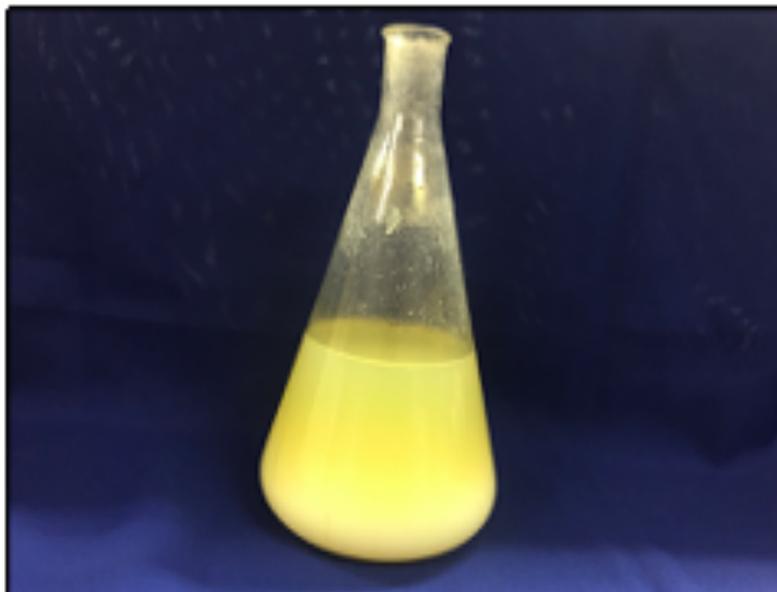


Figura A.7 - Nanossílica Funcionalizada com diclorometano após lavagem com etanol - NSFA.

Sugere-se que, devido ao resíduo de etanol, hidróxido de sódio e hidróxido de amônio, houve formação de alcoolato de sódio.

Levou-se uma alíquota da suspensão à ensaios de caracterização de Diâmetro Hidrodinâmico, variando-se as concentrações, por meio de diluições com água deionizada, sendo o restante da síntese armazenado.

Os valores dos diâmetros hidrodinâmicos médios numérico  $D_h(n)$ , de intensidade de luz espalhada  $D_h(i)$ , foram verificados, assim como os índices de polidispersão (PDI), para as NSF/E e NSF/D. Verificou-se que, a síntese NSF/D atenderia à proposta apresentada no trabalho, entretanto algumas hipótese foram levantadas para tomada de decisões quanto aos ajustes do programa experimental, tornaram-se importantes para aplicações com materiais cimentícios:

- a) A lavagem da síntese foi reavaliada, haja vista que parcela remanescente de etanol utilizado na lavagem poderia ficar na síntese, formando o Etanolato de Sódio (Alcoolato de Sódio). Assim, optou-se por não lavar a síntese;

- b) A presença de etanolado de sódio na matriz cimentícia, poderia formar o Isopropalato de sódio, o qual poderia prejudicar a hidratação da pasta de cimento. Assim, optou-se pelo tratamento imediato da mistura reacional (fase aquosa), visando a sedimentação das partículas, eliminação de reagente não incorporado à NS, eliminação de etanol e amônia;
- c) A síntese deverá ser desenvolvida com menor quantidade de agente silanizante (APTES), haja vista a quantidade excessiva deste reagente, fez com que parcela deste se polimerizasse fora da superfície da nanossílica, indicando que o mesmo não foi incorporado à sílica. Destaca-se que Sousa (2017) verificou em seus estudos de estabilidade térmica, o qual indicou que nesta síntese, somente parte do APTES empregado ficou aderido à superfície da sílica;
- d) Baseado nas constatações apresentadas, entende-se que, após a síntese, será necessário o tratamento da dispersão para eliminação de reagente que não ficou incorporado na superfície das nanopartículas de sílica.

### A.3. ETAPA FINAL - PARÂMETROS DEFINIDOS PARA O ESTUDO FINAL DE FUNCIONALIZAÇÃO DA NS

A partir das informações obtidas no Estudo Preliminar, foi possível propor ajustes nos parâmetros, de modo a produzir adequadamente o Tipo de NSF, única variável independente desta Etapa Final. Assim, observa-se as seguintes considerações sobre as NSF's produzidas:

- Nanossílica produzida com Etanol (NSF/E): Verificou-se que utiliza grande quantidade de etanol, resulta na sedimentação da NS no sistema reacional, exige sistema reacional mais adequado para promover a homogeneização da mistura reacional. Outrossim, há muita dificuldade na eliminação do etanol.
- Nanossílica produzida com Diclorometano (NSF/D): Adotada para o Estudo Final. utiliza menor concentração de APTES. Também haverá ajuste na proporção da NSF/D para o Estudo Final, haja vista que no Estudo Preliminar esta proporção se mostrou alta, o que resultou em reagente não incorporado à nanossílica, sendo inadequada para a proposta de trabalho.

## APÊNDICE B - RESULTADOS DOS ENSAIOS DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS NO ESTADO FRESCO

### B.1. RESULTADOS INDIVIDUAIS DO ENSAIO DE MINI SLUMP

Tabela B.1 - Resultados, média, desvio padrão e coeficiente de variação das aberturas do mini slump das pastas de cimento após adição do aditivo superplastificante.

Pasta	Abert. 1 (mm)	Abert. 2 (mm)	Abert. 3 (mm)	Média das abert. (mm)	Desvio padrão (mm)	Coef. Var. (%)
<b>REF</b>	100,55	100,10	100,34	<b>100,33</b>	0,23	0,22
<b>0,3NS</b>	109,80	110,00	108,50	<b>109,43</b>	0,81	0,74
<b>0,9NS</b>	105,00	107,00	106,00	<b>106,00</b>	1,00	0,94
<b>2,7NS</b>	108,30	109,60	109,10	<b>109,00</b>	0,66	0,60
<b>0,3NSF</b>	112,40	111,70	111,90	<b>112,00</b>	0,36	0,32
<b>0,9NSF</b>	113,40	114,00	113,40	<b>113,60</b>	0,35	0,30

### B.2. RESULTADOS INDIVIDUAIS DA TENSÃO DE ESCOAMENTO E VISCOSIDADE NOS ENSAIOS DE FLUXO

Tabela B.2 – Resultados de Viscosidade e Tensão de escoamento obtidos pelos ensaios de fluxo, onde as rampas 3 e 4, correspondem às duas últimas rampas referente à aceleração desaceleração, respectivamente.

Pasta	Rampa	$\tau_0$ (Pa)	$\tau_0$ média (Pa)	$\eta_0$ (Pa.s)	$\eta_0$ média (Pa.s)
<b>REF</b>	R3	6,33	8,18	0,63	0,67
	R4	10,03		0,71	
<b>0,3NS</b>	R3	6,12	10,11	1,12	0,84
	R4	14,10		0,55	
<b>0,9NS</b>	R3	0,00	2,91	1,58	1,10
	R4	5,81		0,62	
<b>2,7NS</b>	R3	0,00	0,62	1,49	0,99
	R4	1,24		0,50	
<b>0,3NSF</b>	R3	0,68	4,87	0,74	0,53
	R4	9,07		0,32	
<b>0,9NSF</b>	R3	0,00	0	0,08	0,09
	R4	0,00		0,10	
<b>2,7NSF</b>	R3	96,10	87,51	1,43	1,34
	R4	78,92		1,26	

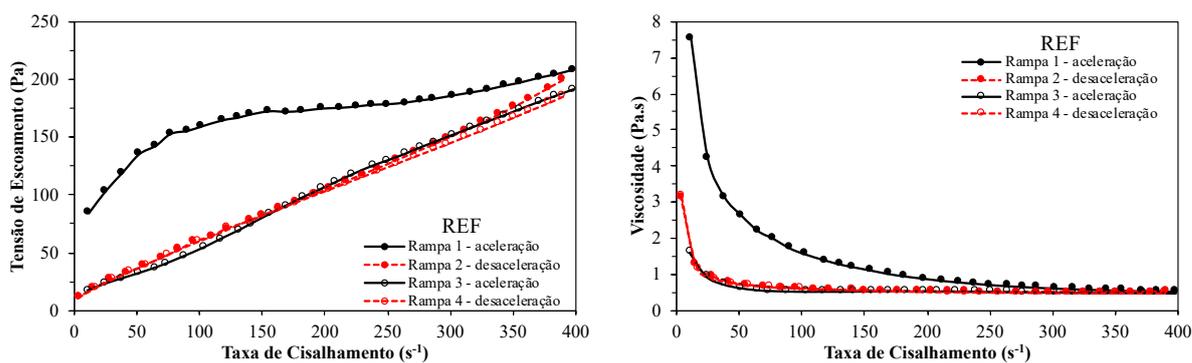


Figura B.1- Ensaio de fluxo da Pasta de Referência: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

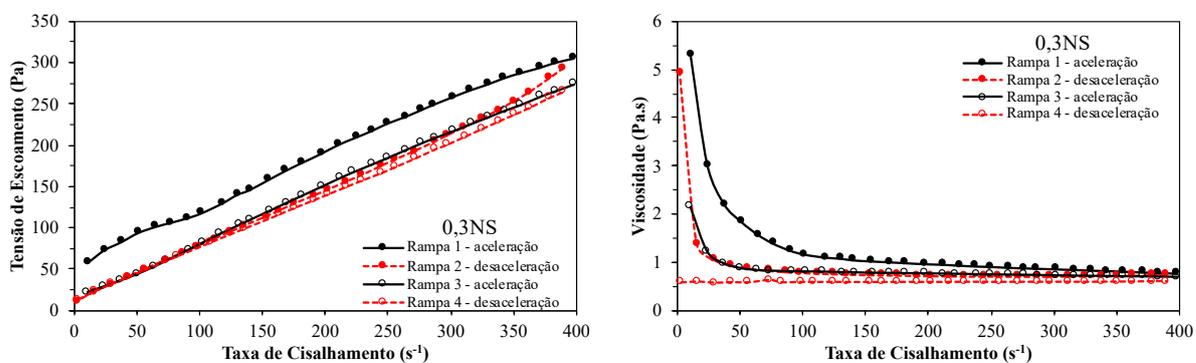


Figura B.2- Ensaio de fluxo da Pasta 0,3NS: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

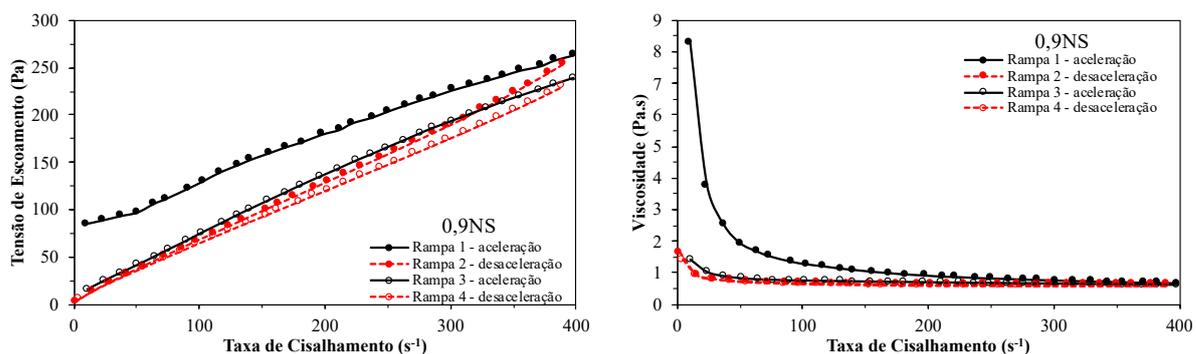


Figura B.3 - Ensaio de fluxo da Pasta 0,9NS: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

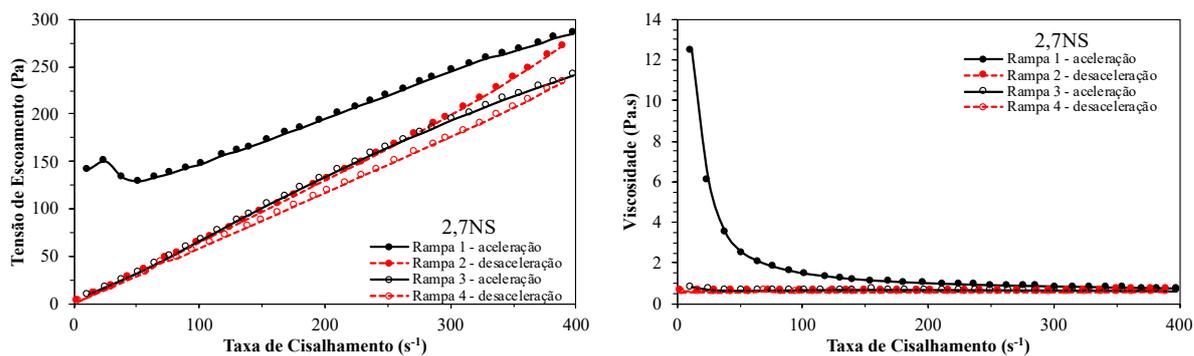


Figura B.4 - Ensaio de fluxo da Pasta 2,7NS: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

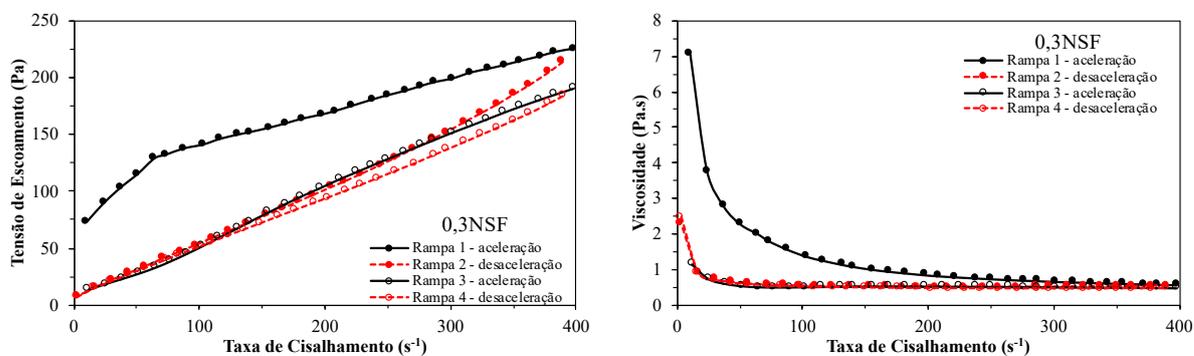


Figura B.5 - Ensaio de fluxo da Pasta 0,3NSF: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

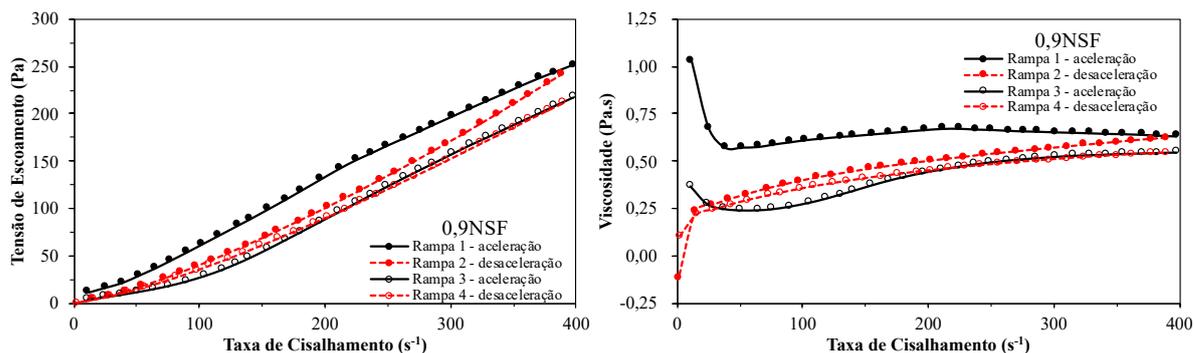


Figura B.6 - Ensaio de fluxo da Pasta 0,9NSF: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

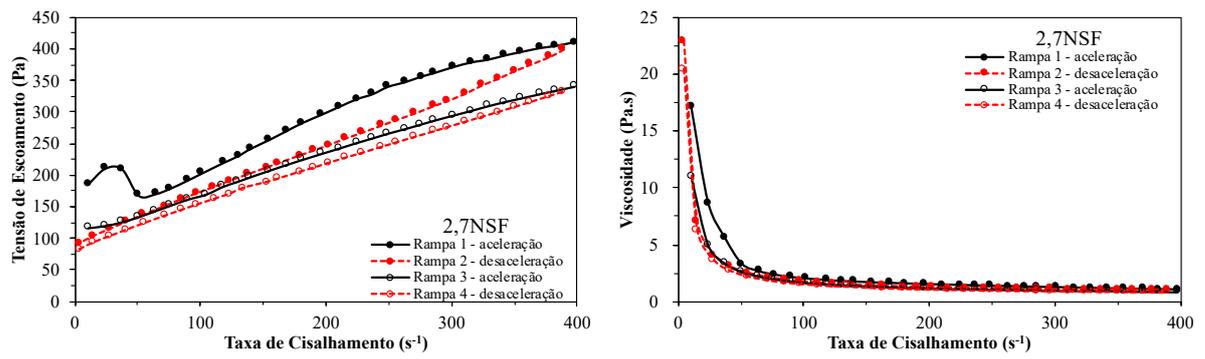


Figura B.7 - Ensaio de fluxo da Pasta 2,7NSF: Tensão de Escoamento x taxa de cisalhamento e viscosidade x taxa de cisalhamento.

## APÊNDICE C - RESULTADOS DOS ENSAIOS DOS COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS NO ESTADO ENDURECIDO

### C.1. RESULTADOS INDIVIDUAIS DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS ESTUDADAS

Tabela C.1- Resultados individuais dos ensaios de resistência à compressão axial na idade de 1, 3, 7 e 28 dias para as pastas de cimento estudadas.

Idade	Pastas	Resistência à compressão (MPa)				Média	Desvio padrão (MPa)	Coeficiente de variação (%)
		CdP1	CdP2	CdP3	CdP4			
1 dia	REF	13,10	12,70	13,80	13,20	13,20	0,45	3,44
	0,3NS	12,70	13,10	12,60	12,80	12,80	0,22	1,69
	0,9NS	23,02	25,20	25,60	24,60	24,61	1,13	4,61
	2,7NS	25,10	26,30	26,80	26,07	26,07	0,71	2,74
	0,3NSF	3,10	4,00	4,00	3,70	3,70	0,42	11,47
	0,9NSF	6,40	6,70	6,70	6,60	6,60	0,14	2,14
	2,7NSF	-	-	-	-	-	-	-
3 dias	REF	36,20	34,20	33,50	34,63	34,63	1,14	3,30
	0,3NS	35,00	28,80	25,30	29,70	29,70	4,01	13,50
	0,9NS	40,10	37,60	40,90	40,00	39,65	1,42	3,59
	2,7NS	41,40	42,10	40,50	41,33	41,33	0,65	1,58
	0,3NSF	32,10	27,70	32,70	32,17	31,17	2,33	7,47
	0,9NSF	20,80	18,90	22,90	20,87	20,87	1,63	7,83
	2,7NSF	7,40	10,30	9,80	9,17	9,17	1,27	13,81
7 dias	REF	42,50	40,20	40,40	41,03	41,03	1,04	2,54
	0,3NS	36,30	38,00	41,30	38,50	38,53	2,08	5,39
	0,9NS	40,70	42,10	45,20	42,67	42,67	1,88	4,41
	2,7NS	46,10	45,10	44,90	39,90	44,00	2,78	6,33
	0,3NSF	36,10	30,00	32,10	31,40	32,40	2,62	8,08
	0,9NSF	34,60	36,60	35,10	35,43	35,43	0,85	2,40
	2,7NSF	35,20	35,80	36,00	35,10	35,53	0,44	1,25
28 dias	REF	47,78	49,70	52,20	49,87	49,89	1,81	3,63
	0,3NS	51,20	51,90	42,20	58,80	51,03	6,81	13,35
	0,9NS	52,10	48,50	49,20	49,93	49,93	1,56	3,12
	2,7NS	47,50	47,40	40,70	45,20	45,20	3,18	7,04
	0,3NSF	39,90	40,40	43,20	41,17	41,17	1,45	3,53
	0,9NSF	45,90	54,20	58,00	52,70	52,70	5,05	9,59
	2,7NSF	44,90	47,30	45,40	44,50	45,53	1,24	2,72

## C.2. RESULTADOS INDIVIDUAIS DO ENSAIO DE TERMOGRAVIMETRIA DAS PASTAS ESTUDADAS

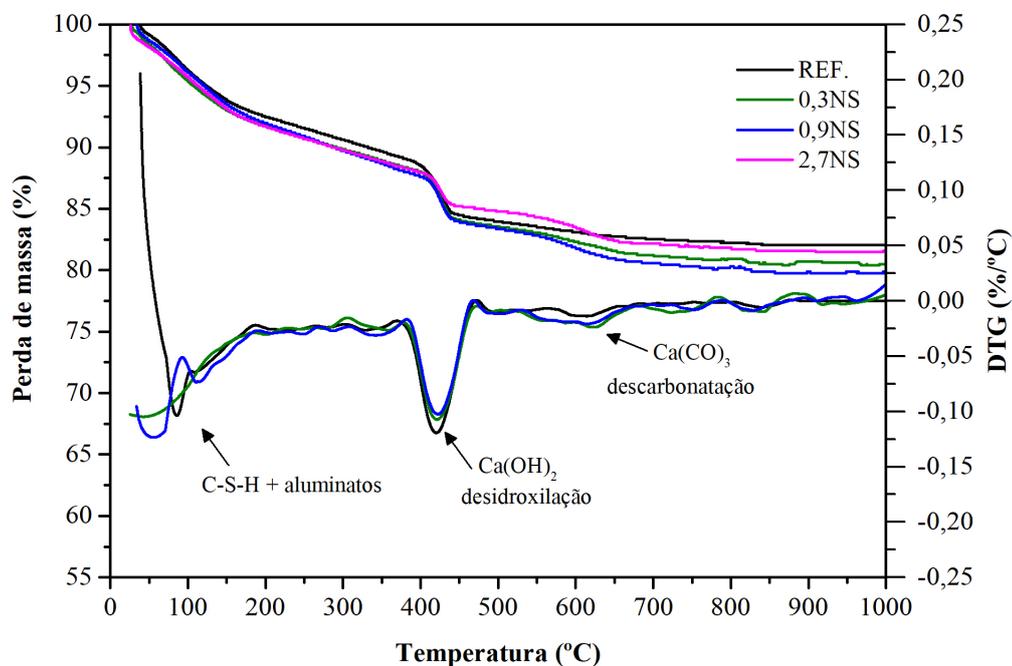


Figura C.1 - Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS na idade de 3 dias.

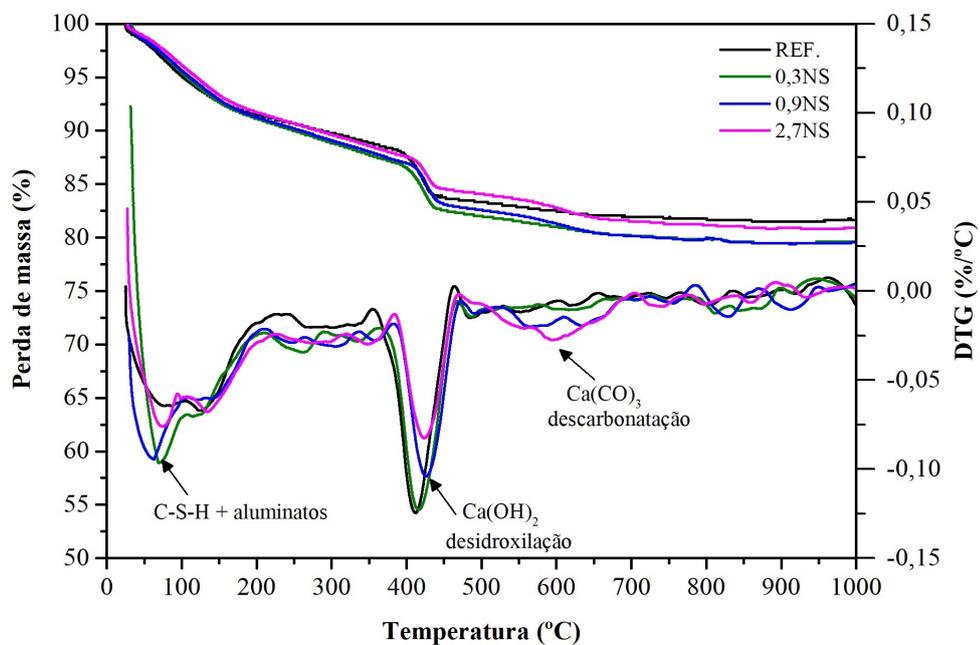


Figura C.2 - Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS na idade de 7 dias.

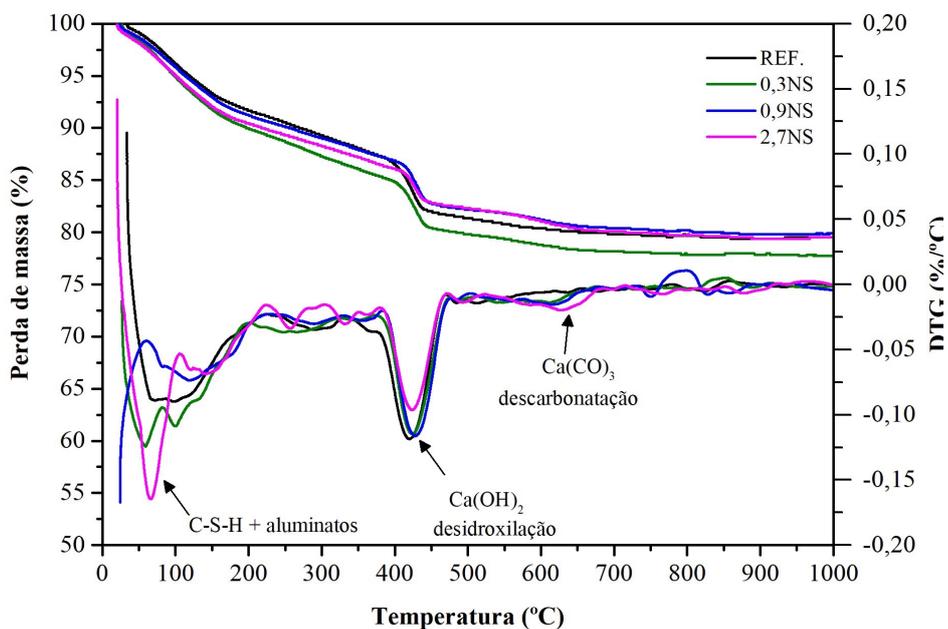


Figura C.3 – Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS na idade de 28 dias.

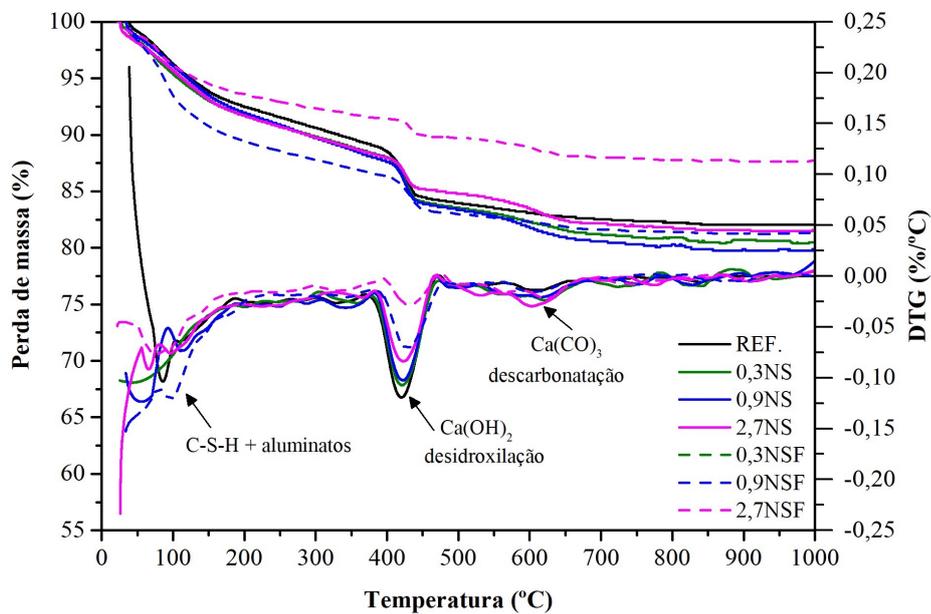


Figura C.4 – Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS e NSF na idade de 3 dias.

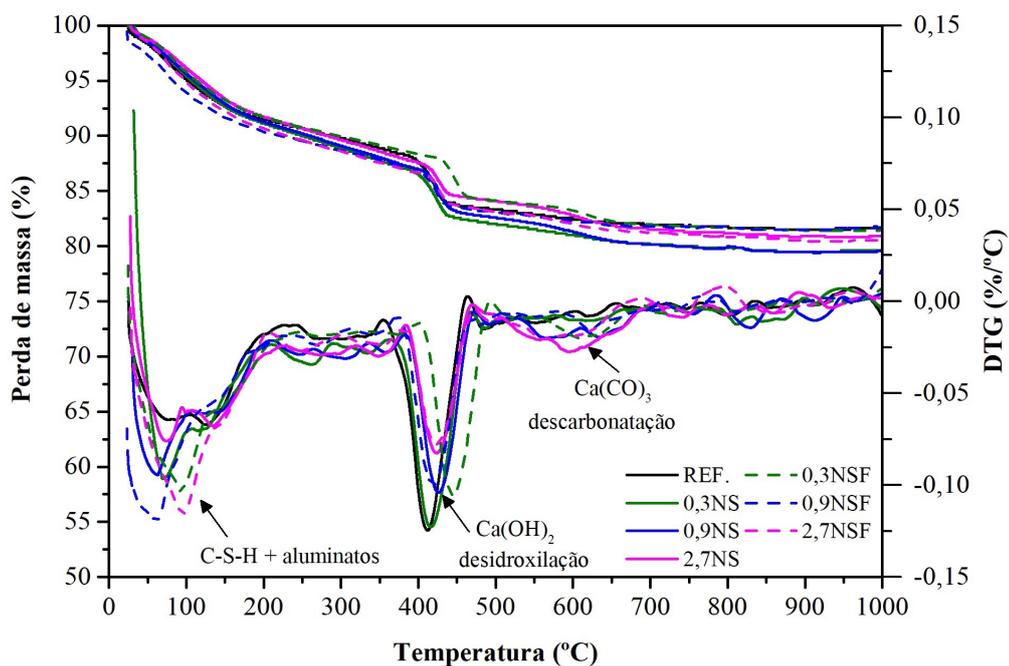


Figura C.5 – Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS e NSF na idade de 7 dias.

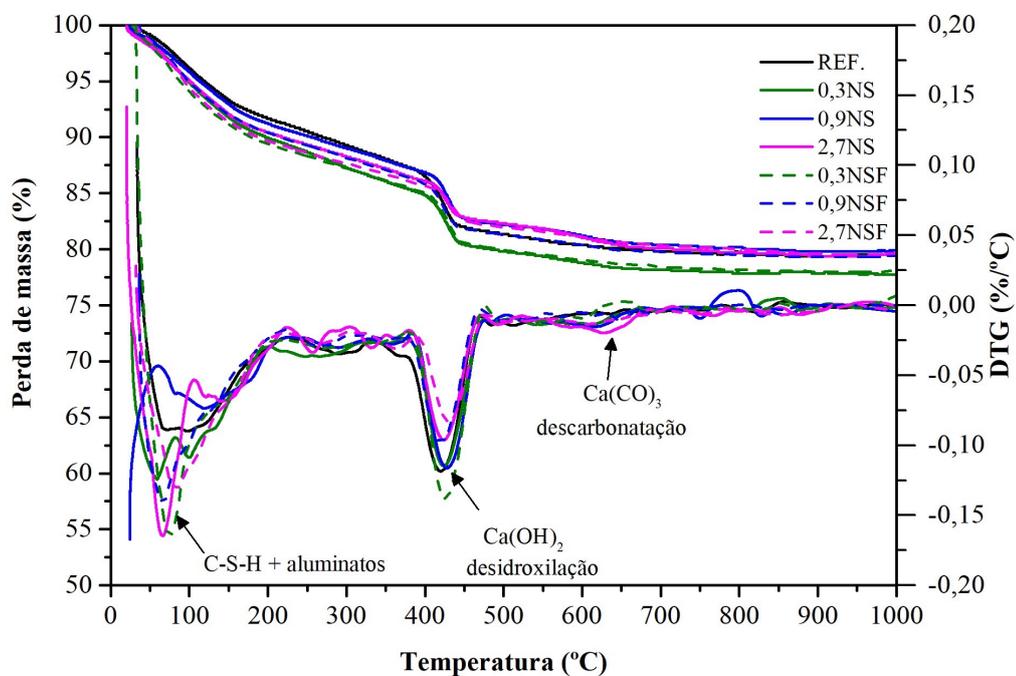


Figura C.6 – Análise termogravimétrica das pastas referência e com substituição de NS e NSF na idade de 28 dias.

### C.3. RESULTADOS INDIVIDUAIS DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS ESTUDADAS

Tabela C.2 – Distribuição de Fisher - valores de F tabelado (Ftab) para  $\alpha = 0,05$ .

v2**	v1*											
	1	2	3	4	5	6	7	8	10	60	120	$\infty$
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	241,88	252,20	253,25	254,31
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,40	19,48	19,49	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,79	8,57	8,55	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	5,96	5,69	5,66	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,74	4,43	4,40	4,37
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,06	3,74	3,70	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,64	3,30	3,27	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,35	3,01	2,97	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,14	2,79	2,75	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	2,98	2,62	2,58	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,49	2,45	2,40
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,38	2,34	2,30
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,30	2,25	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,22	2,18	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,16	2,11	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,11	2,06	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,06	2,01	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,02	1,97	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	1,98	1,93	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,35	1,95	1,90	1,84
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,16	1,74	1,68	1,62
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,08	1,64	1,58	1,51
60	4,00	3,15	2,76	2,53	2,37	2,25	2,17	2,10	1,99	1,53	1,47	1,39
120	3,92	3,07	2,68	2,45	2,29	2,18	2,09	2,02	1,91	1,43	1,35	1,25
$\infty$	3,84	3,00	2,60	2,37	2,21	2,10	2,01	1,94	1,83	1,32	1,22	1,00

v1\* = grau de liberdade do resíduo (erro);

v2\*\* = grau de liberdade do efeito.