

**ANÁLISE DA POROSIDADE DE PASTAS TERNÁRIAS DE CIMENTO COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA**

ANA CARLA CORRÊA LOPES

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

**FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**

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

ANÁLISE DA POROSIDADE DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS

ANA CARLA CORRÊA LOPES

ORIENTADOR: DR. JOÃO HENRIQUE DA SILVA RÊGO
CO-ORIENTADOR: DR. EDUARDO INOCENTE JUSSIANI

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM ESTRUTURAS E CONSTRUÇÃO CIVIL

BRASÍLIA/DF – NOVEMBRO /2024

ANA CARLA CORRÊA LOPES

ANÁLISE DA POROSIDADE DE PASTAS DE CIMENTO TERNÁRIAS COM
METACAULIM E NANOSSÍLICA A PARTIR DE DIFERENTES TÉCNICAS

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

APROVADO POR:

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

Prof. Dr Cláudio Henrique Almeida Feitosa Pereira (UnB)
(Examinadora interna)

Prof. Dr Enio José Pazini Figueiredo (UFG)
(Examinador externo)

Brasília/DF
Novembro/2024

AGRADECIMENTOS

O quanto feliz é uma pessoa depende da profundidade de sua gratidão, e posso dizer que sou muito grata por todas as minhas escolhas e por tudo que vivi até aqui e por todas as pessoas que passaram na minha vida durante essa jornada.

Primeiramente, agradeço a Deus por me trazer à lugares que eu jamais imaginei que estaria, por segurar minhas mãos nos momentos mais difíceis e sempre fazer na minha vida sempre a vontade Dele.

Agradeço a minha mãe por sempre acreditar em mim, e mesmo com toda distância, sempre cuidou de mim em suas orações, por ser amável, conselheira e um ser humano incrível que me traz esperança de dias melhores e é o motivo para que eu não desista.

À toda minha família por acreditar nos meus sonhos e me acolher sempre, mesmo quando não saiu como desejado por mim.

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

Ao prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani, que foi mais que o coorientador deste projeto, foi um conselheiro que acalentou e tranquilizou nos momentos mais difíceis, esteve disponível em todos os momentos, e com sua competência e boa vontade que foram fundamentais e serviram de inspiração para que esse projeto fosse concluído.

Ao meu grande parceiro em Brasília, Jayme Melo Ribeiro que esteve comigo desde a graduação, que dividiu algumas vitórias, mas que, principalmente, dividiu todos os momentos difíceis, e foi meu ombro amigo em todos aqueles momentos difíceis, que sempre me animou e fez tudo que estava ao seu alcance para me ajudar no pessoal e no profissional. Muito do que sou hoje foi graças a você, obrigada por tudo.

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

A família Aviz que me acolheu em Brasília e sempre me tratou como se fosse da família, em especial a Cleide Aviz e Fernando Aviz (*in memoriam*), serei eternamente grata a tudo que fizerem por mim.

À Metacaulim do Brasil e Guilherme Gallo, pela doação do metacaulim utilizado neste projeto. À Basf (DF) e Igor Gois, pela doação do aditivo superplastificante utilizado nesta pesquisa.

Ao meu grande amigo Fernando Montija, por toda a disponibilidade e flexibilidade, e por acreditar em mim e ser um grande conselheiro, e um amigo presente em todos os momentos.

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

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

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

Ao Laboratório de Análises Técnicas de raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina, pela realização do ensaio de microtomografia, em especial ao prof. Dr. Eduardo Inocente Jussiani pela dedicação na realização de cada ensaio.

Ao Instituto de Ciências de La Construcción Eduardo Torroja, em Madri que possibilitou a realização do ensaio de BJH.

Ao Laboratório de Física Nuclear Aplicada do departamento de física da Universidade Estadual de Londrina, em especial ao prof. Dr Avacir Casanova Andrello, pela dedicação e realização dos ensaios de PIM

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação vii de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelos apoios financeiros para a realização de pesquisas no Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB).

RESUMO

A crescente necessidade de compósitos cimentícios de alto desempenho, bem como as questões ambientais atreladas à intensa produção de cimento Portland, favoreceu o advento da utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) com alta reatividade, como o metacaulim (MK), da mesma forma o desenvolvimento de novos materiais com potencial de aplicação em matrizes cimentícias, como a nanossílica (NS). Embora já existam estudos que abordam a interação de MK e NS, ainda há uma lacuna de conhecimento no que tange o entendimento do efeito sinérgico desses dois materiais na matriz cimentícia quanto a porosidade. Com isso este trabalho foi realizado com intuito de avaliar a porosidade da matriz cimentícia de pastas ternárias com MK e NS a partir de diferentes técnicas. Para isto, foi realizado ensaios de Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e Microtomografia computadorizada de raio x(μ CT) nas idades de 1, 3,7 e 28 dias, além de os ensaios de Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH) na idade de 28 dias. Assim, constatou-se que apesar das misturas ternárias terem apresentado a matriz porosa mais densa em relação as demais, ainda sim as misturas binárias também apresentaram densificação em sua matriz porosa. As resistências mecânicas também foram maiores para as misturas contendo as MCS a partir de 7 dias de hidratação. Por tanto o uso dessas adições favoreceu tanto a matriz porosa quanto às resistências mecânicas. Comparando as técnicas de avaliação da porosidade é possível observar que as diferenças entre os resultados são explicadas pelas diferentes faixas mensuráveis de tamanho de poro, além da base física das medições de cada técnica. Foi possível fazer correlação entre a porosidade das pastas de cimento com MK e/ou NS e os resultados de resistência a compressão.

Palavras-chave: Porosidade, metacaulim, nanossílica, misturas ternárias, efeito sinérgico, cimento Portland

ABSTRACT

The growing need for high-performance cementitious compounds, as well as the environmental issues linked to the intensive production of Portland cement, has favored the advent of the use of highly reactive supplementary cementitious materials (SCMs), such as metakaolin (MK), and the development of new materials with potential application in cementitious matrices, such as nanosilica (NS). Although studies already exist addressing the interaction of MK and NS, there is still a knowledge gap regarding the understanding of the synergistic effect of these two materials on the cementitious matrix in terms of porosity. Therefore, this work was carried out with the aim of evaluating the porosity of the cementitious matrix of ternary pastes with MK and NS using different techniques. To this end, mercury intrusion porosimetry (MIP) and X-ray micro-computed tomography (μ CT) tests were performed at 1, 3, 7, and 28 days, in addition to nitrogen juxtaposition (BJH) tests at 28 days. Thus, it was found that although the ternary mixtures presented the densest porous matrix compared to the others, the binary mixtures also showed densification in their porous matrix. The mechanical strengths were also higher for the mixtures containing the MCS after 7 days of hydration. Therefore, the use of these additions favored both the porous matrix and the mechanical strengths. Comparing the porosity evaluation techniques, it is possible to observe that the differences between the results are explained by the different measurable pore size ranges, in addition to the physical basis of the measurements of each technique. It was possible to correlate the porosity of the cement pastes with MK and/or NS and the compressive strength results.

Keywords: Porosity, metakaolin, nanosilica, ternary mixtures, synergistic effect, Portland cement

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Justificativa e importância do tema	1
1.2 Motivação da pesquisa.....	2
1.3 Objetivo	3
1.3.1 Objetivos geral	3
1.3.2 Objetivos específicos.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Cimento Portland	4
2.2 Metacaulim	4
2.3 Nanossílica.....	9
2.4 Misturas ternárias de metacaulim (MK) e Nanossílica (NS).....	12
2.5 Porosidade.....	23
2.6 Técnicas para determinação da porosimetria.....	26
2.6.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	27
2.6.2 Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH)	33
2.6.3 Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT).....	36
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL	43
3.1 Materiais	43
3.2 Metodologia experimental.....	43
3.2.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais	44
3.2.2 Etapa 2 – Preparação das pastas e avaliação mecânica das pastas de cimento.....	46
3.2.3 Etapa 3 – Avaliação da porosidade das pastas de cimento	49
3.3 Variáveis utilizadas no estudo.....	52
4. ANÁLISE DE RESULTADOS.....	53
4.1 Caracterização dos materiais	53
4.1.1 Cimento	53
4.1.2 Metacaulim	54
4.1.3 Nanossílica.....	56
4.2 Pastas de cimento no estado fresco	57
4.3 Resistência à compressão	58
4.3.1 Análise estatística.....	60
4.3.2 Métodos para caracterização de porosidade.....	62
4.3.1 Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT).....	62
4.3.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	74

4.3.3 Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH)	83
4.3.4 Correlação entre as técnicas de μ CT, BJH, PIM e resistência a compressão	86
5. CONCLUSÃO	88
5.1 Sugestão para trabalhos futuros	89
6. REFERÊNCIAS	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Etapas de produção do metacaulim (MK) (HEATH et al., 2014)	5
Figura 2- Resistência à compressão das argamassas produzidas (Kocak, 2020)	7
Figura 3 - Estrutura porosa dos UHPCs produzidos com diferentes graus de substituição de MK (Liu et al., 2024).....	7
Figura 4 - Resistência à compressão dos concretos produzidos (VAMSHIKRISHNA E SIVAKUMAR, 2024)	11
Figura 5- Efeitos de produtos industriais e 1% de nanossílica na resistência à compressão do concreto (VENKATA et al., 2023)	13
Figura 6 - Efeitos de produtos industriais e 1% de nanossílica na resistência à flexão do concreto (VENKATA et al., 2023)	14
Figura 7 - Resistência à compressão da mistura de resistência (CM), binária e ternária com MK e NS (ABHILASH et al., 2024)	14
Figura 8 - Representação esquemática da hidratação do cimento e a atividade pozolânica do MK e das partículas de nanossílica (ABHILASH et al., 2024)	15
Figura 9 - Resistência à compressão (MANIGANDAN E PONMALAR, 2022)	16
Figura 10 - Resistência à compressão vs. Temperatura de ensaio (KUMAR et al., 2024)	17
Figura 11 - Resistência à compressão de amostras A com nanossílica incorporada (RAHEEM et al., 2024).....	18
Figura 12 - Absorção de água de argamassas com nanossílica aos 28 dias (RAHEEM et al., 2024)	18
Figura 13 - Índice de desempenho das pastas aos 1,3,7 e 28 dias (SOUSA, 2019)	19
Figura 14 - Efeito das várias combinações de metacaulim e nanossílica na resistência à compressão do concreto (SHAFIQ et al. 2019)	20
Figura 15 - Resistência à compressão (MPa) das patas aos 3,7, 28 e 91 dias de hidratação (ANDRADE et al., 2019).....	21
Figura 16 - Comprimento médio da cadeia (MCL) para todas as amostras (JAMSHEER et al., 2018)	22
Figura 17- Faixa dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada (Adaptado de MEHTA E MONTEIRO, 2006).....	24
Figura 18 - Descrição esquemática de um material poroso (OLLIVER E TORRENTI, 2014)	26
Figura 19 - Métodos usados para a caracterização da porosidade em matrizes cimentícias, incluindo o espectro de poros em que são aplicáveis (ALIGIZAKI, 19958 apud ALIGIZAKI, 2006)	27
Figura 20 - Ilustração esquemática da intrusão do mercúrio nos poros de sólidos porosos KATEDRA SUROWCÓW ENERGETYCZNYCH. Disponível em: http://galaxy.agh.edu.pl/~k-se/x/en/team/the-porosimetry-laboratory/	28
Figura 21- Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias (MARTINS et al., 2023)	29
Figura 22- Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) (LIU et al., 2023).....	30
Figura 23- Estrutura de poros das amostras UHPC com diferentes graus de substituição de metacaulim (MK) (LIU et al., 2024)	30
Figura 24- Estrutura de poros de matrizes de UHPC com diferentes níveis de substituição de metacaulim (MK): a) cura padrão b) cura a vapor (XIONG et al., 2023).....	31
Figura 25 - Volume acumulado de intrusão nas amostras de argamassa leve (DU et al., 2023)	32
Figura 26- Distribuição de poros de pastas de UHPC contendo MEA e/ou HNS: a) volume incremental e b) volume acumulado (Zhang et al., 2024).....	32

Figura 27 - Diferentes tipos de isotermas (IUPAC).....	33
Figura 28 - Representação esquemática de adsorção multicamadas, condensação de poros e histerese em um único poro cilíndrico TOMMES (2009 apud LOWELL et al., 2004).....	35
Figura 29 - Comparação da distribuição de poros (método BJH) para as pastas (NUNES et al., 2016)	36
Figura 30- Processo de aquisição dos dados de microtomografia (DE ALMEIDA et al. 2024). 37	37
Figura 31 - Modelo 3D da classe poros (Bergmann, 2017).	38
Figura 32 - Imagem 3d da evolução de hidratação de pasta de cimento a partir dos ensaios de microtomografia (a) Mistura referência e (b) mistura com a/c 0,6 e 8% de sílica ativa e 3% de nanossílica (OLIVEIRA et al., 2023).....	38
Figura 33- Microtomografia de raios x das argamassas produzidas (BORGES et al., 2023).	39
Figura 34- a) imagem 3d e b) estrutura dos poros de amostras de argamassas (HOSSEINNEZHAD et al., 2023)	40
Figura 35 - Microtomografia 3D das amostras, evidenciando a matriz, poros e fibras (MOARES et al., 2024)	40
Figura 36 - Distribuição de porosidade de amostras a partir da análise de microtomografia de pastas depois de 28 dias. (a) pasta de referência (b) nanossílica (c) nanossílica funcionalizada 4 (d) nanossílica funcionalizada 8 (MARTINS et al., 2023).....	41
Figura 37 - A distribuição do volume de poros de RC e SC (ALMEIDA et al., 2024).	41
Figura 38 - Formação de poros com agregados e na zona de transição interfacial (ALMEIDA et al., 2024).	42
Figura 39 - Renderização das microtomografias 3D da a) CcC-A com 12h b) CcC-A com 1 dia c) CcC-C com 5 dias (HARGIS et al., 2024).	42
Figura 40 - Organograma programa experimental. (Fonte, autor 2023)	44
Figura 41- Procedimento de preparação das pastas de cimento (a)Mistura dos materiais em argamassadeira (b) Ruptura de corpos de prova para futuras análises de resistência e coleta de amostras para paralisação da hidratação (autor).....	48
Figura 42 - Procedimento de paralisação das amostras (a) Amostras imersas em isopropanol (b) Amostras secas após período em estufa (autor).	49
Figura 43 - Microtomógrafo utilizado para realização de leituras (Skyscan 1173)	50
Figura 44 – Porosímetro Micromeritics Autopore IV	51
Figura 45 – Micromeritics ASAP 2010.....	51
Figura 46- Granulometria a laser do cimento Portland CPV utilizado na pesquisa	54
Figura 47- Difratograma do cimento tipo CPV, 1- Larnita (Ca_2SiO_4); 2- Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5); 3 – Ferroaluminato de cálcio anidro (C_4AF); 4- Gipsita.	54
Figura 48- Granulometria a laser do metacaulim utilizado na pesquisa	55
Figura 49- Difratograma do metacaulim, 1- Quartzo (SiO_2); 2- Caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_5$); 3- Anatase (TiO_2); 4- Muscovita ($KAl_2(Si_3Al)O_10(OH)_2$).....	56
Figura 50- Difratograma da nanossílica, evidenciando o halo amorfo.	57
Figura 51- Resistência à compressão nas idades de 1,3, 7 e 28 dias	58
Figura 52– Visualização em 3D da matriz porosa com 1 dia de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D) 13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.....	63
Figura 53- Porograma de frequência por diâmetro médio com 1 dia de hidratação	64
Figura 54 - Visualização em 3D da matriz porosa com 1 dia de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.....	65
Figura 55- Porograma de frequência por diâmetro médio com 3 dias de hidratação.....	66
Figura 56-Visualização em 3D da matriz porosa com 7 dias de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.	68

Figura 57- Porograma de frequência por diâmetro médio com 7 dias de hidratação	69
Figura 58- Visualização em 3D da matriz porosa com 28 dias de hidratação. A) REF, B)2NS, C)15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.....	71
Figura 59- Porograma de frequência por diâmetro médio com 28 dias de hidratação	72
Figura 60- Porograma de volume intrudido dos poros com 1 dia.....	75
Figura 61- Porograma de volume acumulado com 1 dia de hidratação	76
Figura 62- Porograma de volume intrudido com 3 dias de hidratação.....	76
Figura 63- Porograma de volume acumulado com 3 dias de hidratação.....	78
Figura 64- Porograma de volume intrudido com 7 dias de hidratação.....	79
Figura 65- Porograma de volume acumulado com 7 dias de hidratação.....	80
Figura 66- Porograma de volume intrudido com 28 dias de hidratação.....	81
Figura 67- Porograma de volume acumulado com 28 dias de hidratação.....	83
Figura 68- Porograma de volume intrudido dos poros aos 28 dias	84
Figura 69- Porograma de volume acumulado dos poros aos 28 dias	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resistência à compressão (fc), índice de desempenho, e valores dos grupos de resistência à compressão das pastas por comparação múltipla a partir do teste Duncan aos 2 e 28 dias de hidratação (REGÔ et al., 2019).....	21
Tabela 2- Classificação de tamanhos de poros segundo IUPAC.	24
Tabela 3- Quantitativo dos materiais utilizados	48
Tabela 4 - Caracterização física e química do cimento.....	53
Tabela 5 -Caracterização física e química do metacaulim (MK).	55
Tabela 6 - Quantificação dos componentes químicos e teor de sólidos da nanossílica coloidal.	56
Tabela 7 - Teor de aditivo SP e consistência das pastas produzidas neste estudo	57
Tabela 8 - ANOVA para a resistência à compressão das pastas a 1, 3, 7 e 28 dias.	61
Tabela 9 - Classificação da resistência à compressão das pastas a 1,3,7 e 28 dias.	61
Tabela 10 - Porosidade aberta e fechada das pastas 1 dia de hidratação.....	65
Tabela 11 - Porosidade aberta e fechada das pastas 3 dias de hidratação	67
Tabela 12 - Porosidade aberta e fechada das pastas 7 dias de hidratação	70
Tabela 13 - Porosidade aberta e fechada das pastas 28 dias de hidratação	73
Tabela 14 - Porosidade e diâmetro médio das pastas 1 dia de hidratação.....	75
Tabela 15 - Porosidade e diâmetro médio das pastas 3 dias de hidratação	77
Tabela 16 - Porosidade e diâmetro médio das pastas com 7 dias de hidratação	79
Tabela 17 - Porosidade e diâmetro médio das pastas com 28 dias de hidratação	82
Tabela 18 - Porosidade das pastas BJH.....	85
Tabela 19 - Correlação de porosidade total aos 28 dias entre as diferentes técnicas e resistência a compressão.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- μ CT - Microtomografia computadorizada de raioX
- AFm - Alumina-Ferrita-mono
- AFt -Alumina-Ferrita-tri
- Al₂Si₂O₅(OH) - Caulinita
- ANOVA - Análise de variância (ANOVA)
- BET - Brunauer, Emmett e Teller
- BJH - Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio
- C₂S – Silicato tricálcico
- C₃A - Aluminato tricálcio
- C₃S – Silicato tricálcico
- C₄AF - Ferroaluminato de cálcio anidro
- C₄AF - Ferroaluminato tetracálcico
- Ca₂SiO₄ - Larnita
- Ca₃SiO₅ - Silicato de cálcio
- CAA- Concreto autoadensável
- CAH - Hidratos de aluminato de cálcio
- CaOH₂ - Hidróxido de cálcio
- C-A-S-H – Alumino-silicato de cálcio hidratado
- CH – Hidróxido de cálcio
- CO₂ - Dióxido de carbono
- CPV - Cimento Portland tipo V
- CRTI - Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação
- C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
- FRX - Fluorescência de raios-X
- H₂SO₄ - Ácido sulfúrico
- HCl - Ácido clorídrico
- HNS - Nano-SiO₂ hidrofílica

ITZ - Zona de transição (ITZ
IUPAC - Union of Pure and Applied Chemistry
KA12 (Si₃Al)O₁₀ (OH.F)2 - Muscovita
LABELO - Laboratórios especializados em eletrônicos
LC3 – Cimento com calcário e argila calcinada
LP - Cal-pozolana
LPnS - Cal-pozolana-nanossílica
MBC - Materiais à base de cimento
MCS - Materiais cimentícios suplementares
MEA - Agentes expansivos de MgO
MK - Metacaulim
Msand - Areia manufaturada
Na₂SiO₃ -Silicato de sódio
NS - Nanossílica
NSC - Nanossílica coloidal
NSF - Nanossílica amino-funcionalizada
NSMC - MS modificado por NS
PECC- Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil
PIM - Porosimetria por intrusão de mercúrio
RCA - Concreto reciclados
RMN - Ressonância magnética nuclear
ROI - Região de interesse na amostra
SCHPC - Concreto autoadensável de alto desempenho
SF - Sílica ativa
SiO₂ – Dióxido de silício
SiO₂ - Quartzo
SiO₄ – Silicato
TiO₂ - Anatase
UEL - Universidade Estadual de Londrina
UHPC - Concretos de ultra alto desempenho
UnB – Universidade de Brasília
UniCEUB - Centro Universitário de Brasília

1. INTRODUÇÃO

1.1 Justificativa e importância do tema

Materiais cimentícios como pastas de cimento e argamassa são naturalmente porosos e apresentam uma complexa estrutura de rede porosa. Os poros podem ser subdivididos em microporos, mesoporos e macroporos, variando de alguns nanômetros a milímetros. Além disso, a classificação dos poros nos concretos pode ser definida ainda como poros em gel, poros capilares e vazios de ar incorporado.

A estrutura porosa dos materiais cimentícios possui efeitos determinantes sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade das estruturas (DAY e MARSH, 1988). Com isso, as propriedades como resistência, retração e fluência de concretos, são diretamente influenciados pela porosidade, do mesmo modo que os mecanismos de deterioração ligados à durabilidade e permeabilidade de agentes agressivos, podem desencadear ataques por sulfatos, carbonatação, entrada de cloretos e a própria corrosão das barras de aço em estruturas de concreto armado (KAUFMANN, LOSER e LEEMANN, 2009; PATIL *et al.*, 2018).

As questões econômicas e ambientais são muito presentes na literatura envolvendo materiais cimentícios suplementares (MCS), tendo em vista que a indústria cimenteira é responsável por até 8% das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂). Dentre as alternativas que possibilitam a atenuação dessa problemática, Scrivener *et al.* (2018) citam que a maior eficiência é alcançada com a incorporação de adições ou substitutos de clínquer, destacando assim a importância de estudar progressivamente os efeitos dos materiais cimentícios suplementares (MCS), como o metacaulim (MK), a cinza da casca de arroz com queima controlada e sílica ativa que podem ser utilizados em misturas cimentícias.

Adicionalmente, o ramo da nanotecnologia se desenvolveu intensamente nos últimos anos, haja vista que nanoestruturas e nano modificações podem gerar compósitos cimentícios completamente distintos em escala microscópica (RIBEIRO, 2022). Assim, é possível citar que, dentre os nanomateriais disponíveis, Roychand *et al.* (2018) consideram a NS como o mais eficaz e com maior potencial de melhoria das propriedades dos compósitos de cimento Portland, já que esse nanomaterial apresenta reação pozolânica cerca de 40 a 60 vezes maior do que sílica ativa (VARGHESE *et al.* 2017), possibilitando a formação de uma microestrutura mais densa e também de um sistema

cimentício mais estável (YILDIRIM *et al.*, 2018), o que contribui para que cada vez mais esse material seja alvo de estudos.

Diante do exposto, verifica-se que estudos que aliam as propriedades do MK e NS em misturas ternárias estão presentes na literatura atualmente (JAMSHEER *et al.*, 2018; ANDRADE *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019; SHAFIQ *et al.*, 2019; ANDRADE *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2020; MENA *et al.*, 2020). Essas pesquisas mostram que existe um melhor efeito sinérgico entre o MK e NS, reflexo de alterações químicas como aumento do comprimento médio da cadeia de C-S-H/C-A-S-H, e alterações físicas como aumento da resistência à compressão, quando comparada a interação de NS com outros MCS.

No entanto, essas pesquisas não avaliam a influência do efeito sinérgico do MK e NS na formação da estrutura porosa desde idades 1, 3, 7 e 28 dias, bem como não trazem entendimento acerca da porosidade com diferentes técnicas de análise, o que possibilita que novos estudos sejam capazes de construir um perfil capaz de representar de forma mais eficaz a estrutura porosa com diferentes faixas de poros.

1.2 Motivação da pesquisa

Este trabalho está inserido na linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília (UnB). Dessa forma, o PECC, nos últimos anos, tem se dedicado a trabalhos utilizando materiais cimentícios suplementares (MCS) e nanomateriais, sendo abordadas análises de propriedades mecânicas, microestrutura e durabilidade, com alguns desses avaliando o desempenho de misturas ternárias utilizando MCS altamente reativos em conjunto com nanomateriais (ANDRADE, 2017; SOUSA, 2019; ANDRADE *et al.*, 2018; RÊGO *et al.*, 2019; SOUSA *et al.*, 2020; GARCIA *et al.*, 2020; SHAFIQ *et al.*, 2019), no entanto, nenhum destes trabalhos teve o enfoque na avaliação da formação da estrutura porosa de pastas contendo MCS, como MK e NS. Dessa forma, diante da lacuna de conhecimento na temática de porosidade, essa pesquisa se propõe a contribuir no entendimento da influência da utilização de MK e NS na formação da estrutura porosa de pastas ternárias de cimento. Assim, a possibilidade de criação de modelos para correlacionar o diâmetro e volume dos poros com os parâmetros de resistência mecânica e durabilidade do material, representa um avanço significativo na temática, pois permite verificar qual impacto a estrutura porosa causa no material. A fim

de enriquecer esse trabalho, foi realizada uma parceria com o Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, o qual já realiza análises de diversos materiais porosos por técnicas já consolidadas como a Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), e também por técnicas mais sofisticadas com a Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT).

1.3 Objetivo

1.3.1 Objetivos geral

O presente trabalho tem por objetivo correlacionar a resistência mecânica e a estrutura porosa de pastas binárias e ternárias de cimento Portland com a utilização de MK e/ou NS.

1.3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a rede porosa das pastas de cimento com MK e/ou NS por diferentes técnicas de análise de porosimetria, nas idades de 1,3, 7 e 28 dias de hidratação do cimento.
- Classificar as faixas mesoporos, macroporos e porosidade fechada de pastas binárias e/ou ternárias de cimento Portland com MK e NS, nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cimento Portland

A fabricação do cimento Portland está diretamente relacionada às reações químicas dos compostos principais denominados: silicatos (C_3S e C_2S) e aluminatos (C_3A e C_4AF). Dessa forma, menciona-se que o cimento Portland comum possui em torno de 75% de silicatos em sua composição, caracterizando-se como o principal composto responsável pelas propriedades de desempenho mecânico do material cimentício (MEHTA E MONTEIRO, 2014). Com isso, a partir da hidratação dos silicatos, de forma geral, é produzido um material sólido com baixa característica cristalina, que apresenta propriedades de um gel rígido, conhecido comumente como silicato de cálcio hidratado ($C-S-H$). Além disso, é formado um produto com alta solubilidade, que apresenta estruturação em camadas, conhecido como hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$), sendo responsável por conferir basicidade às estruturas de concreto armado.

Adicionalmente, os aluminatos podem ser diferenciados em: aluminato tricálcio (C_3A) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF). A partir disso, menciona-se que a formação e estrutura desses compostos se caracterizam por grande complexidade nas estruturas intersticiais, o que pode contribuir para alta reatividade desse composto. Reações importantes de hidratação inicial incluem a formação de fases AFm (Alumina-Ferrita-mono) e AFt (Alumina-Ferrita-tri) com diferentes teores de ânions sulfato, carbonato ou hidroxila e a formação de fases $C-(A)-S-H$ (Cálcio-(Alumínio)-Silicato-Hidrato) (ENDERS *et al.*, 2024). Paulon e Kirchhein (2011) comentam que a hidratação dos aluminatos é imediata quando em contato com a água e que essa reação produz os compostos sulfoaluminosos, monosulfato e etringita. Além disso, os autores citam que, inicialmente, ocorre a formação de agulhas de etringita na matriz cimentícia e, posteriormente, as reações de transformação de monossulfato.

2.2 Metacaulim

Diante do cenário ambiental associado a elevada produção de cimento Portland, a utilização de materiais cimentício suplementares (MCS), como o MK, é uma alternativa para mitigar esses efeitos ambientais (WEISE, 2023), tendo em vista que a incorporação do MK nos compósitos cimentícios favorece uma modificação na composição química da solução dos poros na matriz cimentícia hidratada (BAHMANI E MOSTOFINEJAD, 2022).

A fabricação do MK pode ocorrer a partir da reutilização dos rejeitos da indústria de papel, bem como a partir do beneficiamento de argilas cauliníticas, de acordo com Kirchheim *et al.* (2011). Com isso, o MK se caracteriza como um material pozolânico obtido pela calcinação dessas argilas cauliníticas a temperaturas na faixa de 500°C a 800°C (BAI *et al.*, 2024; MAJSTOROVIĆ *et al.*, 2022; ASGHARI *et al.*, 2023). Esse processo térmico favorece a desidroxilização do caulim, formando uma fase amorfã com alta reatividade, tendo em vista que a ativação térmica proporciona a quebra total ou parcial da estrutura cristalina.

A partir disso, assume-se que as reações de hidratação dependerão do tipo de fabricação e qualidade da argila utilizada no beneficiamento. O fluxo na Figura 1 mostra as etapas de produção do MK. Nessa figura, após a coleta da argila bruta, que é a primeira etapa, a argila é submetida à secagem natural. Após a homogeneização da amostra, ela é reduzida a turfa em uma extrusora com posterior refinamento por uma cápsula de porcelana e um pistilo. O material é peneirado mecanicamente usando malha #200 antes de ser seco em um forno a 100°C por 24 h. Finalmente, o material é calcinado a 700°C por 2 h, seguido por 12 h de resfriamento (HEATH *et al.*, 2014).



Figura 1- Etapas de produção do metacaulim (MK) (HEATH *et al.*, 2014).

A composição do MK varia tipicamente em 50% a 55% de SiO_2 e 40 a 45% de Al_2O_3 , sendo altamente reativo (HOMAYOONMEHR *et al.*, 2021). SiO_2 e Al_2O_3 de MK na presença de água reagem com CH, o que leva à formação de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H), hidratos de aluminato de cálcio (CAH) e hidratos de aluminossilicato de cálcio (C-A-S-H) (HOMAYOONMEHR *et al.*, 2021; WEISE *et al.*, 2023; MAJSTOROVIĆ *et al.*, 2022). Weise *et al.* (2023) citam que as diferentes aplicações têm em comum que o desempenho químico do MK é impulsionado, principalmente, por sua reatividade pozolânica, uma capacidade química de consumir hidróxido de cálcio (CH) e formar fases de hidrato pozolânico. Com isso, o gel produzido melhora a estrutura dos poros do

concreto e bloqueia os poros capilares (HOMAYOONMEHR *et al.*, 2021). Dependendo do sistema específico aplicado, outras substâncias presentes podem influenciar os produtos de reação formados. Os autores citam também que diferentes fatores podem influenciar a formação dessas fases de hidrato, como a relação de MK para hidróxido de cálcio (CH) (MK/CH), o tempo de cura e a temperatura.

Diante desse contexto, o MK é adicionado ao concreto para aumentar as resistências à compressão e à flexão, a resistência ao ataque químico e a durabilidade, tendo em vista que o uso do MK também reduz a permeabilidade e a retração devido ao empacotamento de partículas (AGHASARI, 2023). Ademais, no que tange o efeito do MK na trabalhabilidade, muitos pesquisadores descobriram que a adição de MK aumenta a viscosidade e melhora a capacidade de bombeamento da mistura de concreto, bem como aumenta a tensão de escoamento e a impedância tixotrópica das pastas de cimento (Li *et al.*, 2019)

Kocak (2020) verificou em seu estudo que o uso de pozolanas, como MK, pode não apenas melhorar os parâmetros de durabilidade e diminuir o consumo de cimento, mas também pode levar a alterações nas estruturas mineralógicas. No estudo em questão, o autor focou na investigação das reações complexas de hidratação do MK em compósitos de cimento Portland. Ao analisar a resistência à compressão das pastas produzidas, verificou-se que aos 28 dias, todas as amostras de argamassa apresentaram resultados acima de 42,5 MPa. Além disso, todas as amostras de argamassa substituída por MK desenvolveram mais de 90% da resistência à compressão das amostras de referência. Por fim, foi observado que todas as amostras com substituição de MK desenvolveram mais de 90% da resistência à compressão em relação à referência, aos 56 dias.

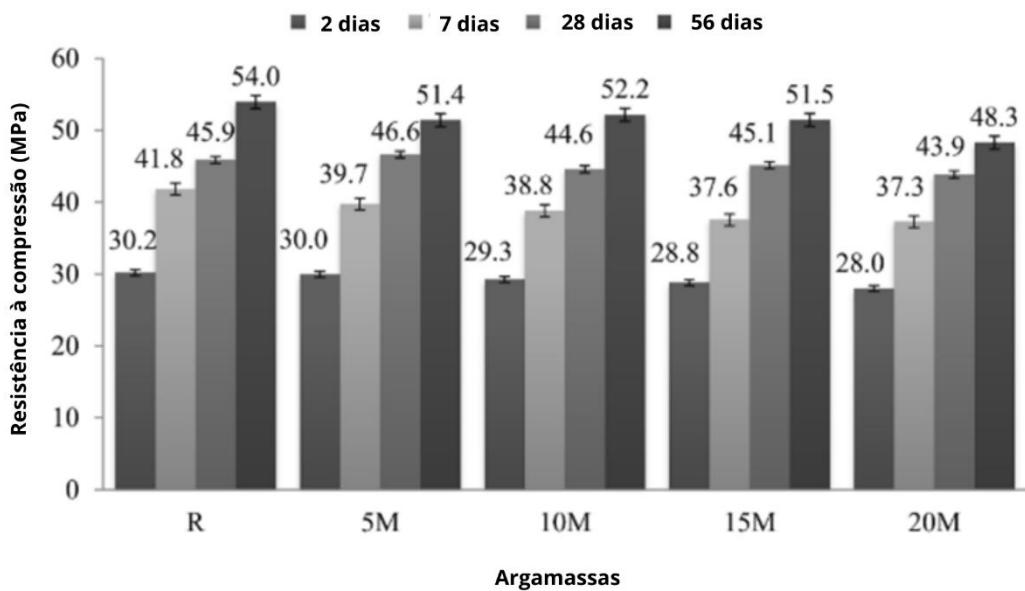


Figura 2- Resistência à compressão das argamassas produzidas (Kocak, 2020).

Liu *et al.* (2024) analisaram os produtos de hidratação de concretos de ultra alto desempenho (UHPC) com substituição de MK por sílica ativa (SF). Além disso, o estudo verificou as propriedades micromecânicas dos produtos de hidratação usando nanoindentação e examinou a distribuição de poros em UHPC usando um porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). Os autores verificaram que o aumento da substituição de MK reduz a porosidade total e o diâmetro médio de poros no concreto. Dessa forma, verificou que a porosidade diminui da mistura com 0% de MK (M0) em 11,8% para mistura com 50% de substituição de MK (M50) em 8,9%, e os poros nocivos diminuíram na mistura com 0% de MK (M0) em 40,51% para mistura com 50% de substituição de MK (M50) em 25,63% (Figura 3).

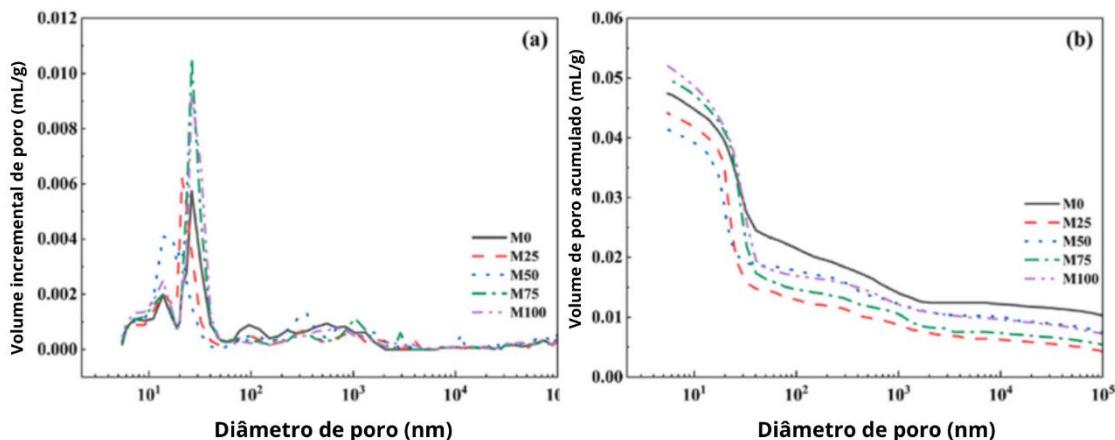


Figura 3 - Estrutura porosa dos UHPCs produzidos com diferentes graus de substituição de MK (Liu *et al.*, 2024)

Jing *et al.* (2023) ao apresentarem uma investigação sistemática sobre o impacto do MK em compósitos cimentícios abrangendo cinética de hidratação, microestrutura e desempenho físico-químico, com três diferentes finuras e vários níveis de substituição até 20%, verificaram que efeito filer do MK atua, principalmente, nos 3 primeiros dias de hidratação, enquanto o efeito pozolânico desempenha um papel importante posteriormente. Os autores comentam que a diminuição do tamanho das partículas MK leva ao aumento do produto de hidratação C-(A)-S-H e das fases contendo alumina, bem como à transformação de AFt para AFm. Com isso, o MK-C altamente fino exibe forte efeito filer no sistema cimentício, preenchendo diretamente os poros capilares ou agrupando-se em locais de nucleação para hidratação do cimento. Por fim, os autores concluíram que o papel do MK no sistema cimentício é uma combinação de efeito filer, nucleação e efeitos pozolânicos, dependendo do tamanho das partículas e do teor de substituição de MK.

Kumar *et al.* (2023) realizaram uma revisão crítica sobre o efeito do MK nas características mecânicas de argamassas e concreto, onde analisaram minuciosamente uma série de fontes de literatura para determinar o teor ideal de MK no concreto, de modo a melhorar a nossa compreensão dos mecanismos subjacentes, fornecendo uma perspectiva abrangente sobre os efeitos do MK. Os autores verificaram que a adição de MK às misturas de concreto mostrou desempenho melhorado em comparação com misturas de referência em termos de resistência à compressão, resistência à flexão e resistência à tração dividida. Ademais, eles observaram que a maioria das pesquisas, até a data da publicação do estudo, sugere que a resistência mecânica das misturas de concreto e argamassa pode ser sustentada pela adição de 10-15% de MK, indicando melhoria nas propriedades do compósito cimentício a utilizar uma faixa de inclusão apropriada de MK.

Por fim, Nie e Skibsted (2024) utilizaram o ensaio de ressonância magnética nuclear (RMN de ^{27}Al e ^{29}Si) para acompanhar a hidratação de misturas binárias de cimento Portland – metacaulim (PC2) e ternárias de cimento Portland – metacaulim – calcário (LC3), bem como a evolução da composição e estrutura do formado. Os autores observaram que o RMN de ^{29}Si forneceu uma medida precisa do grau de reação do metacaulim (MK), no qual verificaram que o consumo de CH a partir das reações de MK ocorre gradualmente ao longo do período de hidratação.

2.3 Nanossílica

A nanotecnologia e os nanomateriais, atualmente, desempenham um papel significativo na melhoria das macropropriedades dos materiais à base de cimento (CBM) (YANG *et al.*, 2021). Com isso, devido à alta reatividade dos materiais em escala nanométrica, os estudos que avaliam nanomateriais em matrizes cimentícias têm sido cada vez mais presentes na literatura, especialmente, os que avaliam as propriedades da nanossílica (NS), tendo em vista que esse material é introduzido como uma pozolana avançada que promove aprimoramentos na matriz cimentícia (YILDIRIM *et al.*, 2018).

AlTawaha *et al.* (2023) menciona que a NS pode ser sintetizada a partir de diferentes recursos por tratamento químico e processo mecânico. Os autores comentam que ao misturar o silicato de sódio (Na_2SiO_3) com ácido clorídrico (HCl), as partículas de sílica sedimentam e foram lavadas após o processo de filtração para que, finalmente, sejam secas e moídas para converter o tamanho médio de partícula na faixa de 1—10 nm.

Diante disso, a NS é caracterizada como uma partícula de sílica amorfa que pode ser encontrada comercialmente na forma de pó ou dispersa em solução coloidal (NOURYON *et al.*, 2021; RONG *et al.*, 2020). Adicionalmente, Nouryon *et al.* (2021) mencionam que é possível encontrar a NS dispersa em solução coloidal com teor de sódios entre 5% e 50%. Dessa forma, Vasconcellos (2021) comenta que quando esse nano material está disperso em solução coloidal a NS pode apresentar dimensões entre 1nm e 1000 nm. Já Yang *et al.* (2021) cita que o tamanho da nano sílica (NS) varia tipicamente de 10 nm a 200 nm e consiste em moléculas de SiO_2 em uma estrutura não cristalina (amorfa) com uma ordem de curto alcance de SiO_4 tetraédrico de compartilhamento de cantos.

Nesse contexto, dentre os efeitos que a utilização de NS nas matrizes cimentícias promove, é possível citar: Efeito filer, no qual as partículas de NS aumentam a densidade de empacotamento ao preencher os poros finos da matriz cimentícia; Efeito de nucleação, no qual as partículas de NS atuam como pontos de nucleação para precipitação de hidratos, de modo a acelerar a hidratação nas primeiras idades e ajudar a dispersar a formação de C-S-H; Efeito pozolânico, no qual a NS reage com a Portlandita (CH) para formar C-S-H adicional, a uma taxa maior do que a maioria dos MCS (GARCÍA-TAENGUA *et al.*, 2015; AYAD, 2018; ABHILASH *et al.*, 2021). Esta formação adicional de C-S-H favorece o estabelecimento de uma matriz mais compacta, impedindo o transporte de fluidos e contribuindo para maior resistência mecânica (YILDIRIM *et al.*,

2018; LU E POON, 2018). Assim, muitos autores demonstram que as reações provenientes da NS permitem a formação de produtos de hidratação mais densos, fazendo com que ajam como pontos de nucleação de forma a melhorar a zona de transição do compósito (SASTRI *et al.*, 2019).

Além disso, Yang *et al.* (2021) citam que a NS contribui para um maior refinamento da estrutura dos poros a partir da reação pozolânica inicial, que ocorrerá na superfície da sílica para formar um C-S-H denso. Os autores citam também que quando NS é introduzida no sistema de hidratação do cimento, ela pode exibir um forte efeito de nucleação de cristalização devido à grande energia de superfície de suas nanopartículas que adsorvem muitos produtos hidratados para formar sementes (C-S-H). Entretanto, a utilização de NS pode causar perda de trabalhabilidade e, embora, o NS possa ser bem dispersa na água, ela tende a se aglomerar na solução alcalina porque os íons de cálcio disponíveis na solução dos poros serão adsorvidos na superfície do NS, desencadeando assim a floculação (LAVERGNE, 2019). Ademais, além do uso da NS favorecer a reação pozolânica e resistência de aderência muito maiores do que a sílica ativa (SF) (WANG *et al.*, 2019), a utilização da NS aumenta o comprimento médio da cadeia de silicato de cálcio hidratado (VASCONCELLOS *et al.*, 2020), conferindo também uma estrutura de ligação mais sólida e estável (HOU *et al.*, 2013; MONASTERIO *et al.*, 2015).

Nia e Shafeii (2024) realizaram um estudo visando capturar e comparar os efeitos da substituição incremental da sílica ativa por NS em concreto autoadensável (CAA). Para tanto, foram consideradas quatro dosagens de nano sílica – 1%, 2%, 3% e 5% – em substituição à sílica ativa. Os autores verificaram que a incorporação de NS em misturas de SCC não apenas melhorou suas resistências mecânicas, mas também melhorou significativamente seu módulo de elasticidade estático. Assim, foi sugerido que as partículas de NS fortaleceram a zona de transição (ITZ) entre a matriz de cimento e os agregados, levando à redução da formação de microfissuras e ao aumento da resistência. Dessa forma, essa descoberta destacou a eficácia da incorporação de NS no avanço em direção à impermeabilidade tanto sob pressão não hidrostática (absorção capilar de água) quanto sob pressão hidrostática (profundidade de penetração da água). Por fim, descobriu-se também que o papel da NS como filer ajuda diretamente na redução dos poros capilares, minimizando assim a permeabilidade.

Vamshikrishna e Sivakumar (2024) investigaram o efeito da nanossílica coloidal (NSC) nas características mecânicas de concretos com misturas ternárias. Os autores verificaram que em comparação com misturas de concreto convencionais em todas as idades, o concreto ternário apresentou propriedades aprimoradas devido à presença de NSC. Até uma substituição de 2% do NSC, a resistência à compressão aumentou. Com isso, os autores determinaram que a quantidade ideal de NSC foi de 2%, pois este nível aumenta a reatividade pozolânica do concreto ternário (Figura 4). Ademais, os autores mencionam que o melhor desempenho está relacionado à maior área superficial específica do NSC e à atividade pozolânica, que provocam a produção de uma quantidade considerável de gel C-S-H e estimulam o desenvolvimento de uma estrutura de concreto mais compacta, o que melhora o desenvolvimento inicial da resistência. Além disso, a porcentagem de melhoria de resistência do concreto ternário é atribuída tanto ao efeito filer quanto à hidratação acelerada das partículas do NSC, levando a um concreto mais denso e compactado.

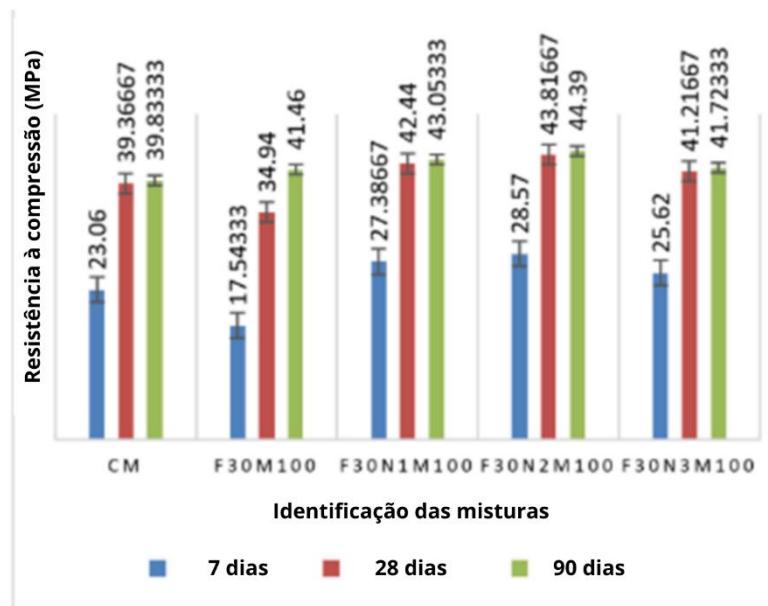


Figura 4 - Resistência à compressão dos concretos produzidos (VAMSHIKRISHNA E SIVAKUMAR, 2024).

Yassin *et al.* (2024) analisaram o efeito da microssílica (MS) e nanossílica no comportamento estrutural do concreto autoadensável de alto desempenho (SCHPC) produzido com cimento Portland (CEM II/A-P). Os autores verificaram que a resistência à compressão aumentou ao aumentar o teor de NS adicionado para 6%. Comparado com a referência, esse aumento foi de 17%, 24% e 16% para misturas com 2% de NS (AN2), 4% de NS (AN4) e 6% de NS (AN6), respectivamente. O valor da resistência à

compressão foi maior na mistura AN4, com um conteúdo de 4% de NS adicionado. Isso se deve ao fato de que a adição de NS em misturas encontrou mais hidróxido de cálcio dissolvido livre (CaOH_2) para completar a reação pozolânica e assim produzir hidrato de sílica de cálcio (C-S-H). Esses resultados indicaram que adicionar NS é mais eficaz do que substituir cimento por NS e mais eficaz do que substituição ou adição de MS, e a porcentagem ótima de adição de NS é de 4%, acima disso a resistência de ruptura por tração diminui com o aumento da adição de NS.

AlTawaiha *et al.* (2023) investigaram minuciosamente as características mecânicas, a durabilidade e as características microestruturais do concreto contendo NS, a partir de uma revisão meticolosa de aproximadamente cem artigos de pesquisa que demonstram os diversos impactos da NS no concreto. No estudo de revisão, os autores verificaram que a dispersão inadequada ou um aumento nos locais de nucleação que podem gerar gel C-S-H devido à reação pozolânica pode resultar em aglomeração quando a NS tem uma alta área de superfície específica. Ademais, os autores destacam que o método de dispersão e o tipo de dispersante usado são fatores que influenciam diretamente essas características.

Yonggui *et al.* (2020) estudaram o impacto de diferentes proporções de NS no comportamento estrutural do concreto de agregado reciclado. Os autores mencionam que o aumento da porcentagem de substituições de NS levou a uma diminuição na resistência à compressão. Eles também descobriram que temperaturas mais altas durante a produção de concreto reciclado, onde a NS substituiu o cimento, afetaram negativamente a resistência à compressão. A faixa de temperatura entre 25 e 200 °C causou a evaporação da água adsorvida e capilar, resultando em pressão de gás que enfraqueceu a microestrutura interna do concreto. Em contraste, Alhawat e Ashour (2020) observaram que adicionar 1,5% de nano-sílica ao concreto em vez de cimento aumentou a resistência da ligação e a resistência à corrosão.

2.4 Misturas ternárias de metacaulim (MK) e Nanossílica (NS)

Ao refletir sobre estudos com misturas ternárias, estudos pioneiros como o de Isaia (1995) avaliou os efeitos de misturas binárias e ternárias de pozolanas em concreto de elevado desempenho como um estudo de durabilidade com vistas a corrosão de armadura. O autor investigou o efeito de teores normais e elevados de cinza volante, cinza de casca de arroz e microssílica. Ademais, Isaia, Furquim e Gastaldini (2012) realizaram uma abordagem estatística de concretos com misturas binárias e ternárias com adições minerais. Esse

trabalho apresentou a influência estatística do tipo e teor de adições minerais, relação água/ligante e resistência à compressão. Dentre as variáveis dependentes, os autores verificaram que o teor de adições mineral apresentou maior significância, seguido da relação água/aglomerante e resistência à compressão, o que confirma o comportamento benéfico que a quantidade de adições minerais promove nas propriedades do concreto.

Os materiais cimentícios suplementares (MCS) podem ser utilizados de várias formas e com a combinação de vários teores. Nessa seção será realizado uma revisão de estudos que abordam a combinação do MK e da NS em misturas ternárias, de modo a evidenciar a sinergia desses materiais já verificada na literatura.

O estudo de Venkata *et al.* (2023) investigou o desempenho do concreto de alta resistência contendo 1% de nano-SiO₂ afetado pela adição de subprodutos industriais e agrícolas. Na idade de 28 dias, o estudo avaliou as propriedades de resistência, microestruturais e de sustentabilidade. Os autores verificaram que o metacaulim (MK) e nano-SiO₂ (NS) trabalharam juntos para obter melhor desempenho. Assim, em comparação com outras misturas de concreto misturadas com metacaulim (MK) examinadas neste estudo, uma mistura de concreto contendo 15% de metacaulim e 1% de nano-SiO₂ demonstrou melhor resistência à compressão, como verificado na Figura 5, e resistência à tração na flexão (Figura 6). Os autores atribuem esse comportamento ao consumo de hidróxido de cálcio que causa a formação de gel de hidrato de silicato de cálcio (C-S-H) secundário, o que aumenta a resistência do concreto. Além disso, os autores evidenciam que as nanopartículas operam como filers e densificam a microestrutura do concreto.

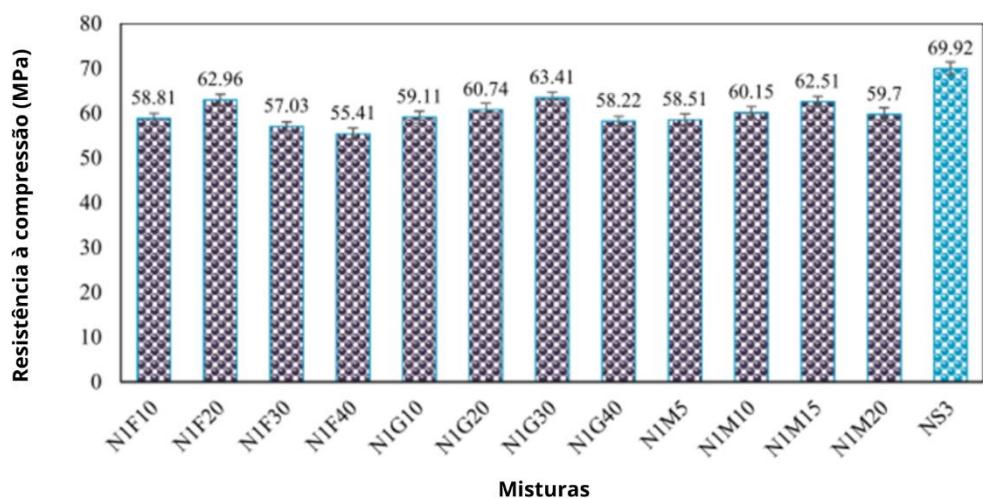


Figura 5- Efeitos de produtos industriais e 1% de nanossílica na resistência à compressão do concreto (VENKATA *et al.*, 2023)

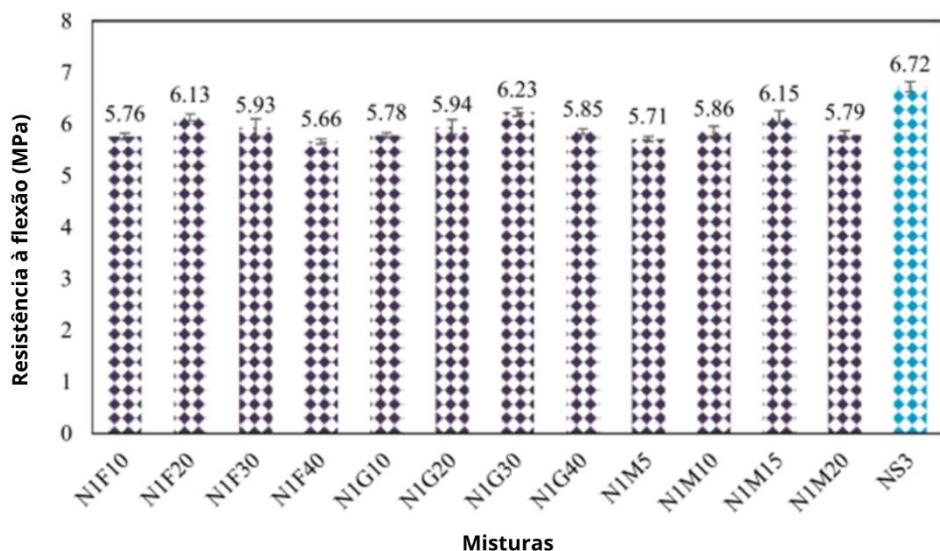


Figura 6 - Efeitos de produtos industriais e 1% de nanossílica na resistência à flexão do concreto (VENKATA *et al.*, 2023)

Abhilash *et al.* (2024) examinaram o efeito da substituição de cimento por metacaulim (MK) e nano-sílica (NS) em argamassas de cimento misturadas binárias e ternárias, com níveis de substituição de 10, 15 e 20% para metacaulim (MK) e 1,5, 3 e 4,5% para nano-sílica (NS), na resistência à compressão. Os autores observaram que as misturas de argamassa ternárias contendo 10% de metacaulim (MK) e 1,5%, 3% e 4,5% de nano-sílica (NS) atingiram a maior resistência, atingindo 47,1 MPa, 50,3 MPa e 51,2 MPa em 28 dias e 48,5 MPa, 51,4 MPa e 51,8 MPa em 56 dias, respectivamente (Figura 7).

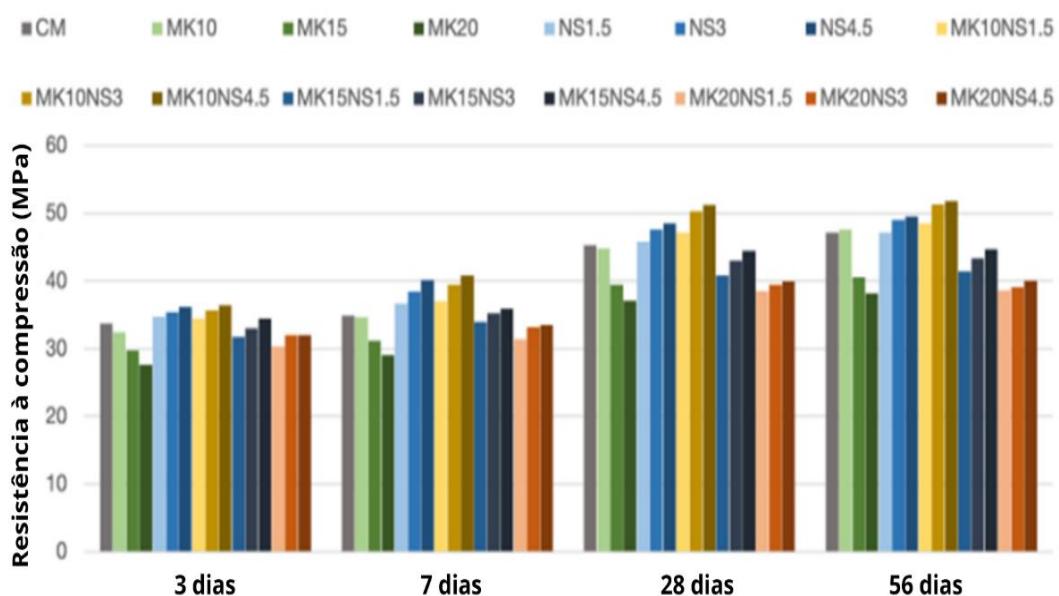


Figura 7 - Resistência à compressão da mistura de resistência (CM), binária e ternária com MK e NS (ABHILASH *et al.*, 2024)

Os autores afirmam que os resultados são justificados pela reação pozolânica do MK e da NS, criando um gel de C-S-H secundário que contribui para a resistência adicional na argamassa binária misturada com MK. Assim, uma representação esquemática do C-S-H formado pela hidratação do cimento e do C-S-H formado pela reação pozolânica (C-S-H secundário) das partículas de MK e NS com CH é mostrada na Figura 8.

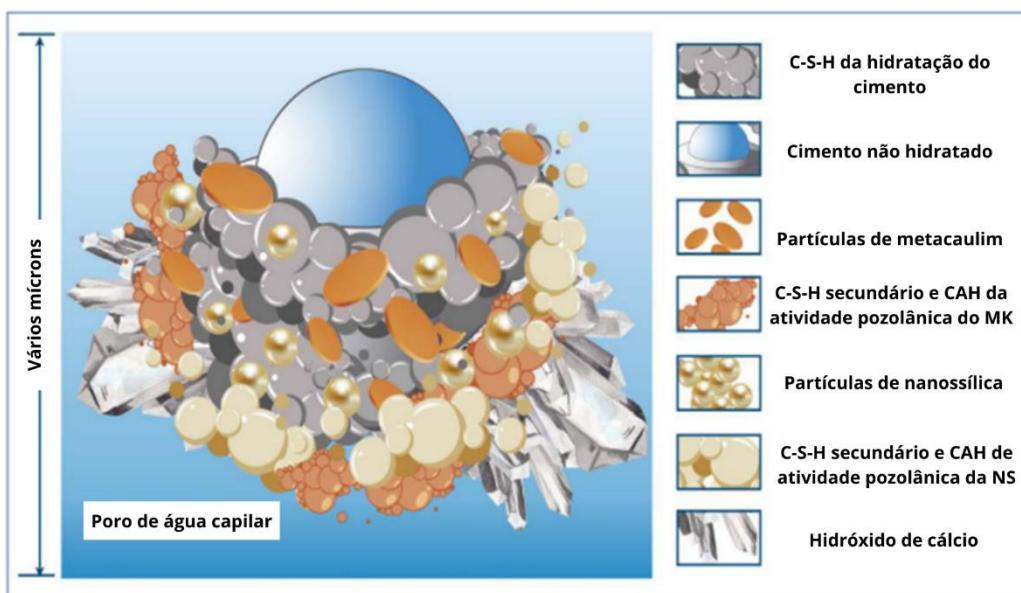


Figura 8 - Representação esquemática da hidratação do cimento e a atividade pozolânica do MK e das partículas de nanossílica (ABHILASH *et al.*, 2024).

Manigandan e Ponmalar (2022) realizaram uma nova pesquisa fundamental, avaliando o cimento Portland incorporando matriz de metacaulim (MK) e nanossílica em pó (NS), com areia manufaturada (Msand). Os autores verificaram que a NS contribui com o aumento da resistência do concreto e observaram que a misturas ternárias MK10NS0,5, MK10NS1 e MK10NS1,5 apresentaram resistência à compressão em 28 dias de 55,93, 56,27 e 55,58 MPa (Figura 9), respectivamente. Além disso, observaram que o poro capilar meso e o poro capilar micro são presos por minerais de MK e NS. Eles complementam que a resistência inicial da matriz NS foi maior devido à sua maior reatividade pozolânica, favorecendo um maior refinamento dos poros responsáveis pela resistência. Por fim, verificou-se que em idades avançadas (91 e 365 dias) a mistura MK10NS1 mostrou um valor de resistência de 58,33 e 58,7 MPa, respectivamente, o que mostra a sinergia desses dois materiais e a ótima opção de combinação entre eles em misturas ternárias.

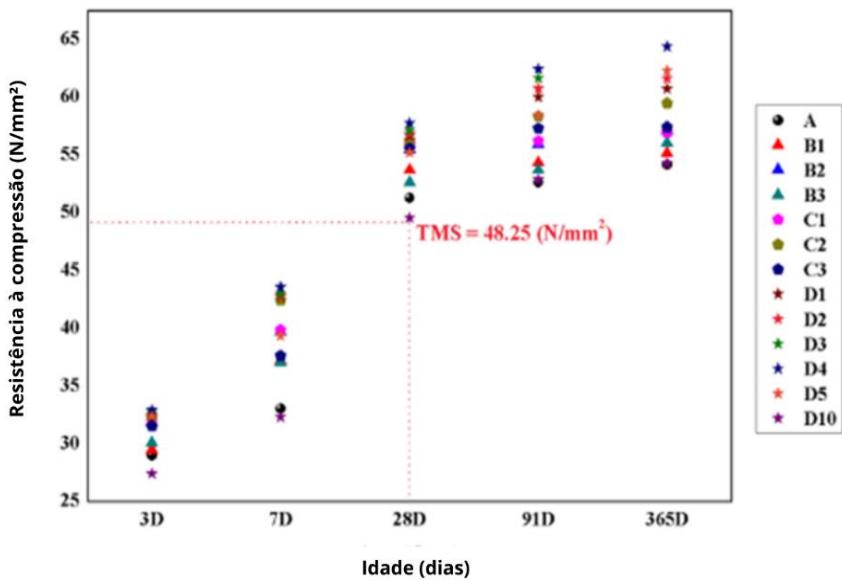


Figura 9 - Resistência à compressão (MANIGANDAN E PONMALAR, 2022).

Gadag *et al.* (2022) avaliaram como a substituição parcial de cimento por metacaulim (MK) e nanossílica (NS) afeta o desempenho de concretos quando expostos a diferentes ácidos. Os autores verificaram uma queda percentual na resistência à compressão de misturas com substituição de MK superior a 10% de substituição, dessa forma, considerado pelos autores como o teor de MK ideal. Dessa forma, ao analisaram a durabilidade de concretos com MK e NS sob ataque de ácidos, os autores observaram que quando o cimento em misturas de HPC é substituído por 10% de MK e 3% de NS, a perda de resistência à compressão devido ao ataque ácido é mínima. Por fim, após 90 dias de imersão em ácido H_2SO_4 , as misturas de HPC à base de MK e NS perderam 6,68, 11,85 e 16,54% de suas resistências à compressão em 30, 60 e 90 dias, respectivamente, enquanto o concreto convencional perdeu 9,18, 16,07 e 22,81%, o que demonstra a capacidade superior do HPC de suportar ataque ácido.

Kumar *et al.* (2024) verificaram a estabilidade térmica das formulações de argamassa de referência, binária e ternária de MK e NS submetendo-as a temperaturas elevadas entre 200 e 650°C (Figura 10). Os autores verificaram que em temperatura normal, as misturas ternárias MK15 contendo 1,5, 3 e 4,5% NS exibiram resistência à compressão de 41,4, 43,3 e 44,7 MPa, respectivamente. A 200°C, suas resistências aumentaram para 52,4, 53,1 e 50,1 MPa, respectivamente. As argamassas ternárias com MK20 e 1,5, 3 e 4,5% NS tiveram resistência de 38,6, 39,1 e 40 MPa, respectivamente, em temperaturas normais. Conforme a temperatura aumentou para 200°C, sua resistência aumentou para 45,4, 47,1 e 49,3 MPa, respectivamente. Isso sugere que a adição de argamassas ternárias com MK

e NS pode potencialmente melhorar a resistência da argamassa em temperaturas de até 200°C.

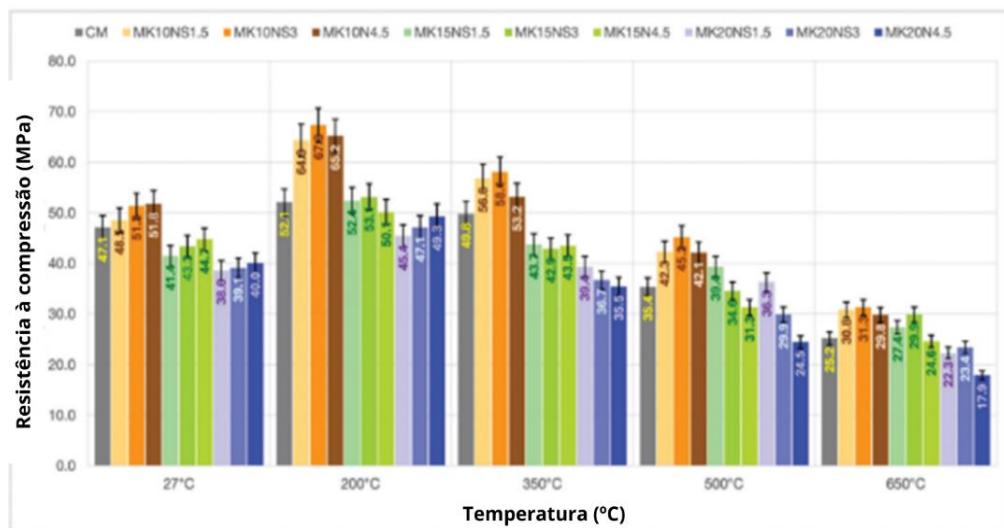


Figura 10 - Resistência à compressão vs. Temperatura de ensaio (KUMAR et al., 2024)

Raheem *et al.* (2024) investigaram as propriedades mecânicas e a absorção de água da argamassa de cimento misturado com metacaulim (MK) e nanossílica (NS). Assim, a partir dos resultados da Figura 11, os autores destacaram que a incorporação de nanossílica à argamassa de cimento misturado MK foi observada inicialmente aumentando a resistência à compressão, e diminuindo com a adição subsequente de NS, com 1% de NS foi verificada como sendo dada a resistência à compressão máxima. Por fim, os autores observaram que o gráfico revelou ainda uma redução na absorção de água conforme a porcentagem de NS aumentou (Figura 12), o que pode ser atribuído à redução nos poros da argamassa endurecida, o que é uma indicação da tendência de refinamento dos poros exibida pela NS.

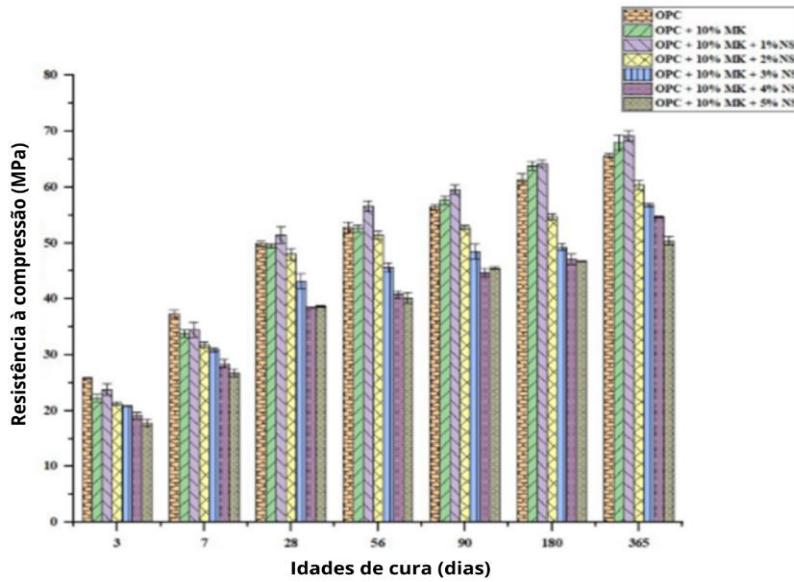


Figura 11 - Resistência à compressão de amostras A com nanossílica incorporada (RAHEEM *et al.*, 2024)

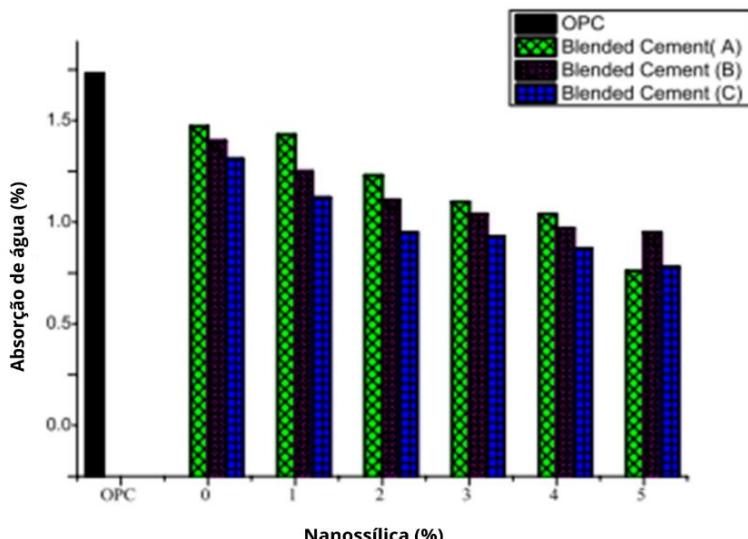


Figura 12 - Absorção de água de argamassas com nanossílica aos 28 dias (RAHEEM *et al.*, 2024).

Sousa (2019) avaliou a resistência mecânica e microestrutura de pastas de cimento ternárias com MK e NS. Os resultados expressos em forma de Índice de Desempenho são mostrados na Figura 13. O autor verificou que em 1 e 3 dias, as misturas binárias contendo NS (2,5NS) foram as que obtiveram os maiores resultados de resistência à compressão. Ele destaca que aos 7 dias as pastas binárias de NS mantiveram valores superiores à referência, com resistências 26% e 39% maiores que a referência (REF), para pastas com 1% de NS (1NS) e 2,5% (2,5NS), respectivamente. Os resultados das misturas ternárias mostram que com 1 dia de hidratação, a pasta com 14% de MK e 1% de NS (14MK1NS) teve desempenho de 96,1% em relação à referência. Já a pasta com 12,5% de MK e 2,5%

de NS (12,5MK2,5NS) teve desempenho 20% superior à referência e 50% superior ao da pasta com 15% de MK (15MK). O autor cita que aos 28 dias, a diferença entre as pastas de 14MK1NS e 15MK foi de 10% e entre as pastas 12,5MK2,5NS e 15MK foi de 30%, indicando assim que existe um efeito sinérgico entre a NS e o MK como proposto por Andrade *et al.* (2018)

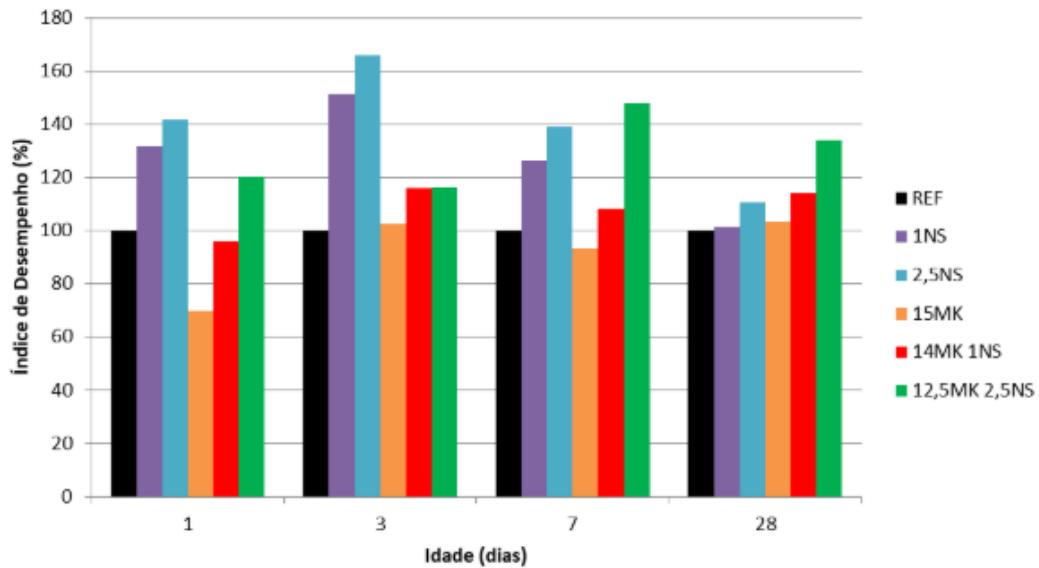
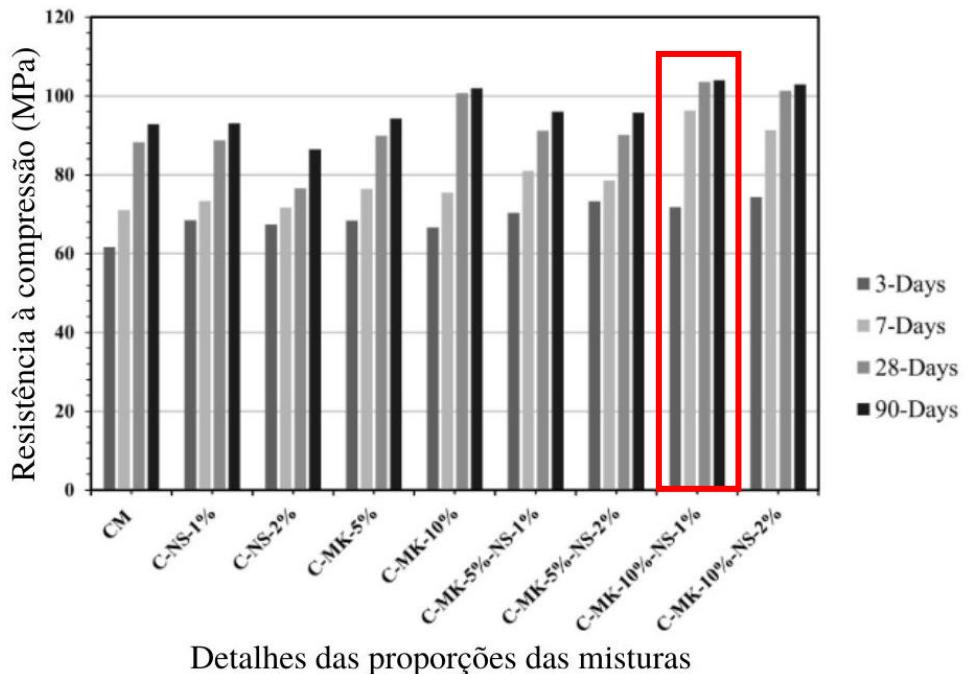


Figura 13 - Índice de desempenho das pastas aos 1,3,7 e 28 dias (SOUSA, 2019).

Ao realizar um estudo com concreto de agregado leve estrutural, Mena *et al.* (2020) comentam que este concreto requer uma matriz cimentícia de alta resistência para neutralizar a baixa resistência dos agregados leves. Com isso, os autores combinaram MCS (sílica ativa, MK e cinza volantes) e NS, realizando também empacotamentos otimizados de forma a obter simultaneamente alta resistência e baixa emissão de CO₂. Dentre as misturas ternárias, os autores verificaram que as misturas combinando MK com NS e MK com sílica ativa promoveram os melhores resultados de resistência à compressão nas idades de 1,7 e 28 dias. Dentre as demais misturas com relação água/cimento baixa, a apresentou os maiores resultados de resistência à compressão com 1, 7 e 28 dias, evidenciando uma boa interação entre estes dois componentes.

Shafiq *et al.* (2019) discutem em seu trabalho os efeitos do MK modificado com NS como substituição parcial ao cimento, avaliando as propriedades mecânicas e as características de durabilidade do concreto. Os efeitos de diferentes combinações do teor NS e MK na resistência à compressão determinada aos 3, 7, 28 e 90 dias de idade são apresentados na Figura 14. Uma combinação de 1% de NS e 10% de MK (C-MK-10%-NS-1%) mostrou a maior resistência à compressão em todas as idades, em comparação com todas as outras

misturas de concreto. Essa combinação exibiu 103,60 MPa e 104,02 MPa de resistência à compressão aos 28 dias e 90 dias, respectivamente, 15,2% e 11,9% superior à mistura de controle relevante.



Detalhes das proporções das misturas

Figura 14 - Efeito das várias combinações de metacaulim e nanossílica na resistência à compressão do concreto (SHAFIQ *et al.* 2019)

Andrade *et al.* (2019) realizaram uma caracterização do C-S-H em pastas de cimento ternárias incorporando NS com MCS altamente reativos (sílica ativa e MK). A partir das análises dos resultados, os autores destacam que em todas as idades as pastas produzidas com NS (3NS, 10SF-3NS e 10MK-3NS) apresentaram uma resistência à compressão aumentada em comparação com a pasta de referência, como mostrado na Figura 15. As maiores resistências à compressão aos 7, 28 e 91 dias de idade foram atingidas pelas pastas 10SF-3NS (84,3 MPa), 10MK-3NS (103,8 MPa) e 10SF-3NS (104,8 MPa), respectivamente. Após 91 dias de hidratação, as pastas 10SF-3NS e 10MK-3NS apresentaram um ganho de cerca de 30% na resistência compressiva em relação à referência.

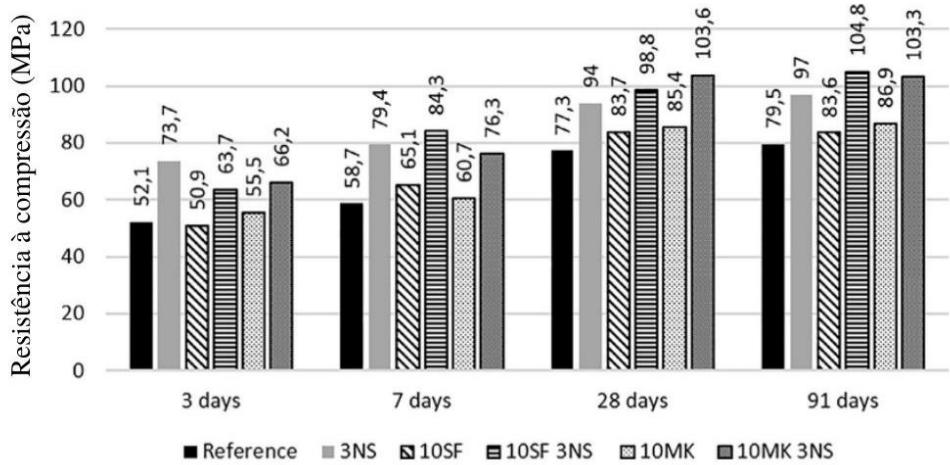


Figura 15 - Resistência à compressão (MPa) das patas aos 3,7, 28 e 91 dias de hidratação (ANDRADE *et al.*, 2019).

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

Tabela 1- Resistência à compressão (fc), índice de desempenho, e valores dos grupos de resistência à compressão das pastas por comparação múltipla a partir do teste Duncan aos 2 e 28 dias de hidratação (REGÔ *et al.*, 2019).

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

Adicionalmente, o trabalho de Jamsheer *et al.* (2018) investigou o efeito sinérgico da NS (até 2% em massa) e MK (até 9,75% em massa) na porosidade e microestrutura em pastas de cimento Portland após 28 dias de tempo de cura. Com adição de NS, os autores observaram a formação de porosidade ultrafina da matriz cimentícia e que a inclusão de MK junto com NS facilitou a formação de uma estrutura cristalina à base de alumínio-silicato de cálcio hidratado (C-A-S-H), com maior comprimento médio de cadeia (MCL) de C-A-S-H, como visto na Figura 16.

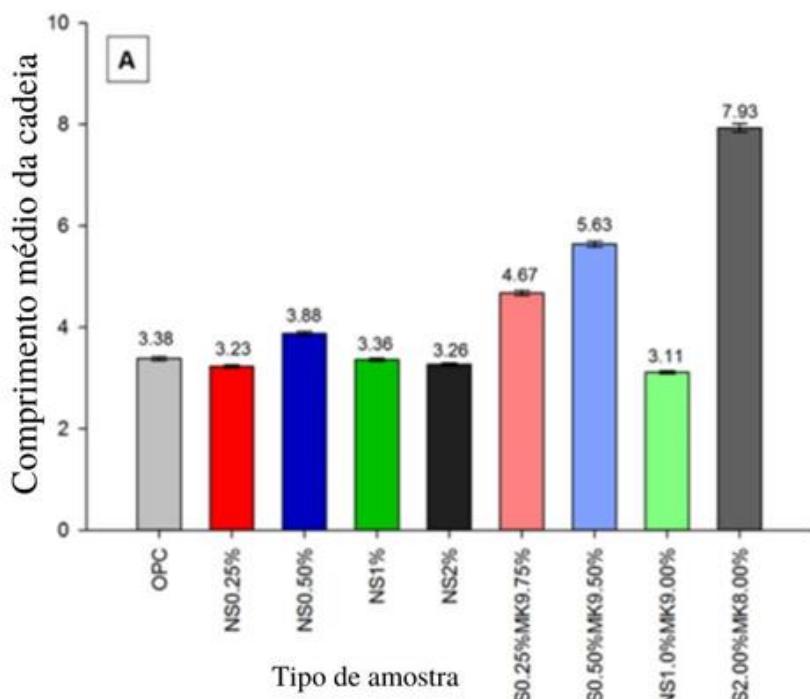


Figura 16 - Comprimento médio da cadeia (MCL) para todas as amostras (JAMSHEER *et al.*, 2018)

O estudo de Andrade *et al.* (2018) concentrou-se na caracterização das propriedades químicas e mecânicas de pastas ternárias de cimento com a adição de até 18% de MK e NS coloidal. A adição de 3% de NS com MK, tanto com 10% quanto 15% de MK, produziu uma redução significativa nos valores de consumo de hidróxido de cálcio (L.CH) em todas as idades, em relação aos cimentos de referência e misturas binárias. Os autores explicam que esse comportamento está relacionado aos dois estágios da atividade pozolânica nessas pastas: a NS que reage principalmente até 3 dias de hidratação devido à sua alta área superficial e a atividade pozolânica do MK que predomina a partir de 7 dias. Já Rêgo *et al.* (2019), em seu estudo avaliaram o efeito da substituição parcial de MCS altamente reativos por NS em pastas de cimento. Os autores destacam que ocorreu

uma melhor sinergia nas pastas de MK com NS, devido ao uso da NS promover a incorporação de alumínio na estrutura de C-S-H. No caso da pasta 9% de MK– 1% de NS (9MK 1NS), além de aumentar a hidratação do cimento, o MK contribuiu com mais fases de aluminato para o sistema, gerando picos mais altos nas fases de aluminato hidratado.

2.5 Porosidade

Um aspecto fundamental para a caracterização da estrutura porosa é a definição das nomenclaturas e as classificações dos tamanhos e faixas dos poros. Com isso, menciona-se que materiais porosos com a mesma porosidade aparente, mas com poros de diferentes tamanhos e geometrias, reagem de maneira diferente nas mesmas condições (LI *et al.*, 2018). Dessa forma, se faz fundamental realizar a classificação dos poros baseado na estrutura, tamanho e acessibilidade ao entorno e caracterizar a estrutura porosa (geometria interna, tamanho, conectividade etc.) do material para melhor entender um determinado fenômeno físico.

Adicionalmente, apesar da dificuldade para estimar, o tamanho do poro é uma característica de grande importância em aplicações práticas de materiais porosos. Isso porque, a dificuldade na determinação do tamanho dos poros é oriunda da ocorrência de poros com diferentes formas geométricas (cilíndrica, em forma de fenda etc.). Com isso, geralmente, adotam-se modelos simplificados para determinar o tamanho dos poros do sólido (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

Dessa forma, para Scrivener *et al.* (2016), três categorias principais de poros são frequentemente citadas. A primeira categoria são os vazios de ar, que são os maiores poros em uma matriz de cimento com tamanhos na faixa de micrômetros (um) a milímetros (mm) e resultam de posicionamento imperfeito. A segunda categoria são os poros capilares, na qual existe um consenso comum para a capilaridade ser os espaços restantes que não são ocupados por produtos de hidratação ou grãos de cimento que não reagiram, sendo reduzidos com hidratação à medida que o cimento reage progressivamente com a água capilar para formar hidrata. Assim, o tamanho dos poros capilares diminui inicialmente de micrômetros a alguns nanômetros em amostras bem hidratadas (MULLER *et al.*, 2013). A terceira categoria de poros é geralmente denominada como poros de gel, que é a porosidade intrínseca do hidrato C-S-H (ou gel C-S-H) e são considerados por muitos autores como parte dele. Poros de gel é um termo genérico definindo todos os poros dentro do C-S-H. São poros de tamanho nanométrico. Parte

dessas categorias podem ser visualizadas na avaliação realizada por Metha e Monteiro (2006) na Figura 17.

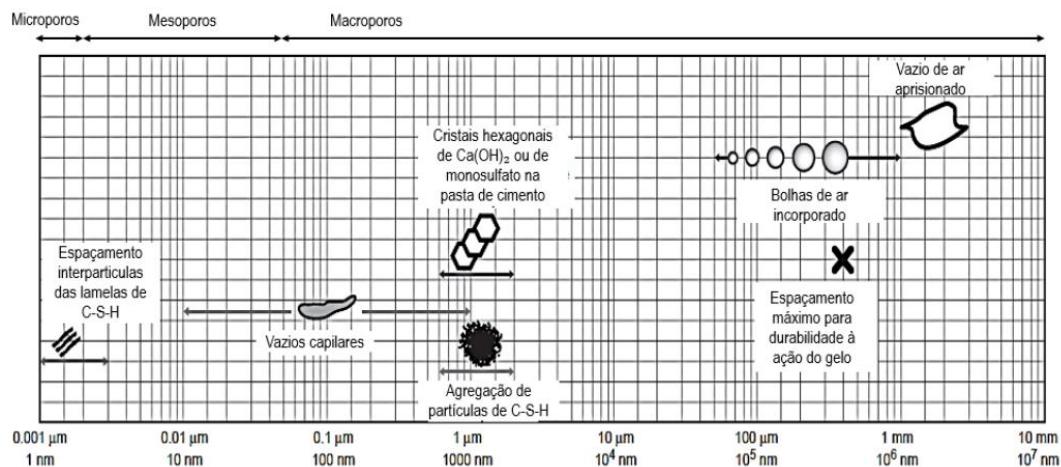


Figura 17- Faixa dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada (Adaptado de MEHTA E MONTEIRO, 2006).

Zhang *et al.* (2024) mencionam que as características dos poros dos materiais cimentícios podem ser categorizadas em quatro grupos: poros de ar maiores que 1000 nm, poros capilares grandes de 50–1000 nm, poros capilares pequenos na faixa de 10–50 nm e poros de gel menores que 10 nm. Além disso, as bibliografias existentes divergem quanto à nomenclatura e às classificações dos diferentes tamanhos de poros. Na maior parte dos trabalhos publicados na área, a classificação dos poros utilizada é a sugerida pela *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) (Tabela 2). A IUPAC classifica os poros de tamanho inferior a 2 nm em microporos, os poros de tamanho entre 2 nm e 50 nm em mesoporos e os poros com tamanhos superiores a 50 nm em macroporos, sendo essa classificação baseada nos diferentes mecanismos que ocorrem nos poros durante a adsorção de gás nitrogênio (TOMMES *et al.*, 2015; ROUQUEROLT *et al.*, 1994).

Tabela 2- Classificação de tamanhos de poros segundo IUPAC.

Tipos de poros	Tamanho dos poros (nm)
Macroporos	$d > 50$
Mesoporos	$50 > d > 2,0$
Microporos	$2,0 > d$

À vista disso, menciona-se que o poro com tamanho de 50 nm está associado à uma pressão relativa de 0,96 para o gás nitrogênio. Acima deste valor, a variação da pressão

relativa é praticamente desprezível e torna-se muito difícil a interpretação da curva de adsorção, além da aplicação da teoria de capilaridade não ser comprovada para estes diâmetros. Por isso, os poros com diâmetro superior a 50 nm são classificados como macroporos, correspondentes aos tamanhos de poros em que a adsorção é negligenciável e os processos de transporte de água predominam. Ademais, o poro com tamanho de 2 nm está associado a uma pressão relativa de 0,39 para o gás nitrogênio. Abaixo deste valor verifica-se que a camada de gás nitrogênio adsorvida fica instável devido à tensão superficial do material, impossibilitando a aplicação da equação de Kelvin (Equação 1), ou seja, os mesoporos correspondem aos limites superior e inferior da equação de condensação capilar de Kelvin e a faixa de poros em que a condensação capilar está ocorrendo. Complementarmente, é importante mencionar que os microporos correspondem aos poros que tem tamanhos próximos das moléculas que são adsorvidas e que nesses poros, a adsorção do gás nitrogênio ocorre a uma taxa contínua (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

$$\ln \frac{p}{p_{sat}} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \quad (1)$$

Em que p é a pressão de equilíbrio, p_{sat} é a pressão de saturação do gás, V_m é o volume molar do líquido, γ é a tensão superficial na interface, r é o raio do poro, R é a constante universal dos gases e T a temperatura.

Por fim, também é possível classificar os poros de acordo com a sua acessibilidade. Os poros fechados são poros que não se comunicam entre si e nem com o meio externo, estando isoladas no interior do material. Embora o poro fechado não esteja associado à adsorção e permeabilidade de moléculas, ele influencia as propriedades mecânicas dos materiais sólidos. Os poros abertos são poros que são interconectados e estão conectados com o meio externo, formando uma rede contínua de vazios, que permite o transporte de fluidos através dos materiais e ainda se relacionam diretamente com a durabilidade do compósito cimentício produzido, conforme ilustrado por (OLLIVIER E TORRENTI, 2014) na Figura 18.

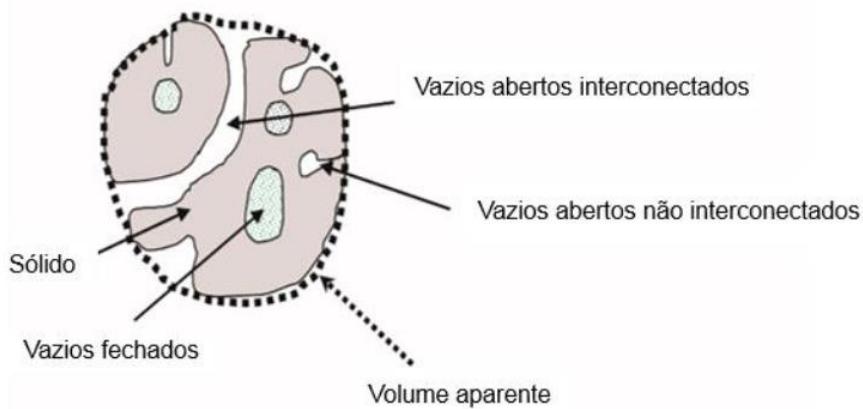


Figura 18 - Descrição esquemática de um material poroso (OLLIVER E TORRENTI, 2014)

2.6 Técnicas para determinação da porosimetria

Os métodos mais comuns estabelecidos na literatura para caracterização da estrutura porosa de matrizes cimentícias são: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Porosimetria por Adsorção de Nitrogênio (BJH), Absorção por capilaridade e Picnometria de Gás Hélio. Já as técnicas de Microtomografia Computadorizada de Raio x (μ CT) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN) são mais complexas e ainda não usuais. Diante disso, menciona-se que essas técnicas possibilitam determinar alguns fatores importantes para determinar e descrever os materiais porosos que são: a porosidade total, a distribuição do tamanho de poros, a superfície específica e porosidade fechada. Para caracterização de porosidade aberta podem ser medida através de todas as técnicas citadas, enquanto a porosidade fechada pode ser avaliada apenas pela técnica de análise de imagens (SCRIVENER *et al.*, 2016).

Aligizaki (2006) apresenta informações sobre a captação de poros para algumas técnicas conhecidas em nível mundial (Figura 19). Entende-se que cada uma delas tem seu espectro poroso e área de atuação, podendo ser utilizada paralelamente para a captação em uma distribuição porosa maior.

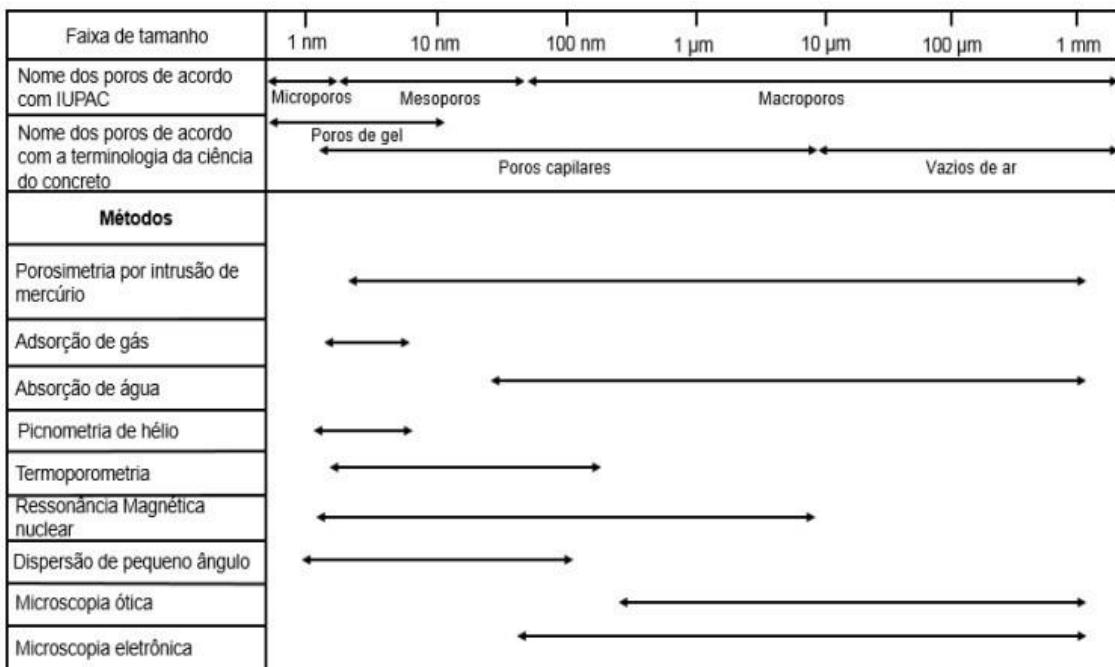


Figura 19 - Métodos usados para a caracterização da porosidade em matrizes cimentícias, incluindo o espectro de poros em que são aplicáveis (ALIGIZAKI, 19958 apud ALIGIZAKI, 2006)

2.6.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Na década de 1940, os pesquisadores Ritter e Drake (1945) desenvolveram um aparelho capaz de determinar a distribuição do tamanho dos poros em sólidos porosos, atualmente chamado de Porosímetro por Intrusão de Mercúrio (PIM), seguindo a proposta de Washburn (1921). O método só foi utilizado para materiais cimentícios na década de 1970 (WINSLOW e DIAMOND, 1969; DIAMOND e DOLCH, 1972. Dessa forma, Washburn (1921) propôs uma metodologia de intrusão de mercúrio para determinar a distribuição de tamanho dos poros de materiais porosos. Diante disso, a técnica de PIM é baseada na propriedade não-molhante do mercúrio (com o ângulo de contato maior que 90°), como é o caso do mercúrio, a tensão superficial se opõe à intrusão do líquido. Assim, torna-se necessário aplicar uma pressão externa para a intrusão do líquido na amostra (SCRIVENER, SNELLINGS e LOTHENBACH, 2016). De acordo com os princípios de Washburn (1921), a intrusão de mercúrio em amostras porosas se dá pela pressão necessária para forçar o mercúrio em um poro capilar de raio r , onde γ é tensão superficial e (θ) o ângulo de contato, de acordo com a equação 2.

$$\frac{-2v \cos \theta}{r} (2)$$

A Figura 20 representa o princípio de intrusão do mercúrio através dos poros de diâmetro D, levando em consideração o ângulo de contato do líquido não-molhante.

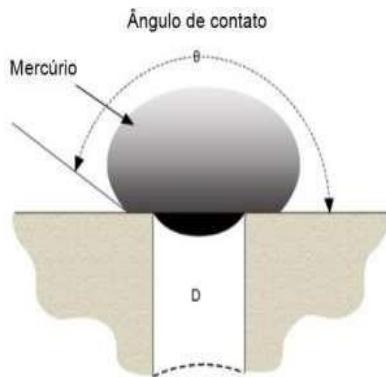


Figura 20 - Ilustração esquemática da intrusão do mercúrio nos poros de sólidos porosos KATEDRA SUROWCÓW ENERGETYCZNYCH. Disponível em: <http://galaxy.agh.edu.pl/~kse/x/en/team/the-porosimetry-laboratory/>

Pela variação de volume e pressão, é possível determinar qual a fração da porosidade é efetivamente devida a cada faixa de tamanho de poro. A diminuição do volume ΔV , acompanhada de um aumento na pressão Δp é devido ao preenchimento dos poros cujos raios efetivos estão entre o limite r e $r - \Delta r$. Como mostrado na equação 3:

$$\Delta r = -2y \cos\theta$$

$$\Delta p = p^2 \quad (3)$$

O valor de θ pode ser determinado a partir de uma fotografia de raios X de um menisco de mercúrio em um capilar composto do material em exame, ou pelo método da gota. Assim, o estudo de porosidade pode ser realizado pela técnica de PIM, considerada a mais versátil para determinação de porosidade de materiais diversos (WEBB e ORR, 1997). Em um único ensaio de 60 minutos é possível determinar a porosidade da amostra, distribuição de tamanho de poro, volume total de poros e de área específica do material. Por essa razão, a PIM é muito importante para análise da estrutura porosa de diversos materiais.

Martins *et al.* (2023) analisaram o efeito da NS funcionalizada com diferentes níveis de grupos amina na formação dos produtos de hidratação. A partir dos resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), os autores verificaram que o uso de amina causou um refinamento de poros semelhantes ou até superior à pasta de referências, aos 28 dias. A partir da análise da Figura 21, os autores destacaram que houve um refinamento

da estrutura porosa das pastas com NS e NS funcionalizada, devido aos deslocamentos do pico para a esquerda no gráfico. De acordo com a literatura, esse refinamento da estrutura porosa é atribuído à atividade pozolânica na NS.

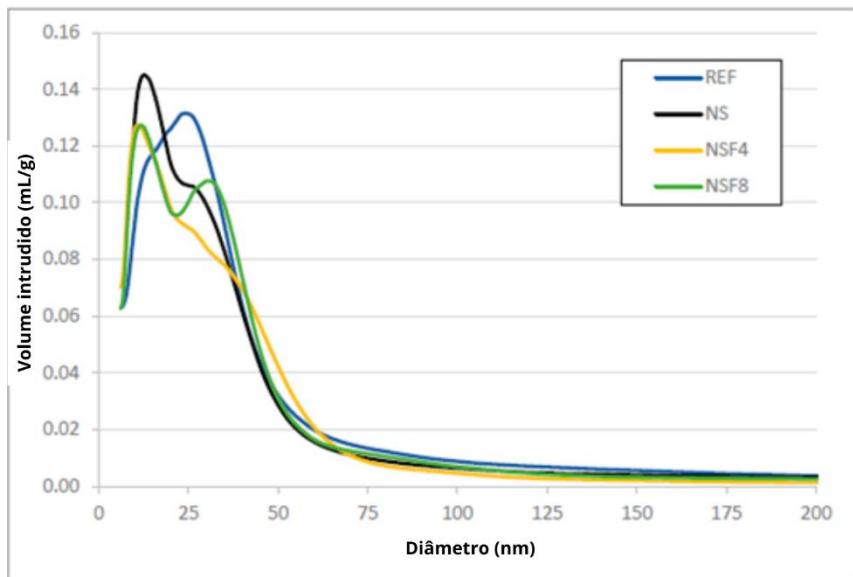


Figura 21- Volume de mercúrio intrudido nas pastas aos 28 dias (MARTINS et al., 2023).

Vasconcellos *et al.* (2023) avaliaram a microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossílica (NS) e nanossílica amino-funcionalizada (NSF). Ao analisarem a estrutura porosa por meio do PIM, aos 28 dias, observaram que a incorporação de NS resultou em uma redução da porosidade total das pastas, em relação à pasta de referência. Além disso, verificaram que todas as pastas resultaram em percentual de poros capilares grandes menores que a pastas referência, bem como redução do diâmetro médio. Os autores justificam que a redução dos poros e da porosidade total, quando incorporados com NS e NSF em materiais cimentícios, é explicada pelo preenchimento dos poros pelo C-S-H adicional formado a partir da reação pozolânica e pelo efeito de nucleação e alta reatividade da NS.

Liu *et al.* (2023) investigaram as propriedades mecânicas e de durabilidade do concreto MS modificado por NS (NSMC) sob cura padrão e cura a vapor, e a resistência à compressão em 1d, 3d, 7d, 28d e 56d foi testada. Dessa forma, verificou-se que os resultados do MIP mostraram que a adição de NS não apenas reduz a porosidade total, mas também otimiza a distribuição do tamanho dos poros (Figura 22). Assim, sob cura padrão, a porosidade da amostra NSMC-0 foi de 15,64%, e a distribuição do tamanho dos poros ficou concentrada principalmente em 20–50 nm e 50–200 nm, com uma alta proporção de poros prejudiciais.

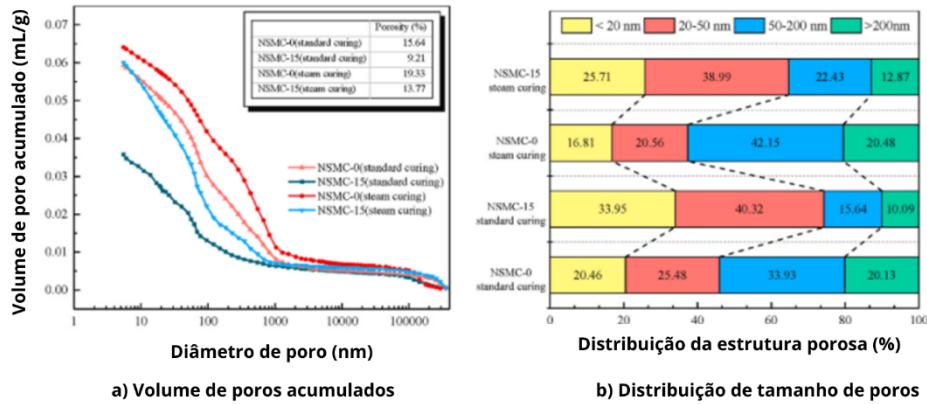


Figura 22- Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) (LIU *et al.*, 2023).

Liu *et al.* (2024) realizou o estudo com objetivo de promover a compreensão da relação entre o desempenho mecânico de concretos de ultra alto desempenho (UHPC) com diferentes teores de MK e o produto de hidratação, microestrutura e propriedades micromecânicas. Assim, os autores verificaram que o aumento da substituição de MK reduziu a porosidade geral e as proporções de poros prejudiciais no concreto. A Figura 23 ilustra a estrutura de poros do UHPC com diferentes quantidades de substituição de MK. A porosidade diminuiu de M0 (mistura com 0% de MK) em 11,8% para M50 (mistura com 50% de MK) em 8,9%, e os poros prejudiciais diminuíram de M0 em 40,51% para M50 em 25,63%. Por fim, os autores comentam que o aumento de MK levou a um aumento de poros inofensivos de 19,12% em M0 para 48,36% em M50, tendo como justificativa a de que o MK contém maior teor de Al, o que leva à formação de géis com maior teor de Al durante o processo de reação, como fase semelhante à hidrotalcita, C-A-S-H.

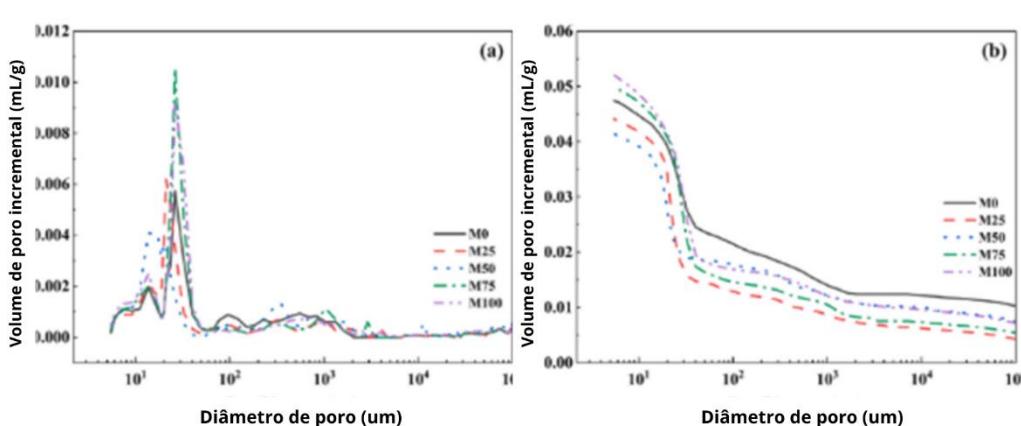


Figura 23- Estrutura de poros das amostras UHPC com diferentes graus de substituição de metacaulim (MK) (LIU *et al.*, 2024).

Xiong et al. (2023) realizaram um estudo com objetivo de investigar o efeito de sílica ativa (SF) e MK na taxa de absorção de água da matriz UHPC com pó de calcário de alto volume sob cura a vapor. Os autores verificaram que a cura a vapor obviamente diminuiu o tamanho de poro e que o efeito de refinamento de poro do grupo LS 30% (L30) não foi significativo (reduzido de 34,46 nm para 26,29 nm), enquanto o grupo misturado com MK 10% (L30M10) teve a redução mais significativa de 27,94 nm para 8,04 nm (Figura 24).

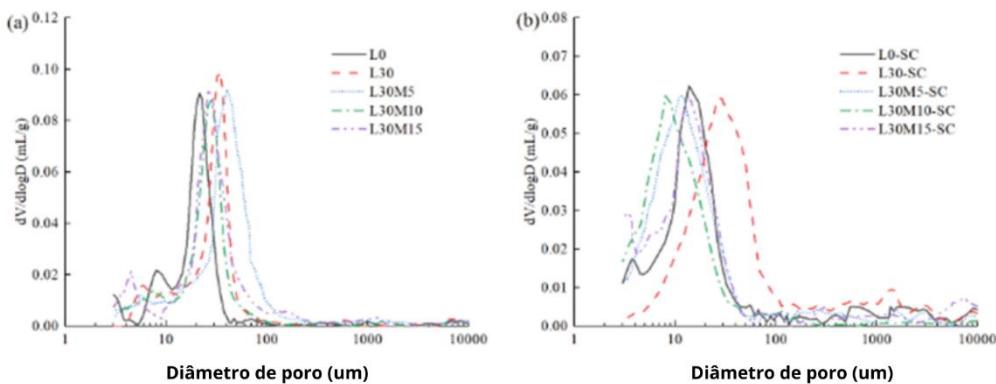


Figura 24- Estrutura de poros de matrizes de UHPC com diferentes níveis de substituição de metacaulim (MK): a) cura padrão b) cura a vapor (XIONG *et al.*, 2023).

Du *et al.* (2023) realizaram um estudo com objetivo de fabricar argamassas leves (LWM) com propriedades físico-mecânicas melhoradas. Assim, para avaliar quantitativamente a porosidade e a distribuição de poros do LWM sob os efeitos de nanoadditivos, um teste MIP foi conduzido em quatro espécimes representativos (Controle, CNT0,05 (0,05% de nanotubo de carbono), CNT0,15NS0,2 (0,15% de nanotubo de carbono e 0,2% de NS) e CNT0,45NS1,0 (0,45% de nanotubo de carbono e 1% de NS)). Os autores destacaram que nas curvas de intrusão cumulativa exibidas na Figura 25, os espécimes Controle, CNT0,05 e CNT0,15NS0,2 compartilharam padrões de mudança semelhantes. Assim, os autores citam um aumento tremendo no volume de intrusão também foi observado para poros com diâmetro menor que 1000 nm, o que demonstra que, na amostra CNT0,45NS1,0, existia um número crescente de grandes vazios, o que atesta os resultados obtidos nos gráficos de morfologia e explica sua alta absorção de água e baixa resistência mecânica.

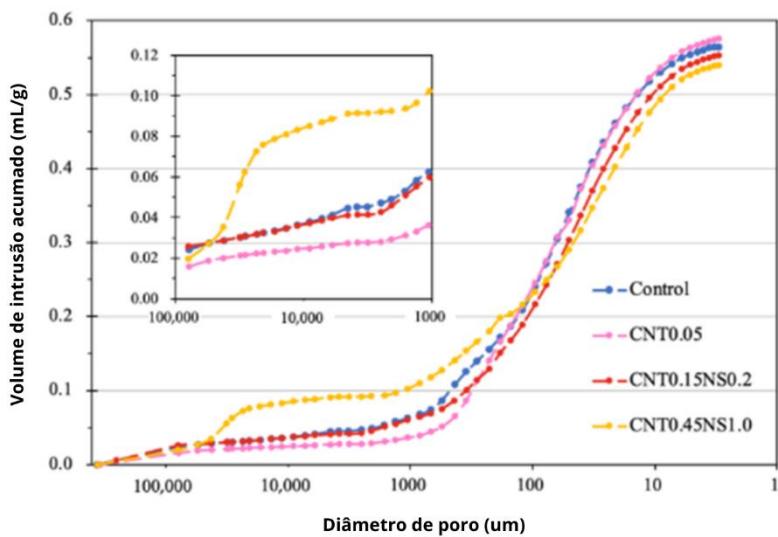


Figura 25 - Volume acumulado de intrusão nas amostras de argamassa leve (DU *et al.*, 2023).

Zhang *et al.* (2024) realizaram um estudo de modo a introduzir a nano-SiO₂ hidrofílica (HNS) para aumentar a resistência mecânica em híbridos MEA-UHPC pela primeira vez, explorando sistematicamente os efeitos da NS e/ou agentes expansivos de MgO (MEA) para avançar nas aplicações de nanomateriais em sistemas UHPC contendo MgO. Os autores verificaram que, conforme mostrado na Figura 26a, os diâmetros críticos dos poros foram de 26,30 nm, 23,42 nm e 17,12 nm para espécimes MN0 (referência), M6 (6% de MEA) e N0,5(0,5% de HNS), respectivamente. Isso implica que a adição de MEA sozinho ou HNS pode refinar o tamanho dos poros da pasta curada, o que pode ser concluído que HNS é mais eficaz no refino da estrutura dos poros e na melhoria da compactação do UHPC.

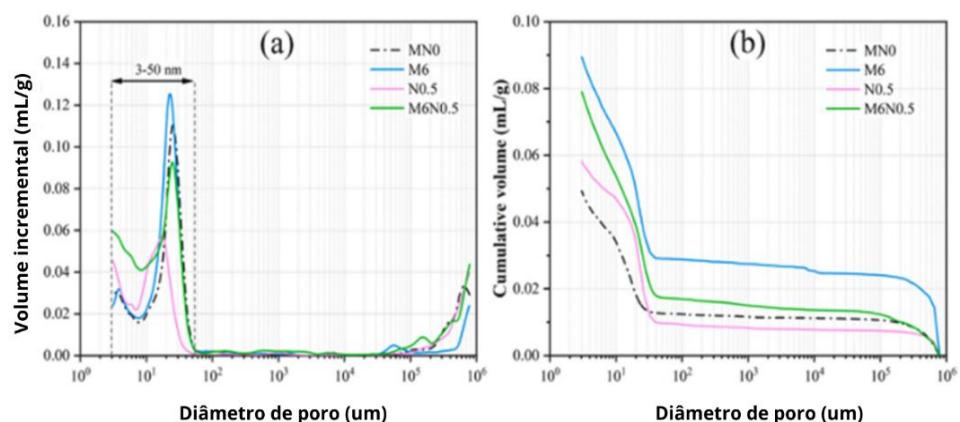


Figura 26- Distribuição de poros de pastas de UHCP contendo MEA e/ou HNS: a) volume incremental e b) volume acumulado (Zhang *et al.*, 2024).

2.6.2 Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH)

Quando um gás entra em contato com um sólido, as moléculas do gás tendem a ficar impregnadas na superfície por um determinado período, seja por força eletrostática ou seja por uma reação química. Este fenômeno é chamado de adsorção. Quando se trabalha com gás nitrogênio, a adsorção geralmente é física devido às forças de van der Waals (ALLEN, 1997).

Ao se correlacionar o volume de gás adsorvido a uma determinada temperatura e a pressão parcial de equilíbrio do gás em um gráfico, obtemos a isoterma de adsorção. A pressão parcial de equilíbrio é a relação entre a pressão medida e a pressão de saturação do gás na temperatura medida. A IUPAC reconhece seis tipos diferentes de isotermas de adsorção, que dependem da natureza do gás adsorvido e do sólido a ser caracterizado. Os tipos de isotermas são mostradas na Figura 27. Isotermas do tipo IV são típicas para materiais mesoporosos, como amostras de cimento. A histerese verificada ocorre devido à condensação dos poros e a um menisco diferente observado na adsorção e dessorção, que também pode ser associado à forma e tortuosidade dos poros. Em altas pressões relativas, é atingido um platô na isoterma, o que indica que todos os poros estão cheios. O intervalo inicial de isotermas do tipo IV (até o ponto B) corresponde à adsorção em monocamada usada para determinar a superfície específica (SING, 1985).

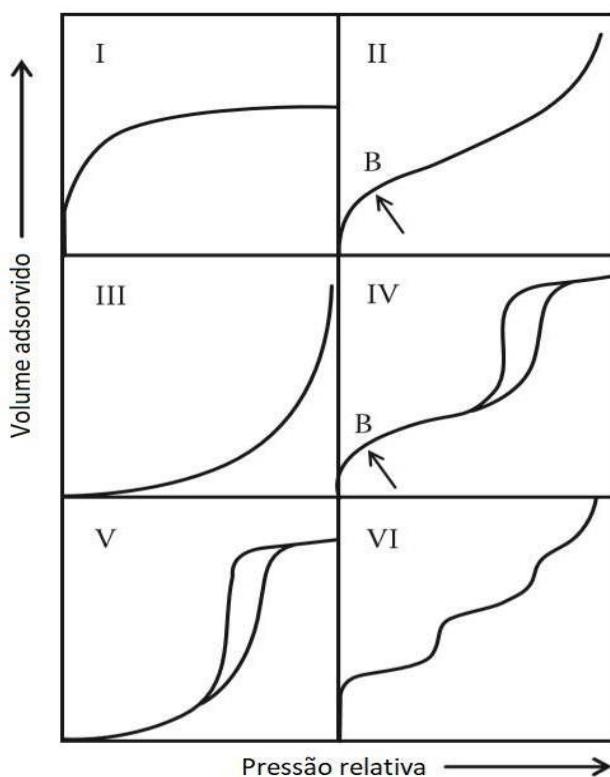


Figura 27 - Diferentes tipos de isotermas (IUPAC).

O estudo das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio podem ser interessantes para estudos de porosimetria pois a condensação do gás adsorvido nos poros ocorre em função do tamanho dos poros, sendo capazes de fornecer uma distribuição dos tamanhos dos poros (SCRIVNER *et al.*, 2016).

Barret, Joyner e Halenda (1951) propuseram um modelo matemático para calcular a distribuição dos tamanhos de poros. Este modelo foi elaborado baseando-se na teoria da adsorção multicamada BET e na equação 4 de Kelvin, que rege a teoria da capilaridade. A distribuição de volumes de poros é dada pelo modelo de Barret-Joyner-Halenda (BJH):

$$\ln P/P_0 = \frac{-2\gamma V_0 \cos\theta}{RT(r_p - t_c)} \quad (4)$$

Em que:

P/P_0 é a pressão parcial de equilíbrio do gás;

γ é a tensão superficial da interface líquido-vapor;

V_0 é o volume molar do líquido;

θ é o ângulo de contato entre líquido e parede do poro (0 para o gás Nitrogênio);

R é a constante dos gases;

T é a temperatura do sistema;

r_p é o raio do poro;

t_c é a espessura da camada adsorvida.

A Figura 28 esquematiza graficamente o volume de nitrogênio adsorvido x a pressão relativa empregada na amostra, encontrando diferentes estágios durante a adsorção (A, B, C, D) / dessorção (E, F) gasosa em um sólido. Observa-se que, inicialmente, apenas moléculas do gás são adsorvidas na parede do material. Posteriormente há a formação da monocamada (A), de multicamadas (B, C) e, por fim, ocorre condensação capilar (D) (LOWELL *et al.*, 2004).

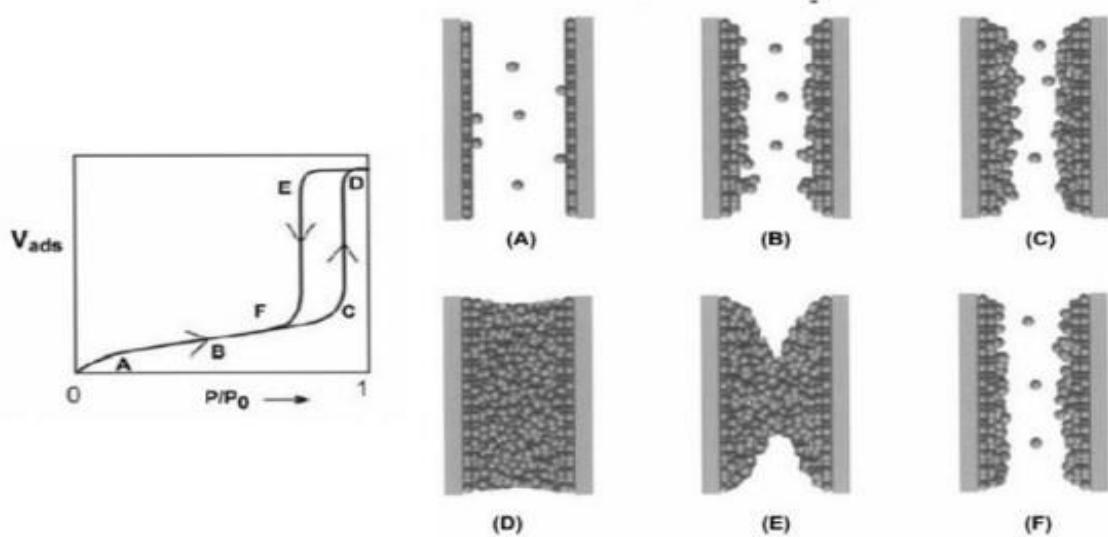


Figura 28 - Representação esquemática de adsorção multcamadas, condensação de poros e histerese em um único poro cilíndrico TOMMES (2009 apud LOWELL *et al.*, 2004)

Nunes *et al.* (2016) realizaram um estudo com o objetivo de determinar as principais características microestruturais e propriedades micromecânicas de pastas de cal e cal-pozolana com adição de partículas de NS. Assim, a distribuição do tamanho dos poros determinada pelo método BJH são apresentados pela figura 29. Assim, a mistura LP (cal-pozolana) mostrou uma ligeira diminuição no volume dos poros entre 0,01 e 0,1 μm com o método BJH. Além disso, considerando que o método BJH é mais preciso para a detecção de poros dentro desta faixa de tamanho, o incremento do volume dos poros detectado pelo MIP também poderia ser atribuído a não homogeneidades nas amostras. Neste caso, a diminuição do volume dos poros em LPnS(cal-pozolana-nanossílica) poderia ser atribuída ao efeito de preenchimento de NS.

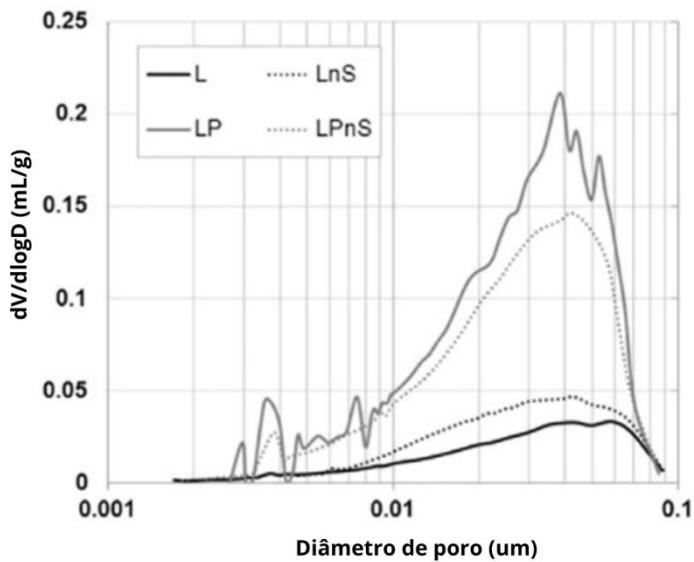


Figura 29 - Comparação da distribuição de poros (método BJH) para as pastas (NUNES *et al.*, 2016).

Xie *et al.* (2020) avaliaram o efeito de nano metacaulim na resistência à compressão de concretos reciclados. Os autores destacaram que, a partir dos resultados de BJH, com o aumento da taxa de substituição do agregado reciclado, o volume total de poros do concreto reciclado aumentou, e a área de superfície específica também aumentou. Ademais, após a adição de nano metacaulim, o volume total de poros e a área de superfície específica diminuíram ambos. Assim, o volume total de poros e a área de superfície específica do concreto de agregado reciclado podem ser reduzidos quando a taxa de substituição de agregados é reduzida.

2.6.3 Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT)

É possível, atualmente, através da simulação computacional, moldar estruturas em diferentes escalas para avaliar seu comportamento e determinar propriedades de materiais que as compõem. A maior dificuldade no processo de simulação computacional está na criação de modelos. Para que sejam obtidos modelos fiéis e realistas dos materiais, com precisão, uma opção é a obtenção de imagens digitais destes materiais (PALMA E SILVA, 2022)

O processo tomográfico não é destrutivo para a matéria e permite descrever o interior de um objeto por meio de imagens 2D ou 3D, utilizando uma série de imagens radiográficas para reconstruir um mapa da absorção de raios X em um objeto (FLANNERY *et al.*, 1987). Com base nessas informações, têm aplicações consideráveis para a visualização e quantificação da porosidade de matriz cimentícias e suas diversas vertentes. Como

mostrado na Figura 30, o método, o processo tomográfico usa uma fonte fixa de raio x, produzindo um feixe de radiação. Do lado oposto há um detector panorâmico para gravar dados dos raios atenuados em vários planos, por meio da amostra girando em torno de seu próprio eixo. A partir de então uma imagem tridimensional é reconstruída (DE ALMEIDA *et al.*, 2024; JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995; LU; LANDIS; KEANE, 2006).

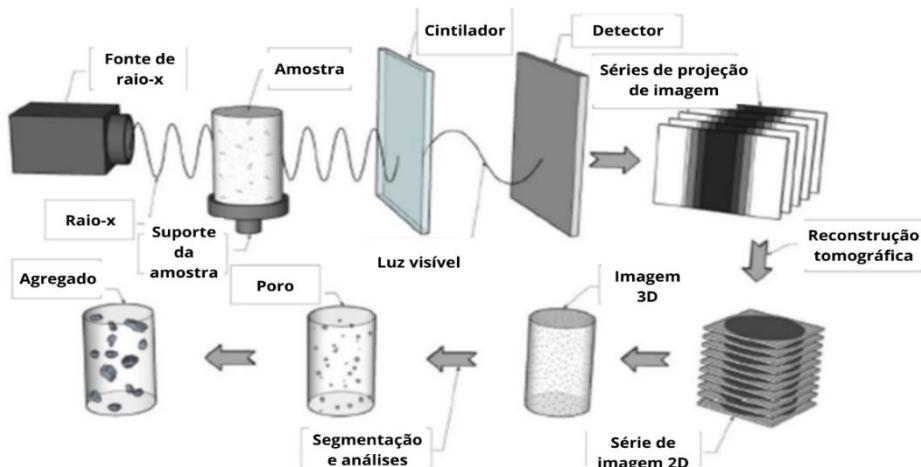


Figura 30- Processo de aquisição dos dados de microtomografia (DE ALMEIDA *et al.* 2024).

A Microtomografia Computadorizada de Raios X pode ser utilizada para a inspeção de pequenas estruturas (BUYNAK; BOSSI, 1995). Dessa forma, requer a geração e detecção de raios X com alta capacidade de resolução (LOPES *et al.*, 1997). A μ CT possui os mesmos princípios da Tomografia de Raios X, a diferenciação das técnicas está basicamente na resolução. Entretanto, as principais desvantagens da μ CT são as limitações na resolução espacial dos voxels. Assim, para que sejam quantizadas a porosidade, permeabilidade e demais propriedades destas amostras, são necessários métodos específicos de processamento. Este processamento inclui a seleção da região de interesse na amostra (ROI), a implementação de filtros para redução de ruídos na imagem, bem como a segmentação (VIANNA *et al.*, 2020). A Figura 31 apresenta um modelo de imagem em 3D da classe de poros, após o tratamento das imagens.

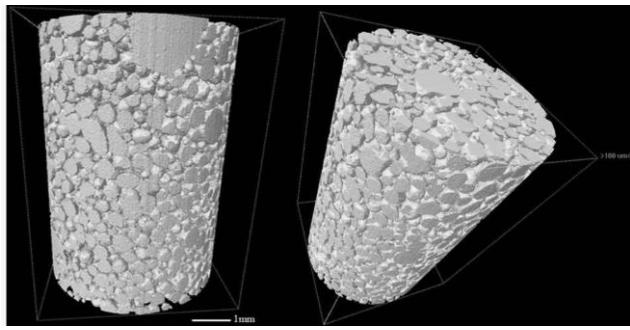


Figura 31 - Modelo 3D da classe poros (Bergmann, 2017).

No estudo realizado por, Hilário (2019) foi possível inferir que os resultados fornecidos inicialmente mostram informações de diâmetro de poros (μm) e volume de poros (μm^3). É possível calcular ainda informações de frequência, isto é, calcular a quantidade de vezes que determinado diâmetro aparece no volume amostral escolhido. A porosidade total pode ser calculada por meio de relações entre o volume amostral e o volume poroso.

Oliveira *et al.* (2023) analisaram em profundidade o desenvolvimento da hidratação de pastas de misturas ternárias com sílica ativa (8%) e NS (3%), com relação água cimento de 0,4 a 0,6, até a idade de 28 dias. A partir do ensaio de microtomografia, os autores verificaram que a pasta com 8% de sílica ativa e 3% de NS, entre 1 e 3 de idade, apresentaram um aumento significativo de porosidade (147%), e após 7 dias, houve uma queda substancial da porosidade até a idade de 28 dias. Os autores mencionam que isso ocorreu devido, principalmente, à elevada finura da NS que, devido à sua altíssima pureza e amorfismo, associados a uma elevada área superficial, são capazes de reagir com os primeiros cristais de CH logo que o cimento é hidratado, tendo o seu efeito praticamente completado após 7 dias de cura. Por fim, os autores citam que, para relação água/cimento de 0,6, foi possível verificar o efeito predominante da redução da porosidade a partir do uso de MCS (Figura 32).

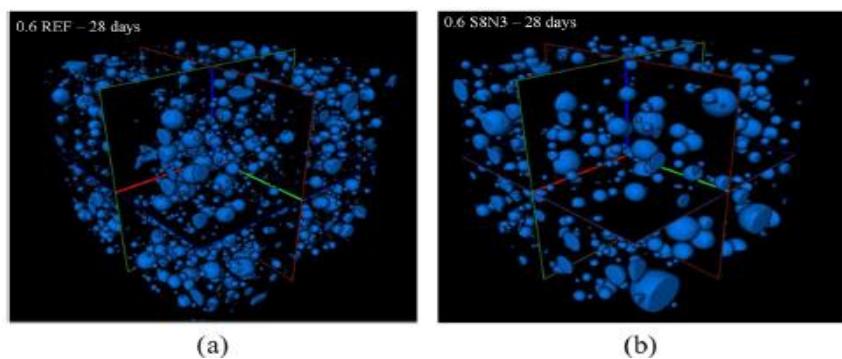


Figura 32 - Imagem 3d da evolução de hidratação de pasta de cimento a partir dos ensaios de microtomografia (a) Mistura referência e (b) mistura com a/c 0,6 e 8% de sílica ativa e 3% de nanossílica (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Borges *et al.* (2023) utilizaram a microtomografia para avaliar a influência da substituição de agregados naturais (NA) por agregados reciclados (RA) em níveis de substituição de 0, 25, 50, 75 e 100% com três diferentes distribuições de tamanho de partícula para avaliar a influência do tamanho de partícula. A análise μ -CT (Figura 33) foi realizada para mapear a estrutura dos poros e calcular a porosidade de pequenas regiões de argamassas. Os autores verificaram que a argamassa G4.8_50 (50% de substituição) apresentou a menor porosidade com 2,74%, e é possível observar poros finos com formato esférico e bem distribuídos ao longo da amostra. A amostra mais porosa foi G2.4W_100 (100% de substituição) com 6,32%, com uma mistura de grandes poros esféricos e finos interconectados.

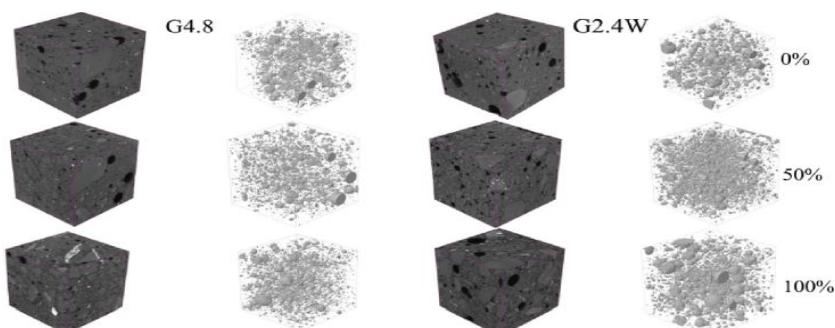


Figura 33- Microtomografia de raios x das argamassas produzidas (BORGES *et al.*, 2023).

Hosseinnezhad *et al.* (2023) avaliaram a porosidade de argamassas produzidos com agregados de concreto reciclados (RCAs). A partir dos resultados de microtomografia, os autores verificaram que o agregado, a argamassa e a porosidade impermeável dos RCAs estavam na faixa de 64–70%, 28–32% e 1–3%, respectivamente. Os autores destacam na Figura 34 a porosidade das amostras de argamassa 1, 2 e 3, com 3,05%, 10,19% e 4,51%, respectivamente, de modo que, embora todas as amostras tenham sido obtidas da mesma partícula RCA-IST, houve uma diferença considerável (até 7%) entre as porosidades dessas amostras devido à estrutura heterogênea do RCA.

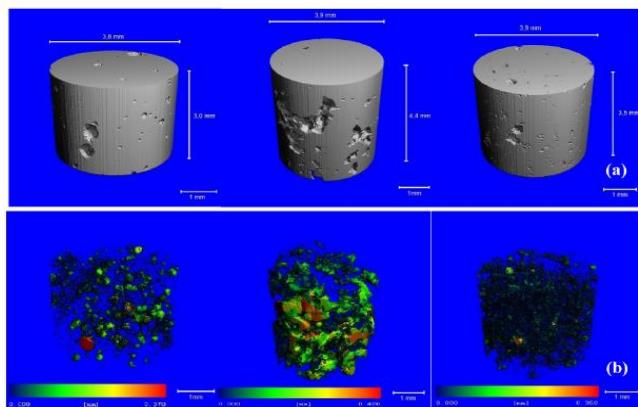


Figura 34- a) imagem 3d e b) estrutura dos poros de amostras de argamassas (HOSSEINNEZHAD et al., 2023).

Moares *et al.* (2024) utilizaram a microtomografia para avaliar o potencial da cinza de folha de bambu (BLA) como substituição parcial do cimento Portland em fibrocimento extrudado. As 13 (a), (b), (c) e (d) mostram as reconstruções 3D geradas para as amostras CPP1-BLA10 e CPP1-BLA10. A Figura 35 ilustra o formato que indica a junção das fibras com poros (estruturas roxas). Assim, as amostras com BLA não só exibiram valores de porosidade mais altos, mas também mostraram poros conectados, que estão localizados próximos ao reforço.

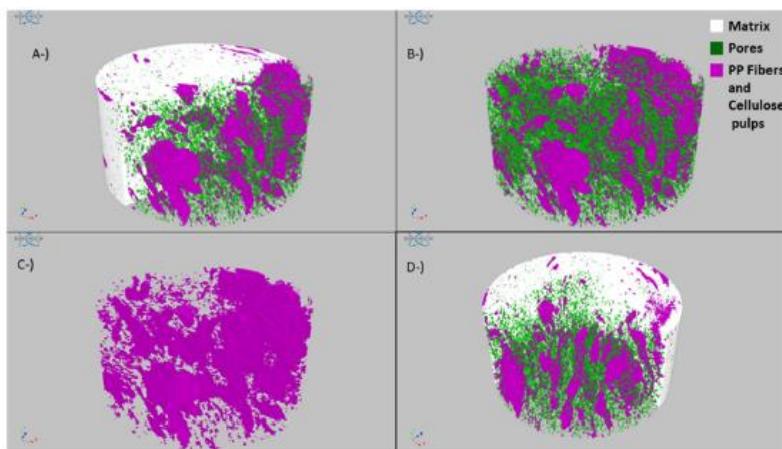


Figura 35 - Microtomografia 3D das amostras, evidenciando a matriz, poros e fibras (MOARES et al., 2024).

Martins *et al.* (2023), a partir do ensaio de tomografia computadorizada (Figura 36), os autores verificaram um aumento na macroporosidade das pastas com 8% de amina funcionalizada na nanossílica, o que pode estar relacionado com a maior incorporação de ar devido a maior quantidade de aditivo superplastificante incorporado nas pastas. Os autores mencionam que a pasta de referência (P-REF) apresentou maior volume médio de poros que as pastas NSF4 e NS, tendo em vista que o efeito pozolânico da NS

provavelmente foi efetivo, em reduzir o volume médio de poros entre aqueles maiores que $0,5\text{mm}^3$ e $0,001\text{ mm}^3$.

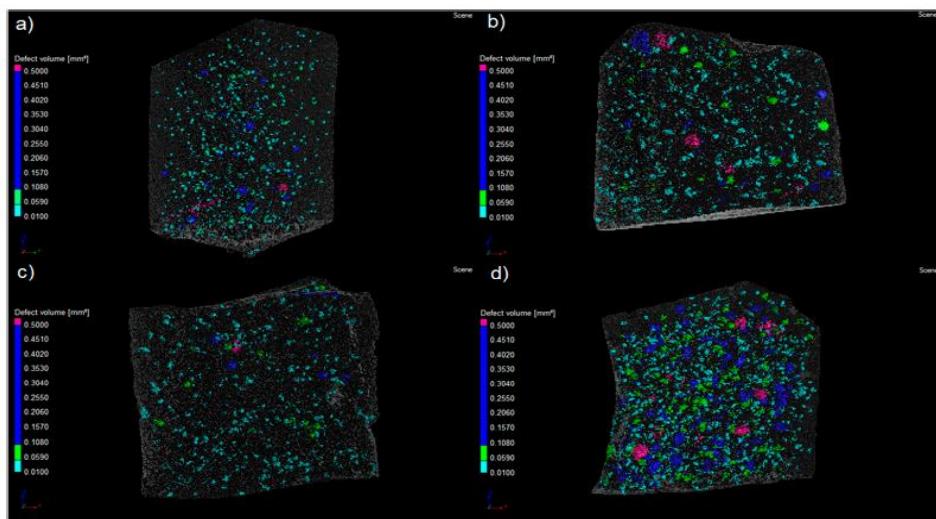


Figura 36 - Distribuição de porosidade de amostras a partir da análise de microtomografia de pastas depois de 28 dias. (a) pasta de referência (b) nanossílica (c) nanossílica funcionalizada 4 (d) nanossílica funcionalizada 8 (MARTINS *et al.*, 2023).

Segundo de Almeida *et al.* (2024) empregaram a técnica de análise μ CT para análise de imagens 3D e PNM e para caracterizar a rede de poros em concreto preparado com diferentes frações de agregados tradicionais e reciclados. Ademais, a Figura 37 mostra a distribuição do volume de poros para as amostras RC (concreto de referência) e SC (concreto sustentável). Os autores destacam que poros muito pequenos dominam a distribuição e que alguns outliers têm volumes maiores acima de $3,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ($\cong 0,9 \text{ mm de raio}$) e entre $1,5 \times 10^{-3}$ e $2,0 \times 10^{-3} \text{ cm}^3$ ($\cong 0,8 \text{ e } 0,7 \text{ mm de raio}$). Ademais, verificou-se que a amostra RC mostra uma faixa de volume estreita para os poros menores, abaixo de $5,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$, enquanto a amostra SC mostra uma distribuição mais ampla. Essa faixa de volume de poros estendida pode ser causada por poros nas interfaces das partículas de agregado reciclado, conforme ilustrado na Figura 38.

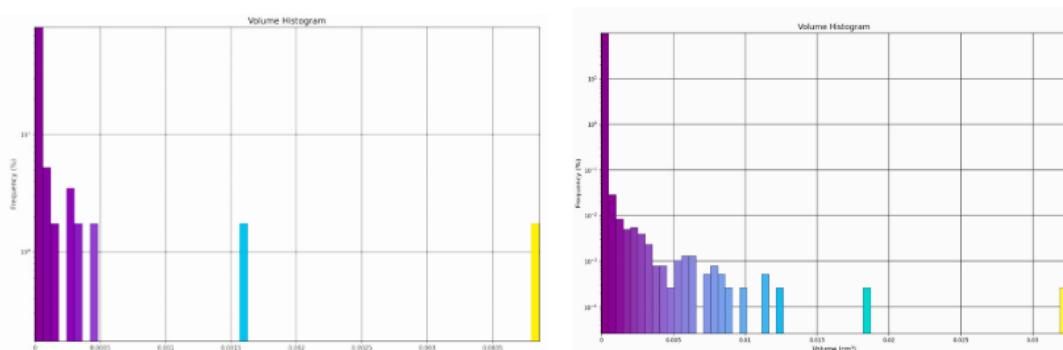


Figura 37 - A distribuição do volume de poros de RC e SC (ALMEIDA *et al.*, 2024).

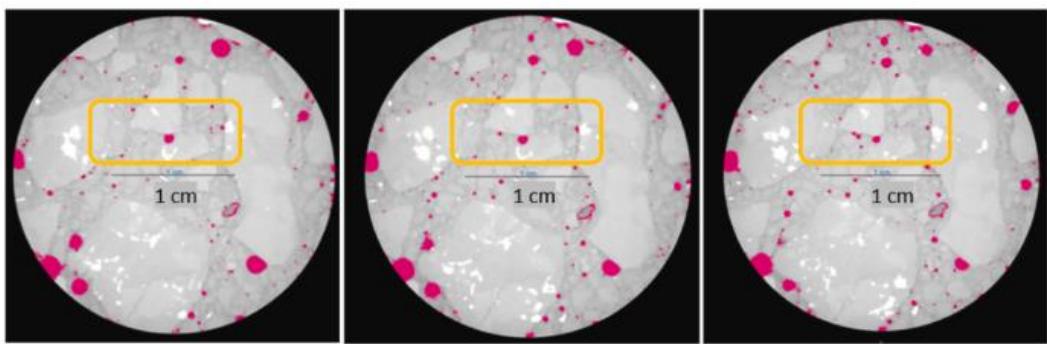


Figura 38 - Formação de poros com agregados e na zona de transição interfacial (ALMEIDA *et al.*, 2024).

Hargis *et al.* (2024) investigaram a transformação polimórfica do cimento de carbonato de cálcio de vaterita para aragonita e/ou calcita com ênfase particular no desenvolvimento da microestrutura e como isso afeta a resistência das pastas endurecidas resultantes. Assim, a microscopia de raios X foi utilizada para observar a transformação precoce do cimento de carbonato de cálcio. A Figura 39 mostra renderizações 3D da matriz de aragonita (CcC-A) em 12 h e 1 dia e matriz de calcita (CcC-C) em 5 dias. Logo, conforme observado nas imagens de fatias de tomografia, a pasta de cimento se torna mais interconectada ao longo do tempo, resultante da interpenetração de agulhas de aragonita que unem o material. Os autores destacam que a análise da estrutura de poros de CcC-A e CcC-C revelou que a porosidade do CcC compactado antes da transformação e das pastas endurecidas são todas aproximadamente iguais ($42 \pm 3\%$), indicando que a maior parte da porosidade é definida pelo volume do líquido na mistura. Os autores destacam que isso é importante porque se a quantidade de líquido na mistura puder ser reduzida, a porosidade das pastas de cimento endurecidas diminuirá, resultando em aumentos na resistência e reduções na permeabilidade. Por fim, os autores mencionam que a redução do líquido na mistura pode ser obtida usando aditivos redutores de água, melhor compactação de partículas (compactação apolínea) ou prensagem das pastas plásticas.

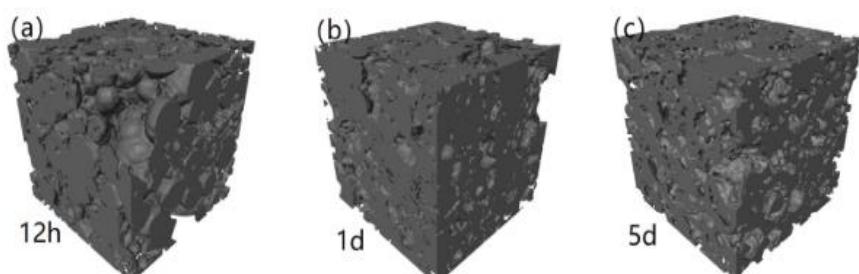


Figura 39 - Renderização das microtomografias 3D da a) CcC-A com 12h b) CcC-A com 1 dia c) CcC-C com 5 dias (HARGIS *et al.*, 2024).

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Os materiais que foram utilizados para realização desse programa experimental estão descritos a seguir:

- Cimento Portland tipo V (CPV) produzido pelo grupo CIPLAN, principalmente por se tratar de cimento com menor adição durante sua produção, possibilitando assim verificar com maior precisão o efeito do emprego do MK e NS nas misturas ternárias;
- Nanossílica coloidal (NS): nanossílica em suspensão com 30% de concentração de nano partículas de SiO_2 , produzido pela AkzoNobel;
- Metacaulim HP Ultra (MK), produzido pela Metacaulim do Brasil;
- Aditivo Superplastificante (SP) Glenium 51, produzido pela Basf (DF);
- Água, obtida pela rede de abastecimento de água local (CAESB).

3.2 Metodologia experimental

Neste item são apresentadas a metodologia que foi realizada para atingir o objetivo de avaliar a rede porosa das pastas ternárias de cimento Portland contendo NS e MK nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Na Figura 40 o organograma apresenta as três fases deste programa experimental.

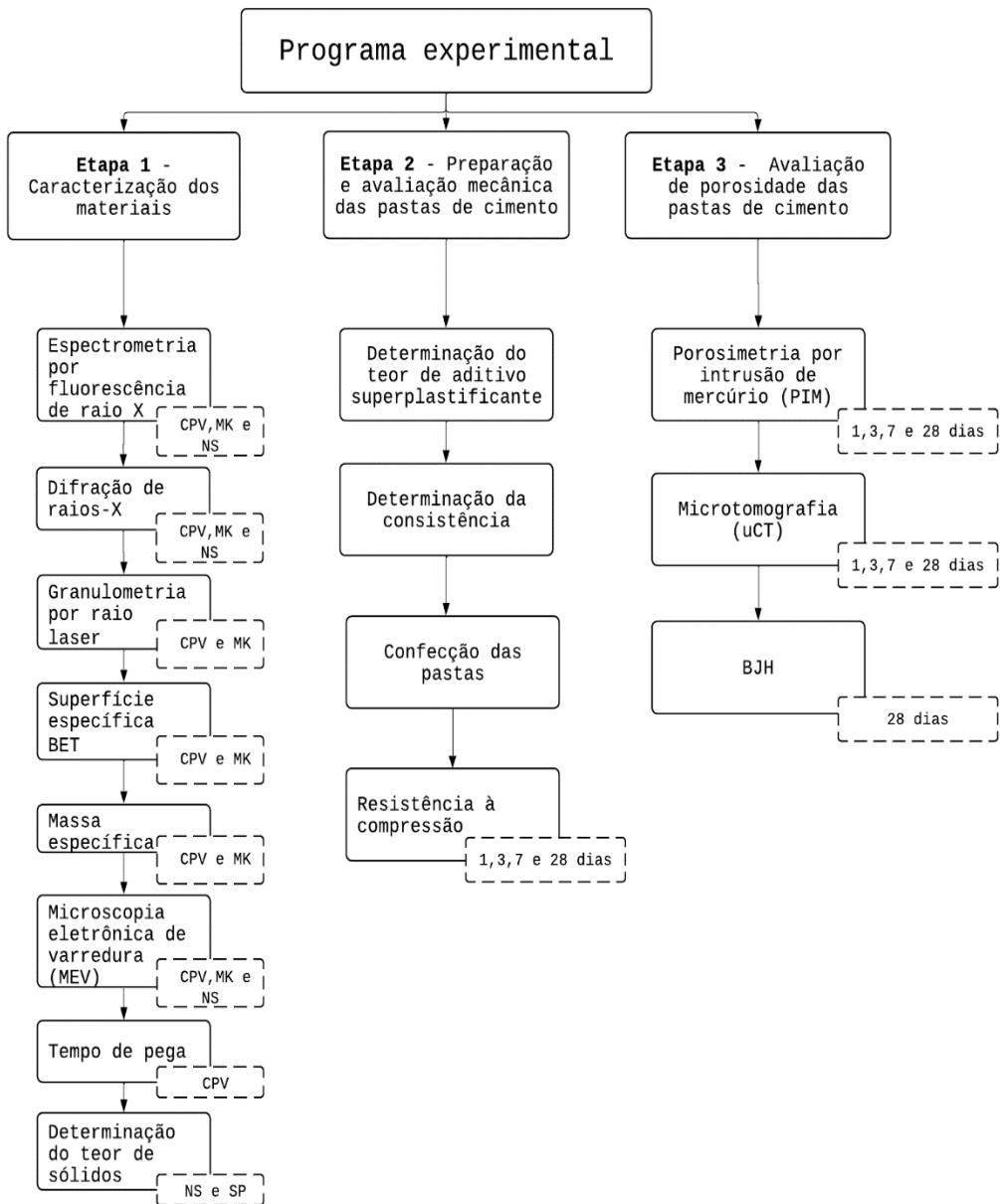


Figura 40 - Organograma programa experimental. (Fonte, autor 2023)

3.2.1 Etapa 1 – Caracterização dos materiais

Esta etapa tem o intuito caracterizar os materiais utilizados na pesquisa, de modo a obter as características específicas dos mesmo para que futuras análises e comparações possam ser realizadas. Os seguintes ensaios de caracterização foram realizados:

- Espectrometria por fluorescência de raio X (CPV, MK e NS)
- Difração de raios-x (CPV, MK e NS)
- Granulometria por raio laser (CPV e MK)
- Superfície específica BET (CPV e MK-)

- Tempo de pega (CPV)
- Determinação do teor de sólidos (NS e SP)

3.2.1.1-Espectrometria por fluorescência de raio X

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

O ensaio de espectroscopia de fluorescência de raios-X (FRX) foi realizado com o objetivo de identificar e quantificar os elementos químicos presentes no cimento Portland tipo V, MK e NS. Aliado a isto, foi realizada a determinação da perda a fogo desses materiais como complemento às análises de composição química. Realizou-se ambos os ensaios no laboratório do IG/UnB no equipamento EDX- 720 Shimadzu.

3.2.1.2- Difração de raios-x

O ensaio de difração de raios-x foi realizado com intuito de caracterizar a composição cristalina do cimento Portland V, MK e NS, verificando assim o grau de amorfismo desses materiais. O ensaio foi realizado no Centro Regional de Desenvolvimento Tecnológico e Inovação (CRTI). As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro Bruker D8 Discover, utilizando-se radiação monocromática de um tubo com anodo de cobre acoplado a monocromador Johansson para K_{α1}, operando em 40kV e 40mA, configuração Bragg-Brentano teta-2teta, detector unidimensional Lynxeye, intervalo de 2teta de 3° a 100°, com passo de 0,01°, com as amostras mantidas em rotação 15rpm durante a medida.

3.2.1.3- Granulometria por raio laser

A granulometria a laser foi realizada para avaliar a distribuição granulométrica das partículas de cimento Portland tipo V e MK. Tendo em vista que para realizar análises

comparativas, estes materiais precisaram estar na mesma ordem de grandeza. Este ensaio foi realizado no laboratório MicroService Micronização e Processos, a partir do granulômetro CILAS 1064. Este equipamento integra 2 fontes de laser sequenciadas posicionado em 0° e 45°, para produzir um padrão de difração analisado em um Detector de silício de 64 canais. Através do software, a curva de distribuição é representada por 100 classes na faixa de 0,04 a 500 μm .

3.2.1.4- Superfícies específica BET

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

3.2.1.5- Tempo de pega

Os ensaios de determinação do tempo de pega do cimento Portland tipo V foi realizada conforme a ABNT NBR 16607 (2017). O ensaio de tempo de pega foi realizado no laboratório de solos e materiais de construção, no Centro Universitário de Brasília (UniCEUB).

3.2.1.6- Determinação do teor de sólidos

O ensaio para determinar o teor de sólidos da NS e aditivo superplasticificante foi realizado conforme a ABNT NBR 10908 (2008), visando a compensação da água utilizada nas misturas, visando estabelecer comparações coerentes entre as misturas produzidas. Aspira-se realizar este ensaio no Laboratório de Ensaios em Materiais (LEM/UnB).

3.2.2 Etapa 2 – Preparação das pastas e avaliação mecânica das pastas de cimento

Esta etapa teve por objetivo preparar as pastas para avaliação no estado fresco para posteriormente realizar o ensaio de resistência à compressão nas idades de 1, 3, 7 e 28 dias. Esta etapa foi realizada pelo grupo de pesquisa de materiais cimentícios suplementares que compõe a linha de pesquisa “Tecnologia, Processos, Componentes e Materiais de Construção” do Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil (PECC) da Universidade de Brasília (UnB). Com intuito de atingir os objetivos propostos por este estudo, quatro misturas de cimento Portland foram produzidas, sendo uma referência, duas misturas binárias e uma mistura ternária. As misturas produzidas são descritas a seguir:

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

A escolha desses valores de substituição foi feita com base em dados de pesquisas anteriores e limitações dos materiais utilizados neste trabalho. O teor de substituição do metacaulim da pasta 15MK foi adotado com base nos resultados de Andrade (2017), que constatou que em sua pesquisa que este era o teor ideal para ganho de resistência. O teor de NS, foi a média dos valores utilizados por Andrade et al. (2018), de 1 e 3%, para tentar diminuir a quantidade de aditivo utilizado na mistura, já que a NS consome uma maior quantidade de aditivo por causa da sua alta superfície específica e alto teor de aglomeração e também para analisar com a pasta se comportaria com esse teor. Como um dos objetivos da pesquisa é avaliar a influência que a nanossílica tem em cimentos compostos com metacaulim, foi adotada na mistura ternária (13MK2N), para que assim pudesse ter o comparativo de 2 misturas com 85% de clínquer (15MK e 13MK2NS) e qual ganho ou perda uma mistura com 98% de clínquer (2NS) poderia ter.

O procedimento de preparação das amostras foi realizado em sala climatizada ($23\pm1^{\circ}\text{C}$). A sequência de mistura seguiu a seguinte ordem: primeiramente, foi colocado na cuba água/superplastificante/nanossílica coloidal, em seguida, foi adicionado à mistura cimento e adição e, por fim, a pasta foi misturada durante 1 minuto na velocidade lenta, a fim de homogeneizar os materiais (Figura 41). Posteriormente, foi realizada a mistura na velocidade rápida do equipamento durante um minuto e meio. Os quantitativos dos materiais utilizados são mostrados na Tabela 3.

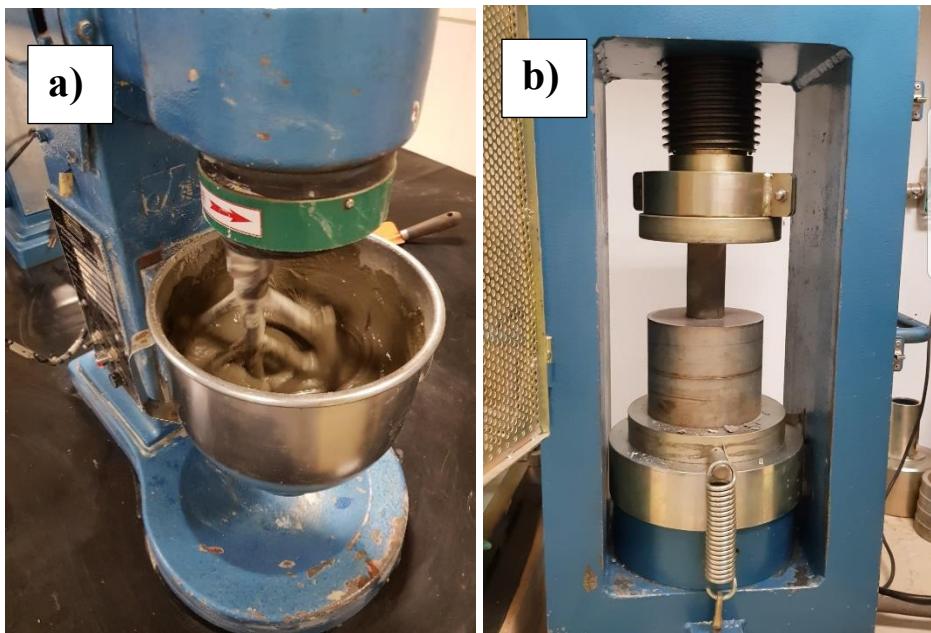


Figura 41- Procedimento de preparação das pastas de cimento (a) Mistura dos materiais em argamassadeira (b) Ruptura de corpos de prova para futuras análises de resistência e coleta de amostras para paralisação da hidratação (autor).

Nesta etapa, as pastas foram avaliadas mediante ao seguinte parâmetro:

- Determinação do teor de aditivo superplastificante, fixando o abatimento para todas elas de 94 ± 10 mm

Tabela 3- Quantitativo dos materiais utilizados

Mistura	CP-V (g)	MK(g)	NS coloidal (suspensão aquosa 30% de NS) (g)	Aditivo Superplastificante (g)	Água (g)
REF	2400	-	-	5,0	956,5
2NS	2352	-	160 (48)	25,2	830,7
15MK	2040	360	-	13,7	950,6
13MK2NS	2040	312	160 (48)	33,4	825,1

Em seguida foi analisado o seguinte parâmetro:

- Resistência à compressão nas idades de 1,3, 7 e 28 dias

Para avaliação desse parâmetro, foram moldados 48 corpos-de- prova (CP) cilíndricos com dimensões de 5x10 cm, sendo 4 CP's por idade e por mistura, fixando-se a relação água/cimento em 0,40. Realizou-se ainda a análise de variância (ANOVA) nos resultados de resistência mecânica, bem como o teste de Duncan, para verificar os grupos

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

3.2.3 Etapa 3 – Avaliação da porosidade das pastas de cimento

- Análise microestrutural nas idades de 1,3, 7 e 28 dias

Foram moldados 16 corpos de prova, direcionados para a realização de ensaios de microanálises como μ -CT, PIM e BJH, que necessitaram de cp's com dimensões reduzidas, foram extraídos a partir da parte interna de amostras cilíndricas de 5x10 cm, com a utilização de uma serra circular com disco de vidrea em alta rotação, em cada idade. Após, foi realizado o procedimento de paralisação da hidratação dos fragmentos das amostras para futura análise microestrutural nas idades de 1,3 e 7 e 28 dias.

A paralisação ocorreu a partir de uma adaptação do proposto por Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), onde as amostras foram imersas em isopropanol durante 24 horas para posterior secagem em estufa à $40\pm1^\circ\text{C}$ por 24 horas (Figura 42). As amostras foram armazenadas em recipientes com sílica gel e cal sodada até o dia da realização dos ensaios microestruturais, com o intuito de evitar presença de umidade e o dióxido de carbono (CO_2).



Figura 42 - Procedimento de paralisação das amostras (a) Amostras imersas em isopropanol (b) Amostras secas após período em estufa (autor).

- Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT)

Este ensaio foi realizado no Laboratório de Análises Técnicas de raios X (LARX) da Universidade Estadual de Londrina. Esta técnica permite analisar a porosidade de

matrizes cimentícias, com isto quantificar a porosidade aberta e fechada, além de porosidade total e o diâmetro dos poros. Os dados foram coletados em um microtomógrafo computadorizado de raios X da marca Bruker e modelo Skyscan 1173, como apresentado na Figura 43.

Para a realizar o ensaio não foi necessário nenhum tipo de tratamento prévio da amostra, teve-se apenas que atentar para uma boa fixação da amostra na porta amostra, de modo que não se permitisse nenhum desaprumo durante a execução do ensaio. Para a determinação da porosidade são utilizadas imagens binárizadas como dado de entrada, que pode ser determinada tanto no software Imagino quanto pelo software CTan, para criação de gráficos de porosidade. Os parâmetros de ensaio utilizado foram resolução de 7 μm , também chamada de tamanho de vox, tubo de raio x 100 kv e 80 μA de corrente, as amostras foram giradas à 0,35 graus em uma rotação de 180 graus, com isso foi possível a obtenção de 514 projeções (radiografias)

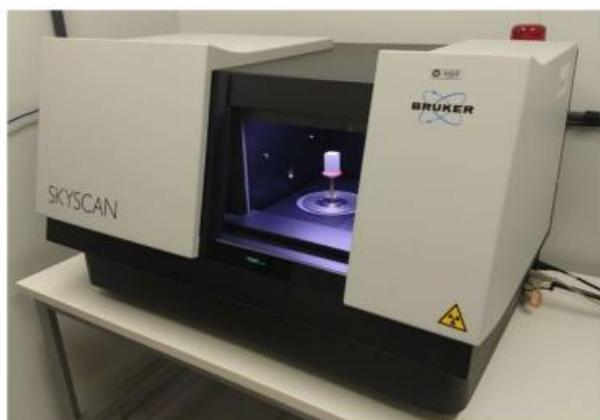


Figura 43 - Microtomógrafo utilizado para realização de leituras (Skyscan 1173)

□ Porosimetria por intrusão de mercúrio

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foi realizado pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada do departamento de física da Universidade Estadual de Londrina, no equipamento Porosímetro Micromeritics Autopore IV, disposto na Figura 44. As análises foram realizadas para cada idade de 1,3,7 e 28 dias. Foi considerada uma tensão superficial do mercúrio de 0,485 N/m e um ângulo de contato de 140° mercúrio/sólido para todas as amostras.

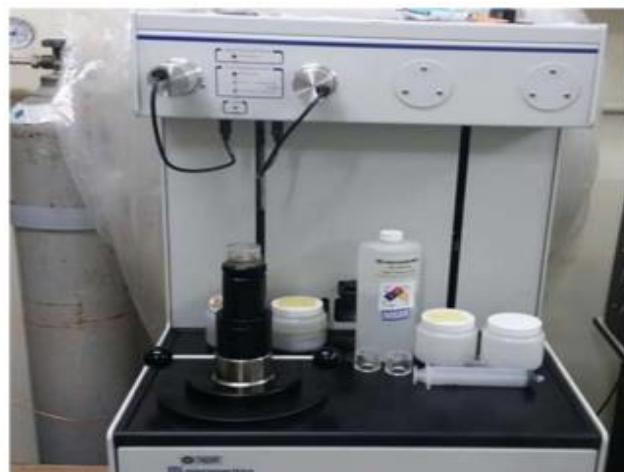


Figura 44 – Porosímetro Micromeritics Autopore IV

□ Porosimetría por adsorção de nitrogênio (BJH)

Esta técnica permite determinar o volume de poros de menor dimensão pela quantificação de gás nitrogênio adsorvido à superfície dos poros. O ensaio será realizado no Instituto de Ciências de La Construcción Eduardo Torroja, em Madri como apresentado na Figura 45, com o equipamento Micromeritics ASAP 2010, foi realizada uma prévia desgaseificação da amostra a 50°C por 24h até uma pressão de 5 µm Hg e gás N2 como adsorvente, com uma faixa de pressão relativa de 0,003-0,3.



Figura 45 – Micromeritics ASAP 2010

O equipamento gera as curvas de adsorção e de dessorção de nitrogênio à superfície do sólido em função da variação de pressão parcial. Com base nessas curvas, é possível obter a superfície específica utilizando o modelo de Brunauer, Emmett e Teller (BET), e o volume dos poros pelo modelo de Barret, Joyner e Halenda (BJH). Essa técnica mensura poros de 0,3 nm à 500 nm, ou seja, microporos e mesoporos (QUANTACHROME, 2015).

3.3 Variáveis utilizadas no estudo

Para a operacionalização da pesquisa, as variáveis foram classificadas em dependentes e independentes. As variáveis independentes são aquelas que afetam outras variáveis, mas não precisam estar relacionadas entre si. As variáveis dependentes são aquelas afetadas ou explicadas pelas variáveis independentes, variando de acordo com as mudanças nas variáveis independentes.

As variáveis independentes estudadas para cada material são:

- O teor de substituição do cimento Portland por MK e NS;
- As idades de 1, 3, 7 e 28 dias das misturas.

As variáveis dependentes estudadas neste trabalho são:

- Propriedades mecânicas dos materiais;
- Porosidade total aberta dos materiais e distribuição de poros;
- Porosidade fechada;
- Correlação das análises microestruturas realizadas.

4. ANÁLISE DE RESULTADOS

Nesse capítulo são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais, resistência mecânica e porosidade das misturas produzidas, REF, 2NS, 15MK e 13MK2NS.

4.1 Caracterização dos materiais

4.1.1 Cimento

Os resultados de caracterização do cimento Portland utilizado neste estudo são mostrados na Tabela 4. A caracterização da curva granulométrica do cimento utilizado está apresentada na Figura 46.

Tabela 4 - Caracterização física e química do cimento

Propriedade	Resultado	Limites
Tempo de início de pega	199	> 60 min (ABNT NBR 16697:2018)
Tempo de fim de pega	321	< 600 min (ABNT NBR 16697:2018)
Superfície específica BET (m ² /g)	1,0	-
Índice de finura (%)	1,01	< 6% (ABNT NBR 16697:2018)
Massa específica	3,05	-
Diâmetro (μm)	d10	2,63
	d50	12,51
	d100	45,00
	médio	14,05
Resistência à compressão (Mpa)	1 dia	22,0
	3 dias	33,7
	7 dias	42,0
Composição química (%)	SiO ₂	20,85
	TiO ₂	0,25
	Al ₂ O ₃	4,64
	Fe ₂ O ₃	3,08
	MnO	<LQ
		<6,5% (ABNT NBR 16697:2018)
	MgO	5,1
	CaO	58,33
	Na ₂ O	0,39
	K ₂ O	1,05
	P ₂ O ₅	0,16
	SO ₃	4,07
	LOI	2,69
		<6,5% (ABNT NBR 16697:2018)

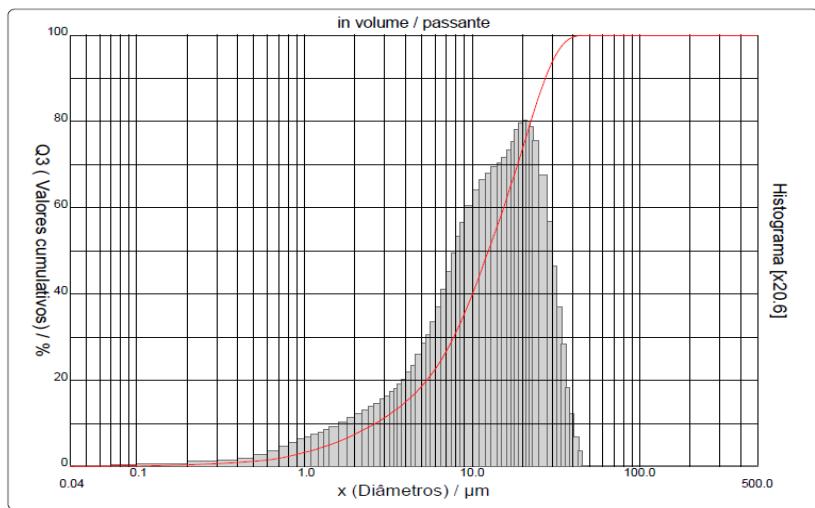


Figura 46- Granulometria a laser do cimento Portland CPV utilizado na pesquisa

Os componentes que apresentaram maior quantidade da composição do cimento Portland utilizado foi o SiO_2 e CaO , com 20,85% e 58,33%, respectivamente. Adicionalmente, o ensaio de difração de raios-X foi realizado, como mostrado na Figura 47, na qual foram identificados, principalmente, os compostos larnita, silicato de cálcio, ferroaluminato e gipsita.

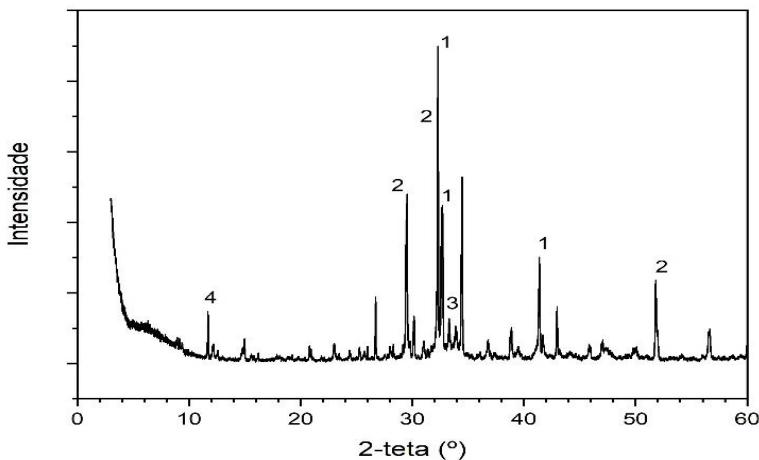


Figura 47- Difratograma do cimento tipo CPV, 1- Larnita (Ca_2SiO_4); 2- Silicato de cálcio (Ca_3SiO_5); 3 – Ferroaluminato de cálcio anidro (C_4AF); 4- Gipsita.

4.1.2 Metacaulim

A caracterização da curva granulométrica do MK utilizado está apresentada na Figura 48 e os resultados da caracterização física e química do MK utilizado no estudo está apresentado na Tabela 5.

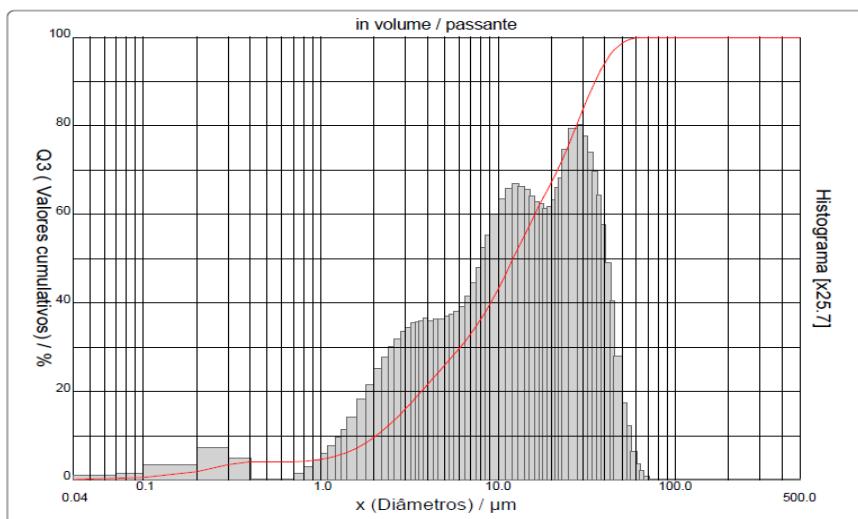


Figura 48- Granulometria a laser do metacaulim utilizado na pesquisa

Tabela 5 -Caracterização física e química do metacaulim (MK).

Propriedade	Resultado	Limites
Massa específica	2,56*	-
Superfície específica BET (m ² /g)	18,05	>15 (ABNT NBR 15894-1, 2010)
Diâmetro (μm)	d ₁₀₀	2,06
	d ₅₀	12,17
	d ₁₀₀	71,00
	Médio	15,85
Composição química (%)	SiO ₂	>44% e <55 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	TiO ₂	1,47
	Al ₂ O ₃	>32 e <46 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	Fe ₂ O ₃	2,21
	MnO	<LQ
	MgO	0,12
	CaO	0,11
	Na ₂ O	<0,05 (ABNT NBR ABNT NBR 15894-1, 2010)
	K ₂ O	1,62
	P ₂ O ₅	0,11
	SO ₃	0,11
	LOI	<6,5% (ABNT NBR NBR 15894-1, 2010)

No tange a composição química do MK utilizado, os compostos que mais se destacaram quanto a quantidade foram SiO₂, Al₂O₃, com 58,1% e 33,28%, respectivamente, estando dentro dos limites normativos, como mostrado na Tabela 4. Verifica-se também que a superfície específica BET do MK atende ao requisito normativo, com valor de 18,05 m²/g.

Ademais, ao avaliar o tamanho de partícula médio, observa-se que o MK apresentou maiores partículas quando comparado com o cimento Portland.

Adicionalmente, o ensaio de difração de raios-X foi realizado (Figura 49) e, assim, foram identificados, principalmente, os compostos quartzo, caulinita, anatase e muscovita. A caulinita identifica indica que ainda existe uma quantidade desse composto que não sofreu mudança cristalina após a queima, para a formação de metacaulinita reativa, representada pelo halo amorfo visível no difratograma.

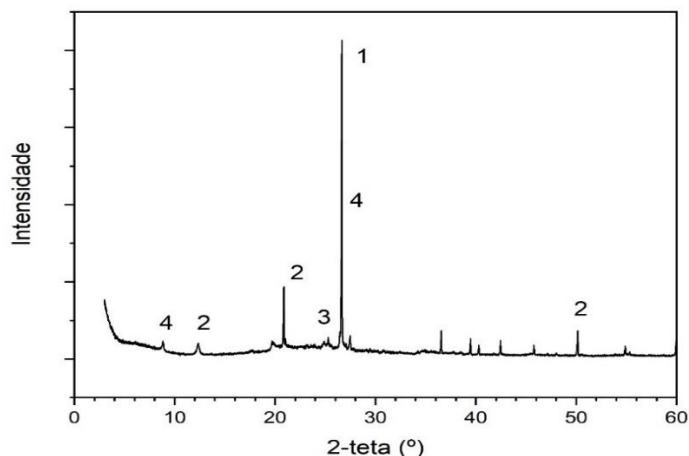


Figura 49- Difratograma do metacaulim, 1- Quartz (SiO₂); 2- Caulinita (Al₂Si₂O₅(OH)5); 3- Anatase (TiO₂); 4- Muscovite (KAl₂ (Si₃Al)O₁₀ (OH.F)2).

4.1.3 Nanossílica

A Tabela 6 mostra os resultados de caracterização química e teor de sólidos da NS coloidal utilizada no estudo.

Tabela 6 - Quantificação dos componentes químicos e teor de sólidos da nanossílica coloidal.

Propriedade	Resultado
Superfície específica (m ² /g)	80
Teor de sólidos (%)	30
Composição química (%)	SiO ₂
	TiO ₂
	Al ₂ O ₃
	Fe ₂ O ₃
	MnO
	MgO
	CaO
	Na ₂ O
	K ₂ O
	P ₂ O ₅
	SO ₃
	LOI

A partir dos resultados de FRX, verificou-se, como esperado, que a NS é um nanomaterial composto majoritariamente por SiO₂. Adicionalmente, o difratograma da NS é apresentado na Figura 50, mostrando que a NS é completamente amorfa.

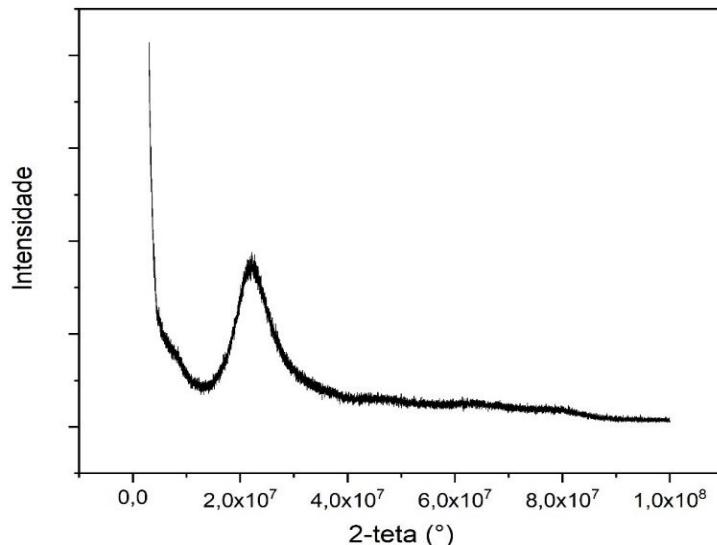


Figura 50- Difratograma da nanossílica, evidenciando o halo amorfo.

4.2 Pastas de cimento no estado fresco

Tendo em vista que as características físicas e químicas dos MCS influenciam nas propriedades da mistura cimentícia no estado fresco, neste tópico é discutido a influência dessas características no estado fresco, a partir, principalmente, do consumo de aditivo superplastificante necessário para se alcançar uma mesma classe de espalhamento das pastas de cimento.

Como mencionado no tópico 3.2.2, para manter a espalhamento de 94±10mm os teores de aditivo superplastificante utilizados nas pastas são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 - Teor de aditivo SP e consistência das pastas produzidas neste estudo

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

Ao analisar a Tabela 7, verifica-se que, para manter o mesmo espalhamento, as misturas que demandaram mais aditivo superplasticificante foram as que possuíam NS em sua composição, com 1,05 e 1,62% para a pasta 2NS e 13MK2NS, respectivamente, seguido da mistura binária de MK (15MK) e a referência (REF). Assim, comenta-se que o comportamento apresentado se faz coerente, tendo em vista elevada superfície e baixo tamanho de partículas dos MCS. Por fim, o elevado teor de SP da mistura ternária pode ser justificado pelo efeito combinado desses materiais, como visto também por Andrade (2017), Sousa (2019) e Fraga (2019).

4.3 Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado para com intuito de avaliar como a resistência mecânica se comporta em cada mistura das idades de 1, 3, 7 e 28 dias e como as misturas binárias e ternárias se comportam em relação a mistura referência que está com 100% de clínquer (Figura 51)

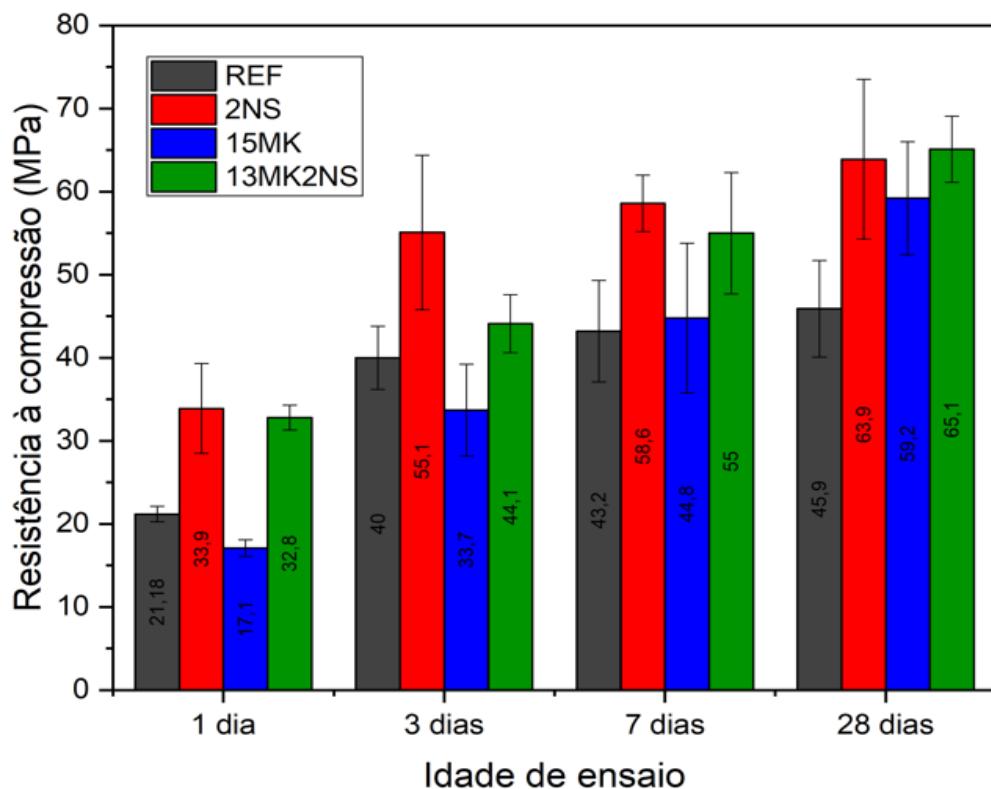


Figura 51- Resistência à compressão nas idades de 1,3, 7 e 28 dias

Ao avaliar as idades iniciais de 1, 3, 7 e 28 dias das misturas produzidas, é possível observar que a utilização de NS de forma isolada na mistura binária (2NS) favoreceu o aumento dos resultados de resistência à compressão, em relação às demais misturas. Com

1 dia de hidratação, as misturas 2NS e 13MK2NS apresentaram maiores resistências à compressão com 33,9 MPa e 32,8 MPa respectivamente, em relação a mistura REF e 15MK. Esse comportamento das misturas 2NS e 13MK2NS pode ser entendido e justificado pelos três efeitos que a NS promove: efeito filer, efeito de nucleação e efeito pozolânico, como mencionado por García-Taengua *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2019). Ainda com 1 dia de hidratação, a pasta 15MK apresentou menor valor de resistência à compressão, 17,1 MPa, quando comparada com a mistura REF, que expressa uma diferença de 19%. A hipótese que pode explicar esse resultado é a de que a reação pozolânica, e consequente geração de C-S-H adicional, pode ainda não ter se desenvolvido nessa idade, e também pela pasta 15MK apresentar menor teor de clínquer na pasta. Ademais, verifica-se que a NS apresentou fundamental importância para promover aumento na resistência à compressão com 1 dia de hidratação, tendo em vista que a utilização de NS promoveu um aumento de resistência de pelo menos 50% em relação à mistura de referência. Complementarmente, embora a substituição de 15% de cimento tenha sido feita na mistura ternária (13MK2NS), observa-se que com a utilização de 2% de NS, essa pasta ainda conseguiu ter um desempenho equiparado com a mistura com mais clínquer e NS (2NS), o que evidencia um efeito sinérgico já verificado na literatura.

Aos 3 dias de hidratação, a mistura 15MK apresentou menor resistência à compressão que a pastas de referência (REF). Embora esse resultado esteja em acordo com os resultados obtidos por Rêgo *et al.* (2019), ele difere nos resultados apresentados por Sousa (2019) e Andrade (2017), nos quais os autores verificaram uma equiparação de resistência à compressão da mistura binária com MK a referência, aos 3 dias e 7 dias, respectivamente. Dessa forma, uma hipótese para divergência desse comportamento, é que nos estudos de Sousa (2019) e Andrade (2017) o tamanho das partículas médias de MK era de 24,97 e 29,07 micrometros, respectivamente, já nos resultados apresentados na Tabela 5, o tamanho médio do MK foi de 15,85 micrometros. Na idade de 3 dias, as maiores resistências foram observadas nas misturas 2NS e 13MK2NS, com valores de 55,1 MPa e 44,06 MPa, respectivamente, em decorrência do aumento expressivo da intensidade da reação pozolânica na NS. Adicionalmente, verificou-se que nos estudos de Sousa (2019), as misturas binárias com NS também apresentaram os maiores valores de resistências nas idades de 1 e 3 dias, em comparação com as misturas de referência produzidas.

Aos 7 dias de hidratação, o comportamento de baixa resistência da mistura 15MK, em relação a pasta REF, começa a se modificar. Verificou-se que o resultado de resistência à compressão da pasta 15MK superou o resultado da mistura REF, com 44,8 MPa e 43,19 MPa, respectivamente. Esse comportamento é justificado pelo autor Raheem (2021) que cita que aos 7 dias a reação pozolânica do MK começa a se intensificar. Ademais, as misturas 2NS e 13MK2NS continuaram a apresentar os maiores resultados mecânicos dentre as misturas produzidas, no entanto, a diferença de resistência entre essas duas misturas diminuiu, indicando, assim, uma tendência de início de estabilização de resistência da mistura 2NS aos 7 dias.

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

A análise desses resultados indica que, embora a mistura ternária só tenha se sobressaído no parâmetro de resistência aos 28 dias, e mesmo com uma substituição de 15% de clínquer, a mistura 13MK2NS apresentou resistência à compressão equiparada à pasta 2NS, na qual havia maior teor de clínquer. Complementarmente, verificou-se também que a mistura ternária tem uma tendência de crescimento de resistência mesmo após 28 dias, evidenciando-se um cenário no qual se alia elevado desempenho mecânico em conjunto com utilização de MCS em substituição.

4.3.1 Análise estatística

A partir dos resultados de resistência à compressão das pastas produzidas nesse trabalho, realizou-se a análise de variância ANOVA (Tabela 8). Com isso, de forma a se ter um

resultado significativo, destaca-se que o p-valor não deve ser maior que o nível de significância (0,05), ou seja, a chance de se estar errado ao afirmar que os grupos são diferentes é menor que 5%, logo assume-se o risco e afirma-se que os grupos são diferentes com relação à resistência à compressão. Além disso, com o intuito de se estabelecer uma comparação entre os dados, realizou-se o teste de Duncan, mostrado na Tabela 9 por meio do agrupamento dos grupos homogêneos.

Tabela 8 - ANOVA para a resistência à compressão das pastas a 1, 3, 7 e 28 dias.

Idade	Parâmetro	F	p-valor	Significância
1 dia	Composição da pasta	33,469	0,000005	Sim
3 dias	Composição da pasta	11,0035	0,000925	Sim
7 dias	Composição da pasta	4,9936	0,017839	Sim
28 dias	Composição da pasta	17,1802	0,000122	Sim

Tabela 9 - Classificação da resistência à compressão das pastas a 1,3,7 e 28 dias.

Idade	Mistura	Resistência à compressão média (MPa)	Desvio Padrão (MPa)	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3
1 DIA	REF	21,2	0,9	X		
	2 NS	33,9	5,4		X	
	15MK	17,1	1,0	X		
	13MK 2NS	32,8	1,5		X	
3 DIAS	REF	40,0	3,8	X		
	2 NS	55,1	9,3			X
	15MK	31,2	5,5	X	X	
	13MK 2NS	44,1	3,5		X	
7 DIAS	REF	43,2	6,1	X		
	2 NS	58,6	3,4			X
	15MK	44,8	9,0	X	X	
	13MK 2NS	55,0	7,3		X	X
28 DIAS	REF	45,9	5,8	X		
	2 NS	63,9	9,6		X	
	15MK	59,2	6,8	X		
	13MK 2NS	65,1	4,0		X	

Dessa forma, nas idades de 1 e 28 dias, foram formados dois grupos de resistência à compressão, já nas idades de 3 e 7 dias, foram formados três grupos de resistência. Com

1 dia de hidratação, foram formados dois grupos, sendo o grupo 1 com as menores resistências, englobando as misturas REF e 15MK, e o grupo 2 agrupando as misturas com NS, o que mostra a alta contribuição na resistência oriunda da reatividade desse nanomaterial. Com 3 dias de hidratação, as misturas de referência e binária com MK continuaram no grupo 1 com e a mistura binária (2NS) isolada no grupo 3, com o maior valor de resistência. Aos 7 dias, o grupo 1 continuou abrangendo as misturas REF e 15MK e a mistura ternária 13MK2NS se uniu à mistura 2NS no grupo 3. Aos 28 dias, foram formados dois grupos, sendo o grupo 1 com as menores resistências, com as misturas REF e 15MK, e o grupo dois com as maiores resistências, com as misturas 2NS e 13MK2NS. A partir desses dados, verifica-se que o MK tem um efeito de reação inicial mais lento até 7 dias, no entanto, ao se combinar com NS, este cenário se reverte e se equipara com a mistura com NS isolada, evidenciado pelos resultados de 28 dias.

4.3 Métodos para caracterização de porosidade

Nesse capítulo, apresenta-se as técnicas utilizadas para a caracterização da porosidade das pastas, Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT), Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) e Adsorção de Nitrogênio (BJH).

4.3.1 Microtomografia computadorizada de raio x (μ CT)

Ao realizar o ensaio de μ CT, verifica-se que os resultados obtidos inicialmente mostram informações de diâmetros de poros (μ m) e informações de frequência, isto é, a quantidade de vezes que determinado diâmetro aparece no volume amostral escolhido.

Com a realização dessa técnica foi possível observar poros que variam de 7 μ m a 1000 μ m de diâmetro e, por se tratar de análise por imagem, as resoluções são limitadas, sendo possível captar apenas parte dos grandes capilares, os poros de ar incorporado e os aprisionados. No entanto, diante das técnicas disponíveis e limites propostos, essa é a única técnica apresentada neste estudo, capaz de captar toda porosidade da amostra, esteja ela conectada ou não, pois a ela não depende da intrusão de fluidos ou da conectividade intrínseca do material.

A Figura 52 apresenta uma análise visual qualitativa da matriz porosa na idade de 1 dia de hidratação das amostras produzidas, na qual as amostras 2NS (Figura 52-b) e 13MK2NS (Figura 52-d) se destacam em relação ao volume de poros. Assim, é possível dizer que as amostras contendo NS apresentam maior porosidade quando comparadas as

demais, confirmando assim a discussão já abordada no capítulo 2 item 2.3, onde comenta-se a respeito da alta reatividade da NS, principalmente, nas idades iniciais de hidratação.

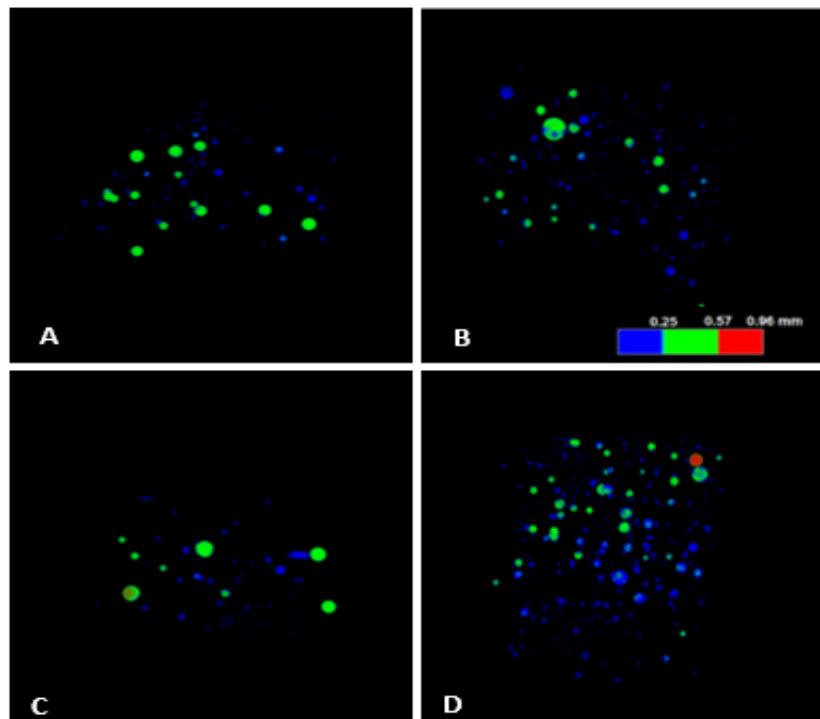


Figura 52– Visualização em 3D da matriz porosa com 1 dia de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D) 13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.

Ademais, ao iniciar as análises quantitativas, a Figura 53 apresenta graficamente a frequência e o volume de poros para as amostras ensaiadas com resolução de $7 \mu\text{m}$. Os eixos longitudinais foram transformados em medidas de porcentagem, promovendo uma melhor padronização dos resultados para ambas as resoluções. Com isso, é possível observar que para faixa de poros analisadas (7 a $1000 \mu\text{m}$), a maior porosidade total é da mistura 13MK2NS, como apresentado na Figura 53. Destaca-se que a adição de, aproximadamente, 6 vezes mais aditivo na mistura 13MK2NS em relação a mistura REF, sugere que a porosidade total aumentou em, aproximadamente, 2 vezes, quando comparada com a amostra REF (Tabela 10). Por fim, apesar de nessa faixa de poros a porosidade total ser maior, nesse caso, não foi observado interferência no resultado de resistência à compressão da mistura 13MK2NS.

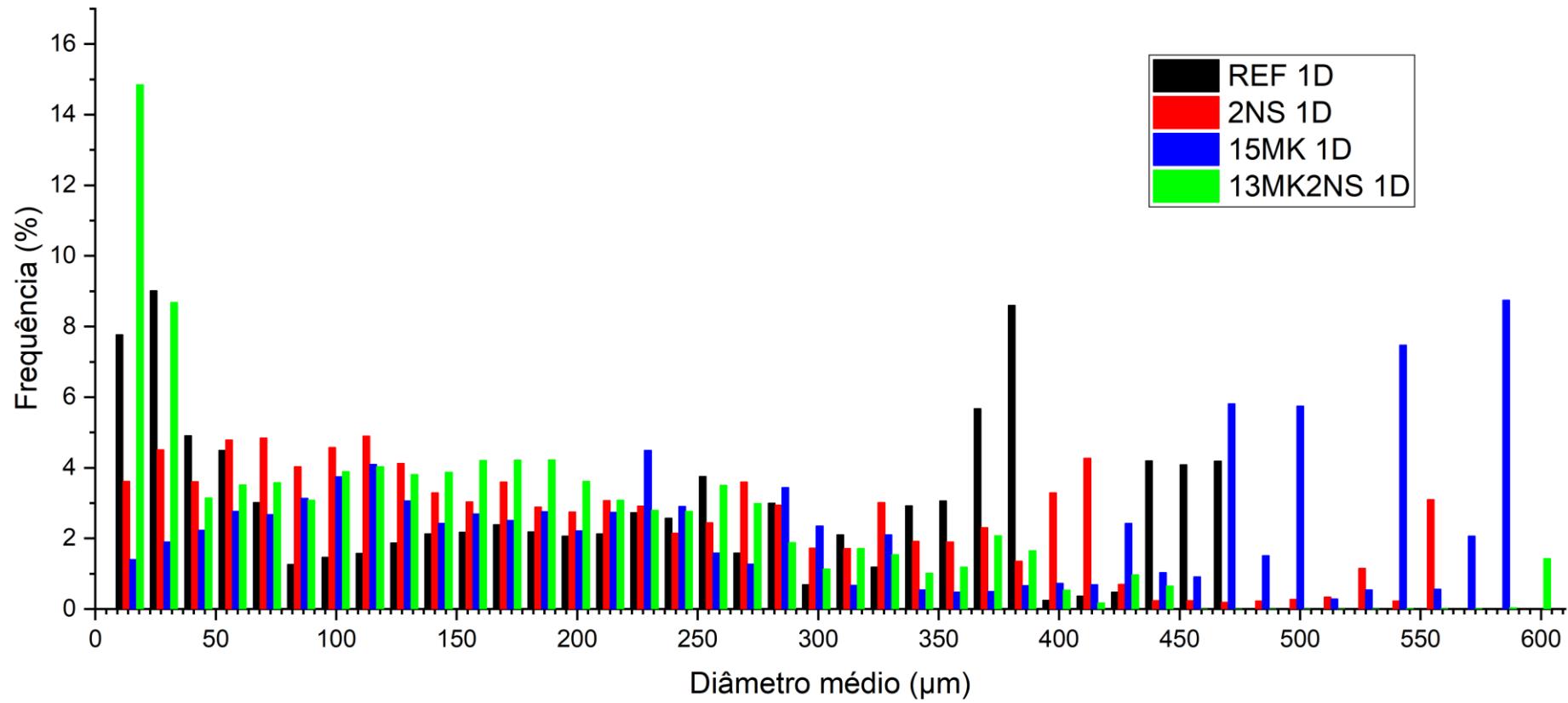


Figura 53- Porograma de frequência por diâmetro médio com 1 dia de hidratação

Tabela 10 - Porosidade aberta e fechada das pastas 1 dia de hidratação

Amostras	Porosidade total (%)	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)
REF	30,0	5,0	25,0
2NS	31,0	1,0	30,0
15MK	36,0	7,0	29,0
13MK2NS	62,0	21,0	52,0

Na idade de 3 dias, a análise de imagem qualitativa sugere que as misturas REF (Figura 54-a) e 15MK (Figura 54-c) têm maior porosidade, com destaque para formação de poros maiores na mistura REF. Ademais, a partir da análise da imagem, é possível inferir que ocorreu um refinamento dos poros com a adição do MCS, quando comparado com a amostra REF, assim, percebe-se que nas amostras 2NS (Figura 54-B) e 13MK2NS (Figura 54-D), o refinamento de poros foi ainda mais significativo. Esse comportamento é justificado por estudos nos quais os autores demonstram que as reações oriundas da nanossílica permitem a formação de produtos de hidratação mais densos, agindo ainda como pontos de nucleação, de forma a melhorar a zona de transição do compósito (VARGHESE et al., 2017; YILDIRIM et al., 2018; SASTRI et al., 2019) e favorecendo a formação de uma matriz mais compacta.

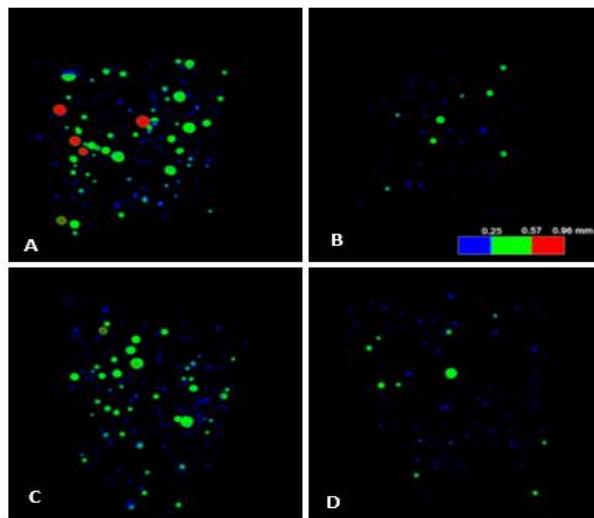


Figura 54 - Visualização em 3D da matriz porosa com 1 dia de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.

Adicionalmente, é possível observar na Figura 55 que a frequência de poros acima de 600 μm só é observada na mistura REF, evidenciando que em todas as misturas que utilizaram MCS ocorreu a formação de matrizes mais densas.

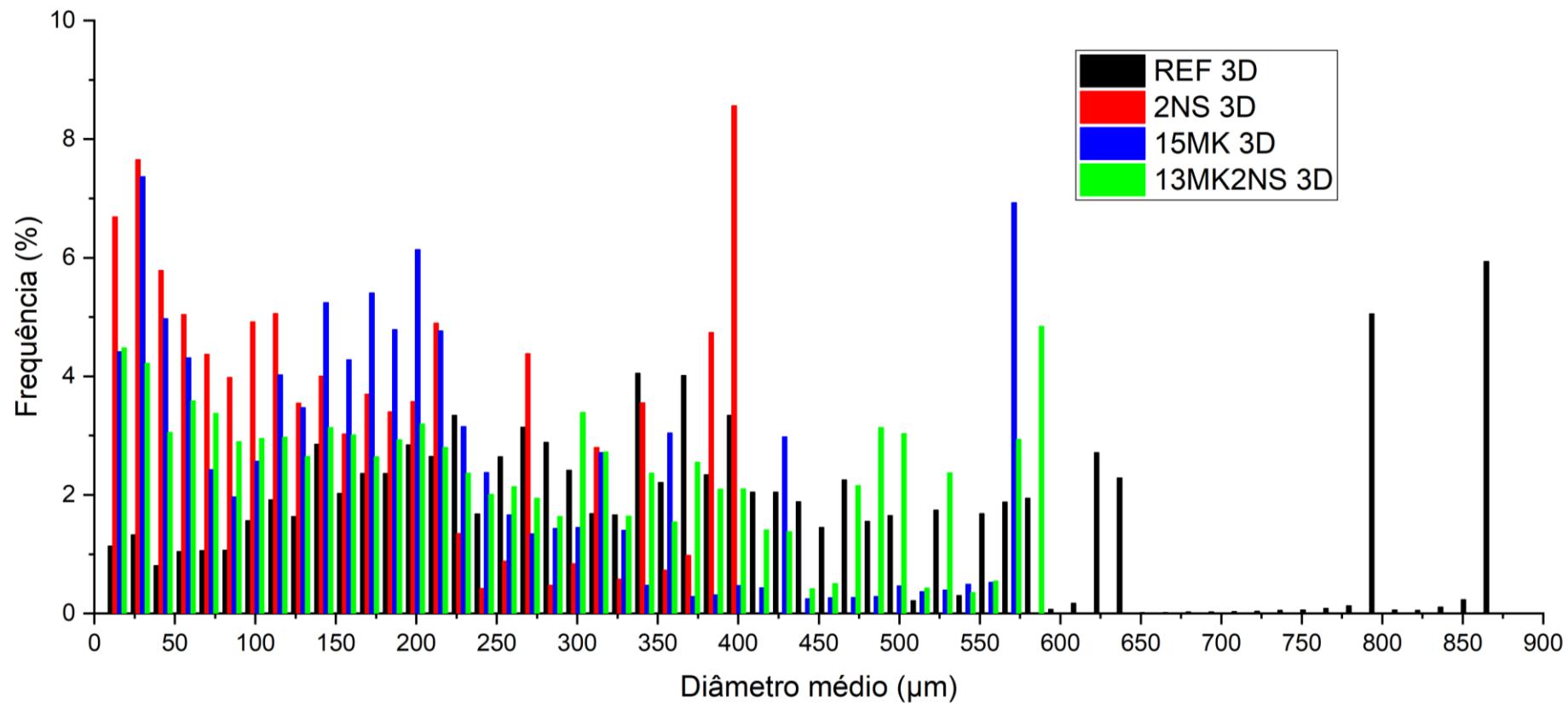


Figura 55- Porograma de frequência por diâmetro médio com 3 dias de hidratação

A Tabela 11 apresenta os resultados quantitativos da porosidade aberta e fechada das pastas produzidas com 3 dias de hidratação. Observa-se que esses resultados quantitativos corroboram com os resultados qualitativos, nos quais apresentam uma porosidade maior nas misturas REF e 15MK. Assim, é possível destacar que, apesar da mistura 15MK apresentar um volume de poros maior, a mistura REF tem formação de poros maiores em relação às demais misturas produzidas.

Tabela 11 - Porosidade aberta e fechada das pastas 3 dias de hidratação

Amostras	Porosidade total (%)	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)
REF	57,0	5,0	52,0
2NS	14,0	1,0	12,0
15MK	13,0	3,0	11,0
13MK2NS	36,0	3,0	33,0

A Figura 56 apresenta a matriz porosa das misturas produzidas na idade de 7 dias de hidratação. A análise qualitativa da figura sugere que as amostras REF (Figura 56-A) e 15MK (Figura 56-C) apresentam maior porosidade em sua matriz porosa, porém, se diferem quanto a quantidade de poros menores, de forma que a amostra 15MK apresenta maior quantidade de poros de 0,25 mm, enquanto a amostra REF apresenta maior quantidade de poros maiores, 0,57 mm, o que corrobora com o resultado da análise de 3 dias, apresentado anteriormente. E ao analisar a mistura 2NS, verifica-se que a pasta apresentou menor quantidade de poros totais e que na sua matriz ocorreu o surgimento de somente poros menores de 0,25 mm.

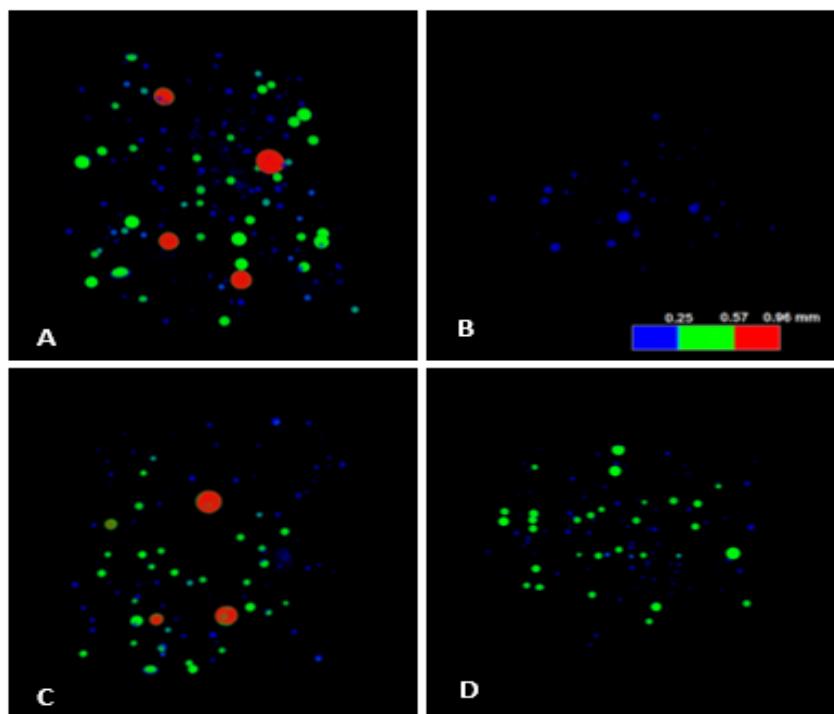


Figura 56-Visualização em 3D da matriz porosa com 7 dias de hidratação. A) REF, B) 2NS, C) 15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.

Para idade de 7 dias é possível observar na Figura 57 que a amostra 2NS tem variação de poros na faixa de 7 a aproximadamente 250 μm e a amostra 13MK2NS varia de 7 a 550 μm corroborando com as imagens apresentadas na Figura 56. Sharma et al (2019) avaliou o efeito do tamanho da partícula de NS na microestrutura do C-S-H, os resultados obtidos pelos autores demonstraram que existe um refinamento de da rede porosa para as primeiras idades, porém em idades posteriores a 28 dias esse aumento foi muito menos significativo.

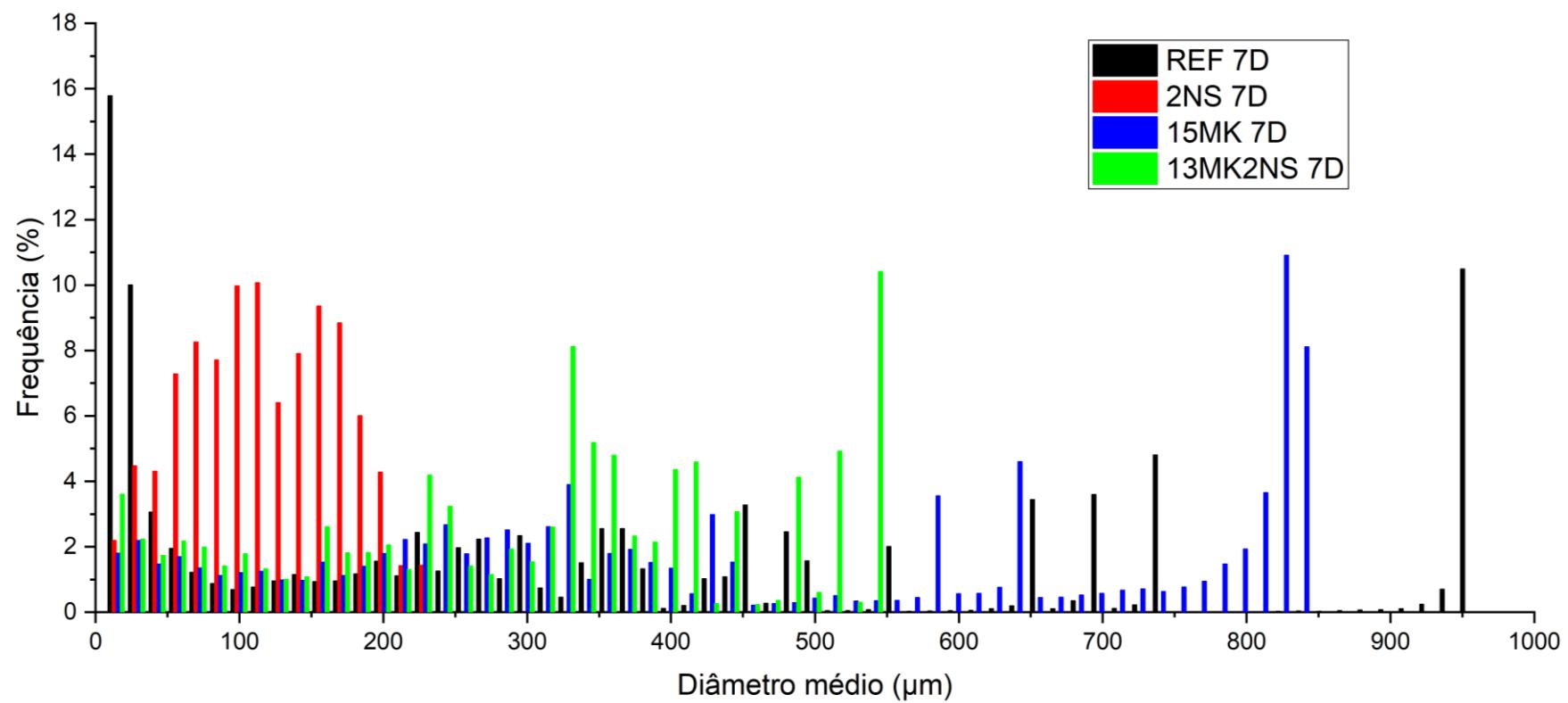


Figura 57- Porograma de frequência por diâmetro médio com 7 dias de hidratação

A Tabela 12 apresenta os resultados de porosidade aberta e fechada das pastas produzidas com 7 dias. A partir da análise da tabela, observa-se que a mistura REF apresentou maior porosidade e as demais misturas com MCS apresentaram os menores valores de porosidade total em relação a referência, o que evidencia que a utilização desses MCS refinou a matriz porosa, destacando a mistura 2NS com o menor valor de porosidade total, 14%. Ademais, observou-se que as misturas com MK tiveram menor valor de porosidade em relação a referência, com valores de 29% e 22% para as misturas 15MK e 13MK2NS, respectivamente. O estudo realizado por Frías e Cabrera (2000) avaliou a porosidade de pastas de cimento com substituição por metacaulim e, por meio de porosimetria por intrusão de mercúrio, verificaram que a porosidade total diminuiu com o tempo, como é esperado pelo avanço da hidratação, destacando aumento significativo da redução da porosidade a partir de 7 dias.

Tabela 12 - Porosidade aberta e fechada das pastas 7 dias de hidratação

Amostras	Porosidade total (%)	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)
REF	66,0	5,0	61,0
2NS	14,0	0,0	14,0
15MK	29,0	2,0	27,0
13MK2NS	22,0	3,0	19,0

A Figura 58 apresenta a visualização da matriz porosa das misturas produzidas com 28 dias. A partir da análise visual da figura, foi possível observar que as amostras contendo MK e NS apresentaram uma porosidade maior, quando comparadas com a mistura REF. Porém, percebe-se que as amostras com MK apresentam uma distribuição homogênea de poros, ao passo que, as amostras REF e 13MK2NS, aparentemente, seguem com distribuição heterogênea.

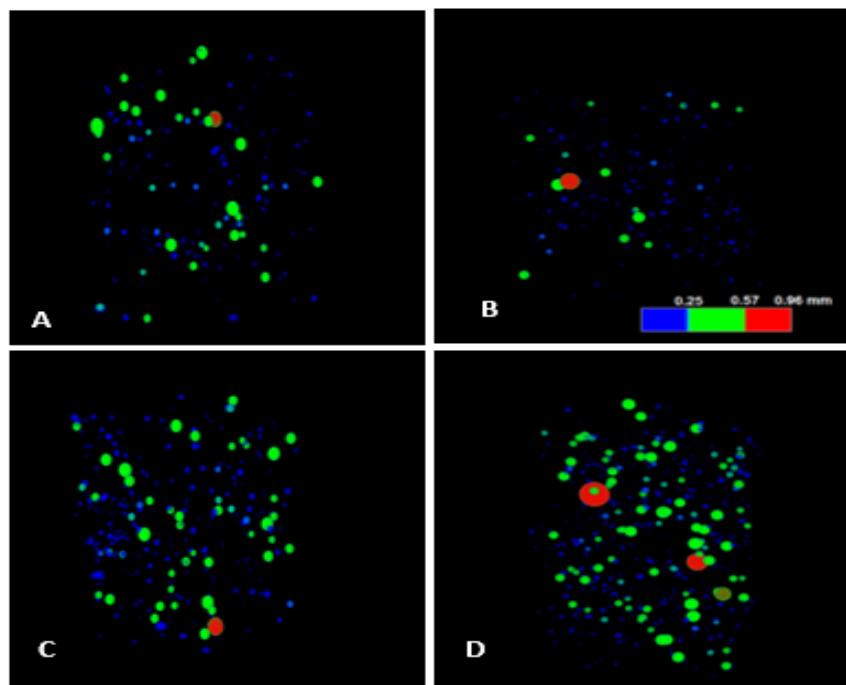


Figura 58- Visualização em 3D da matriz porosa com 28 dias de hidratação. A) REF, B)2NS, C)15MK, D)13MK2NS. Escala: Azul: 0,25mm; Verde: 0,57mm; Vermelho: 0,96 mm.

A Figura 59 apresenta o porograma de volume intrudido das misturas com 28 dias de hidratação. A partir da análise da figura, verificou-se que os resultados corroboram com os apresentados na análise visual (Figura 58), tendo em vista a maior incidência de poros maiores que 0,57mm na amostra 13MK2NS, apesar da distribuição ser heterogênea. No entanto, a maior porosidade total, como descrito na Tabela 13, estão presentes nas amostras REF e 15MK, sugerindo que, mesmo a amostra REF tendo 100% de clínquer, as misturas contendo MCS influenciaram na porosidade total das misturas por meio de reações químicas. Assim, o efeito químico dos MCS pode ser caracterizado sob três aspectos: pelo aumento da velocidade de reações de hidratação, que também são impulsionadas pelo efeito físicos; pelo aumento de pontos de nucleação; e pela reação pozolânica, que ocorrem durante o processo de hidratação do cimento Portland (Antoni, M. et al., 2012a; Lothenbach, Scrivener e Hooton, R D, 2011; Taylor, 1997). Destaca-se ainda que, pela análise da Tabela 13, a amostra 2NS foi a que apresentou menor porosidade total dentre todas as outras amostras na idade de 28 dias.

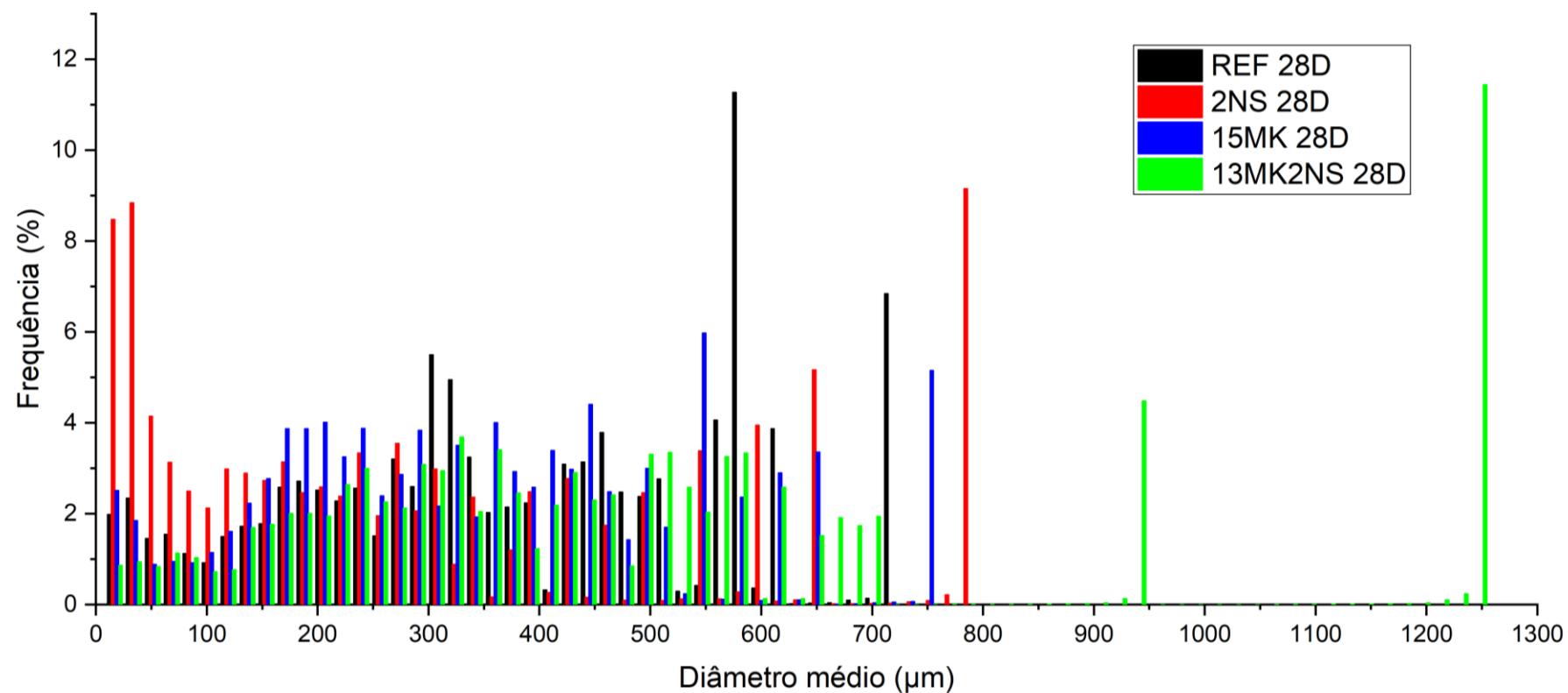


Figura 59- Porograma de frequência por diâmetro médio com 28 dias de hidratação

Tabela 13 - Porosidade aberta e fechada das pastas 28 dias de hidratação

Amostras	Porosidade total (%)	Porosidade aberta (%)	Porosidade fechada (%)
REF	31,0	2,0	29,0
2NS	20,0	1,0	19,0
15MK	22,0	5,0	17,0
13MK2NS	12,0	3,0	9,0

Muitos artigos da literatura citam a inter-relação existente entre a resistência dos materiais e a sua porosidade, ressaltando relação inversa entre tais parâmetros. Essa relação pode ser expressa pelo modelo geral apresentado por Mehta e Monteiro (2008). Assim, microestruturalmente, a pasta endurecida é composta basicamente por três fases: a sólida, composta basicamente pelo C-S-H e CH; a líquida, composta pela água que pode estar sob diversas formas no interior do material (não combinada, fisicamente adsorvida e quimicamente combinada); e os vazios, compostos principalmente pelo ar incorporado, ar aprisionado, pelos vazios capilares e pelo espaço interlamelar do C-S-H. Em um material, a resistência se concentra primordialmente na parte sólida do mesmo; assim, pode-se concluir que os vazios são prejudiciais à resistência (IBRACON, 2022).

Dessa forma, ao analisar a porosidade fechada de todas as misturas (REF, 2NS, 15MK e 13MK2NS) para todas as idades (1,3,7 e 28 dias), a mistura REF apresentou os maiores valores de porosidade fechada, em relação as demais misturas produzidas. No entanto, é importante entender que essas análises são feitas para macroporos que, nesse caso, irá influenciar no resultado de resistência à compressão. Ademais, menciona-se que tanto o ar aprisionado no momento da mistura, quanto o ar incorporado por meio do emprego de aditivos, também exercem uma influência significativa da resistência final do material (IBRACON, 2022).

Contudo, Mehta e Monteiro (2008) citam que não são todos os vazios que podem influenciar no resultado de resistência, pois deve-se considerar que as concentrações de tensão com posterior ruptura iniciam primordialmente nos grandes vazios capilares e na zona de transição agregado/pasta; vazios capilares com diâmetros médios maiores do que 50nm, que podem ser denominados de macroporos, apresentam uma influência significativa na resistência e na permeabilidade da pasta; enquanto que os microporos (vazios com diâmetros menos do que 50 nm) têm uma maior influência na retração por secagem e na fluência da pasta endurecida. Com isso, deve-se considerar que a porosidade

total apresenta uma menor influência na resistência do que a distribuição do tamanho dos poros, que afetada pela relação água/cimento e pelo grau de hidratação da pasta.

Segundo Zhaao (2024), a presença de poros fechados reduz a resistência à compressão do concreto. Isso ocorre porque eles reduzem o volume efetivo da matriz dentro do material, enfraquecendo assim a capacidade de carga do material. Além disso, aumentam a probabilidade de concentração de tensão, tornando o material mais propenso a falhas.

4.3.2 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

Os resultados obtidos a partir do ensaio de PIM apresentam curvas de volume intrudido e acumulado de mercúrio. Tais resultados fornecem informações de diâmetro de poros (nm) e volume de Hg intrudido (ml/g). Ademais, a partir dos resultados obtidos, verificou-se variação da faixa de poros entre 5 nm a 350 μm de diâmetro.

A Figura 60 apresenta o porograma de volume intrudido de poros das misturas produzidas com 1 dia de hidratação. Assim, a partir da análise da figura, é possível observar que o primeiro pico de volume intrudido está localizado no intervalo entre 5 nm e 8 nm (poros de gel). Percebe-se, assim, que o primeiro pico tem tendência a se deslocar em relação ao eixo das abscissas, o que indica que quanto maior o deslocamento para a esquerda, maior será o refinamento da matriz porosa. Assim, destaca-se que o maior pico de volume intrudido é observado na mistura 13MK2NS, seguida das misturas 15MK e 2NS respectivamente, sugerindo certo refinamento de poros, em relação a mistura REF. De acordo com Avet e Scriviner (2016), esse refinamento acompanhado pela diminuição do volume de poros pode ser um efeito das reações pozolânicas e, no caso das amostras 13MK2NS ter um efeito sinérgico adicional entre o MK e a NS. Ainda na idade de 1 dia, observou-se um resultado inesperado em relação ao primeiro pico, no qual a mistura 2NS apresentou menor volume intrudido do que a mistura 15MK, porém, isto pode ser explicado pela melhor distribuição de poros na mistura 2NS, obtido a partir da análise da área do gráfico na região de entre 5 nm e 8 nm, quando comparado a mistura 15 MK. Além disso, o segundo maior pico de volume intrudido ocorreu entre, aproximadamente, 50 nm e 100 nm (mesoporos), e foi possível observar que as misturas 15MK, 2NS e 13MK2NS apresentaram maior deslocamento para esquerda, em relação a mistura REF, o que indica um maior refinamento nessa faixa de poros.

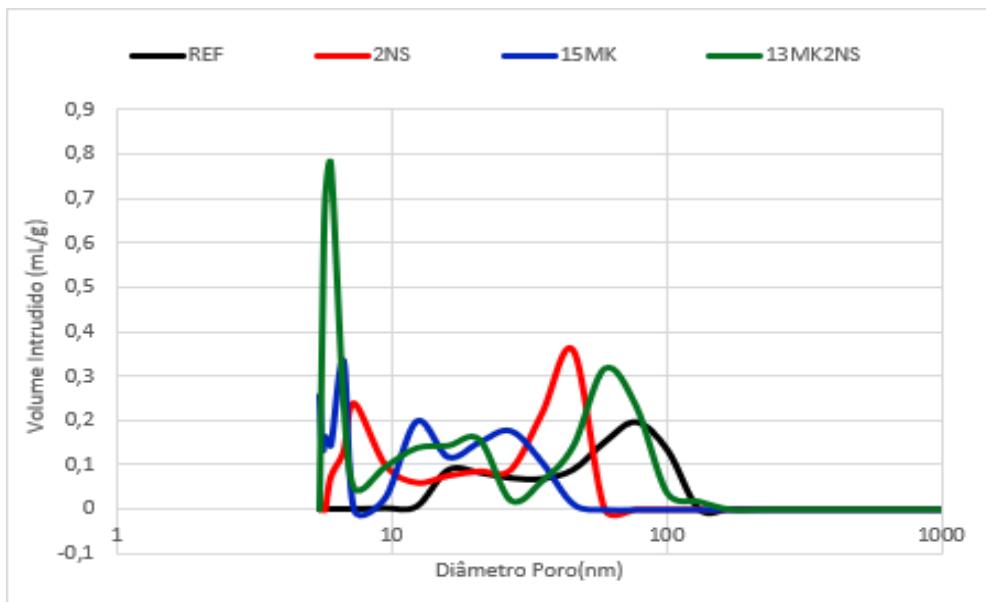


Figura 60- Porograma de volume intrudido dos poros com 1 dia.

A Tabela 14 apresenta a porosidade total e diâmetro médio das misturas produzidas com 1 dia de hidratação. Os resultados dessa tabela corroboram os resultados das análises da figura 60, nos quais as porosidades totais das misturas 13MK2NS, 2NS e 15MK foram 18,9%, 23,5% e 26,70%, respectivamente. No entanto, o deslocamento dos picos para a esquerda, em relação a amostra REF, teve influência na diminuição do diâmetro médio de poros das misturas 13MK2NS, 15MK e 2NS, com valores de 14,7nm, 18,8 nm e 19,9 nm, respectivamente.

Tabela 14 - Porosidade e diâmetro médio das pastas 1 dia de hidratação

Mistura	Porosidade Total (%)	Diâmetro Médio(nm)
REF	32,29	28,5
NS	23,50	19,9
15MK	26,70	18,8
13MK2NS	18,90	14,7

A Figura 61 apresenta o programa de volume acumulado das misturas produzidas na de 1 dia. Os resultados presentes nessa figura, corroborando os dados de porosidade total da Tabela 14, no qual a mistura 13MK2NS apresenta menor volume acumulado, em relação as demais misturas 2NS, 15MK e REF. Assim, verifica-se que ocorreu uma redução na porosidade total de 51%, 34% e 30% nas misturas 13MK2NS, 2NS e 15MK, respectivamente, em comparação a mistura REF.

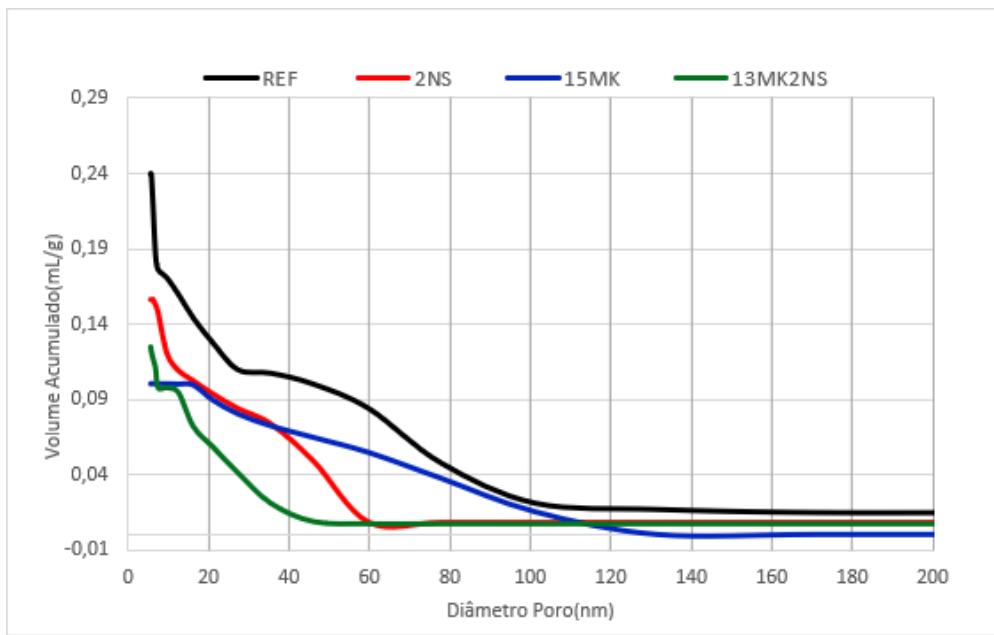


Figura 61- Porograma de volume acumulado com 1 dia de hidratação

A Figura 62, assim como a Tabela 15, apresentam resultados dos ensaios realizados na idade de 3 dias de hidratação.

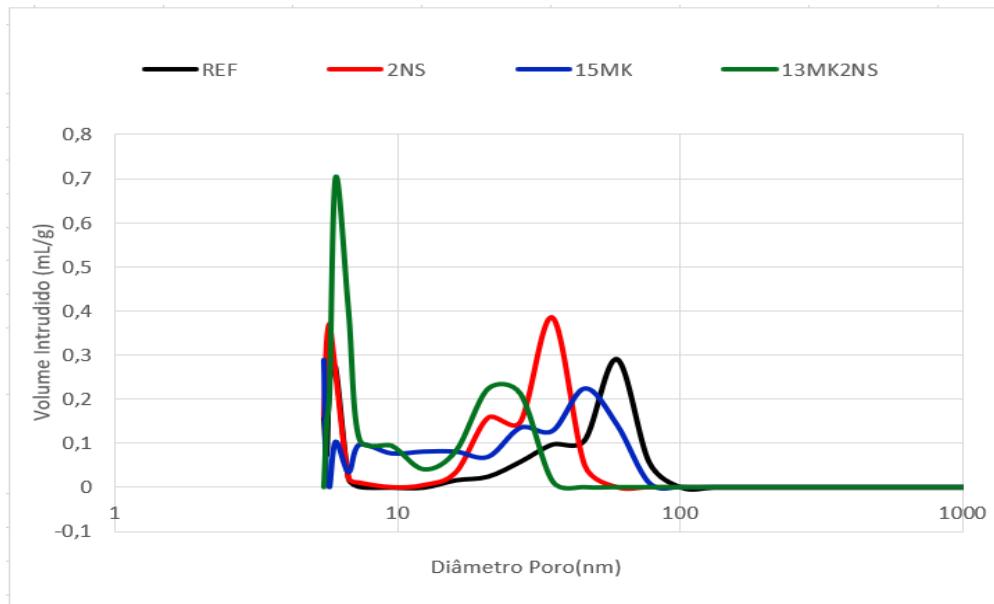


Figura 62- Porograma de volume intrudido com 3 dias de hidratação

Ao analisar a Figura 62, observa-se que o primeiro pico de volume intrudido está localizado entre 8 e 10 nm. Assim, percebe-se que a mistura 13MK2NS apresentou maior volume intrudido, seguido das misturas 2NS, REF e 15MK, o que aponta maior refinamento da mistura ternária (13MK2NS). Ao avaliar o segundo pico de volume intrudido, que ocorreu na faixa de poros entre 20 nm e 100 nm, verificou-se que a mistura

13MK2NS apresentou maior refinamento (deslocamento à esquerda), seguido das misturas 2NS, 15MK e REF. Adicionalmente, observou-se que o deslocamento de todas as misturas foi ainda mais considerável, nessa faixa de poros, em relação aos resultados de 1 dia, o que indica que na idade de 3 dias, as reações químicas associadas ao uso de MCS aumentam e originam um maior refinamento de poros.

Ao analisar a Tabela 15, verificou-se que a mistura REF apresentou maior porosidade total 27,59% e menor diâmetro médio 22,9 nm, e a mistura 13MK2NS apresentou menor porosidade total 17,60% e menor diâmetro médio 10,6 nm. No entanto, a mistura 2NS não seguiu a mesma premissa da relação em porosidade total e diâmetro médio, o que pode estar associado com maior facilidade de aglomeração da nanossílica, tendo em vista que é o MCS com maior superfície específica.

Tabela 15 - Porosidade e diâmetro médio das pastas 3 dias de hidratação

Mistura	Porosidade Total (%)	Diâmetro Médio(nm)
REF	27,59	22,9
2NS	21,31	18,1
15MK	25,45	17,9
13MK2NS	17,60	10,6

Com relação a REF, as amostras 2NS, 15MK e 13MK2NS diminuíram sua porosidade total cerca de 23%, 8% e 36% respectivamente. É possível notar na Figura 62 que apesar da curva referente a mistura REF ter inicialmente se deslocado para esquerda, ainda sim esta amostra tem maior porosidade total, corroborando com os resultados que apontam o menor refinamento de poros na amostra REF. Em relação a REF, as amostras 2NS, 15MK e 13MK2NS diminuíram sua porosidade total cerca de 23%, 8% e 36% respectivamente. É possível na figura 62 que apesar da curva referente a mistura REF ter inicialmente se deslocado para esquerda, ainda sim esta amostra tem maior porosidade total,

corroborando com os resultados que apontam o menor refinamento de poros na amostra referência.

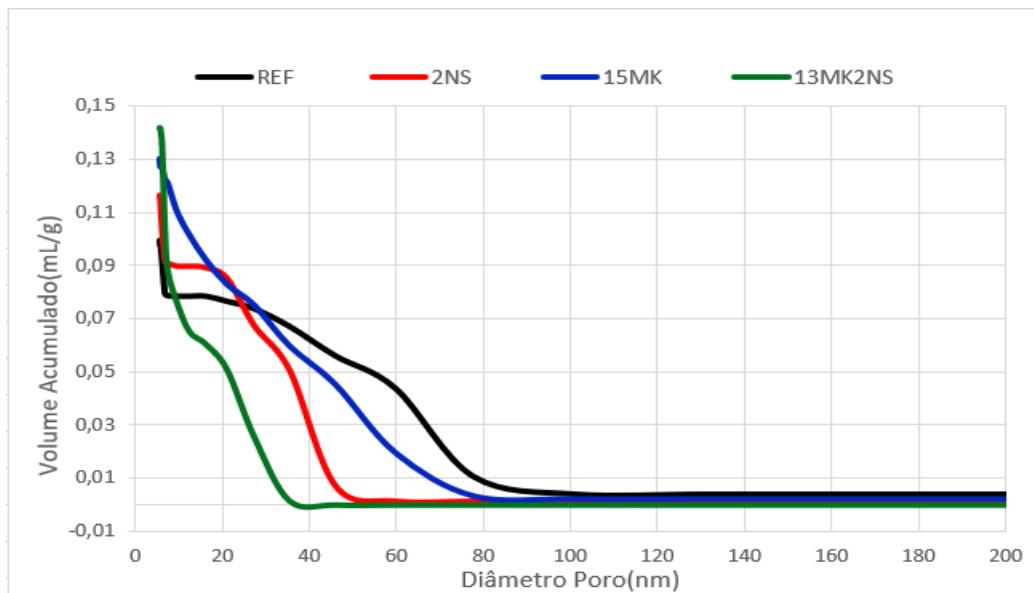


Figura 63- Porograma de volume acumulado com 3 dias de hidratação

Destaca-se ainda que desde as primeiras idades de hidratação já houve um significativo refinamento da estrutura porosa da mistura 13MK2NS como apresentado na Figura 63, tendo em vista que pequenas quantidades de NS exercem grande influência na microestrutura de materiais cimentícios (ANDRADE *et al.*, 2019; FRAGA *et al.*, 2020; SOUSA e RÊGO, 2021; MARTINS, 2022). Adicionalmente, menciona-se que o volume de porosidade total da mistura 15MK já é menor do que a mistura REF, sugerindo assim o início da reação pozolânica do MK.

A Figura 64 apresenta o porograma de volume intrudido com 7 dias de hidratação. Assim, foi possível observar que ocorreu uma acentuada formação de poros de gel (0,5 a 10 nm) nas misturas 2NS, 15MK e 13MK2NS, evidenciando, assim, que as misturas que contém os MCS são capazes de aumentar a formação de poros menores na mistura, tendo em vista a formação de C-S-H adicional na matriz cimentícia, que contribui para o processo de refinamento na rede porosa. Além disso, as misturas que contém NS (2NS e 13MK2NS), foram as que se destacaram quanto a menor formação de poros capilares médios (10 a 50 nm) que são responsáveis pela resistência à compressão, segundo a literatura.

Assim, esse resultado entra em consonância com os resultados de resistência à compressão (Figura 51), no qual as misturas 2NS e 13MKNS apresentaram maiores resultados de resistência mecânica na idade de 7 dias. Dessa forma, é possível observar

também que o volume de porosidade total para as misturas REF e 2NS são maiores comparadas as demais misturas, isto porque, a partir desta idade, o MK já está com alta reatividade e contribuindo com as reações pozolânicas, refinando, assim, a matriz porosa.

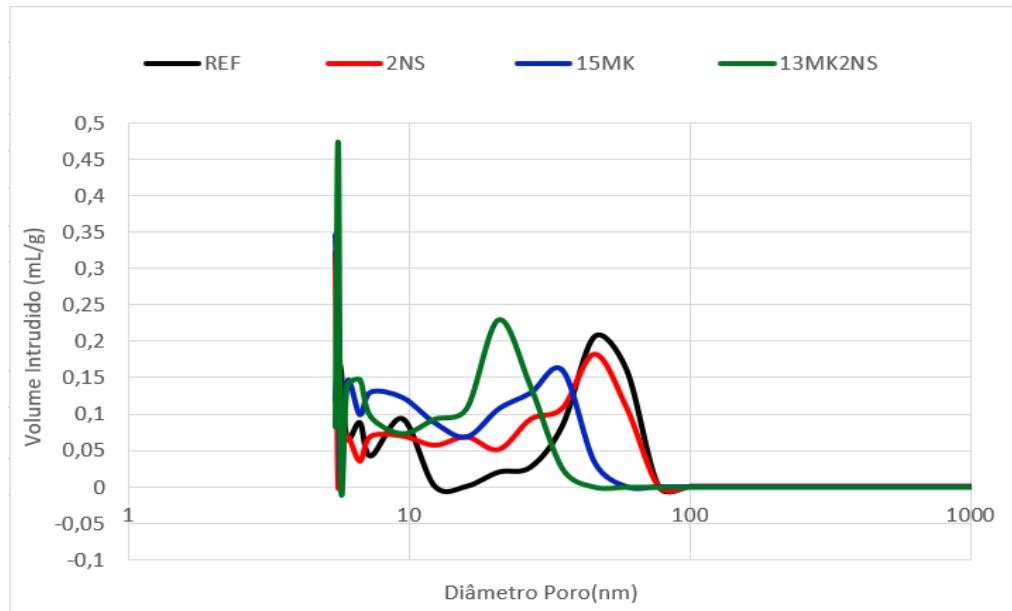


Figura 64- Porograma de volume intrudido com 7 dias de hidratação.

A Tabela 16 apresenta a porosidade e diâmetro médio das pastas com 7 dias de hidratação. Com isso, os resultados mostram que a diminuição de porosidade total, em relação a REF nas misturas 2NS, 15MK e 13MK2NS foram de 0,6%, 5,6% e 15%, respectivamente. Assim, a diferença pequena das misturas REF e 2NS pode ser explicada tendo em vista que a mistura que contém somente nanossílica já está tendendo a estabilizar os efeitos da reação pozolânica, enquanto a mistura com MK está com tendência de aumentar a intensidade da reação, o que explica a maior diferença de porosidade das misturas contendo MK.

Tabela 16 - Porosidade e diâmetro médio das pastas com 7 dias de hidratação

Mistura	Porosidade Total (%)	Diâmetro Médio(nm)
REF	17,94	17,9
2NS	17,85	17,8
15MK	16,93	15
13MK2NS	15,11	10

A Figura 65 mostra o acúmulo do volume de mercúrio medido para todas as amostras estudadas na idade de 7 dias. Os resultados corroboram os de porosidade total da Tabela

16. Dessa forma, apesar dos menores deslocamentos para baixo das misturas REF e 2NS, na faixa entre 80 a 200 nm, os menores diâmetros médios dos poros foram das misturas 13MK2NS e 15MK. Assim, atuando na porosidade do material cimentício, a incorporação de NS leva à redução da penetração de íons cloreto, refina a estrutura dos poros do concreto e mais importante levar à 42 redução da porosidade na zona de transição. A redução da porosidade diminui a permeabilidade do concreto e ajuda a controlar os processos de lixiviação que atacam a matriz (LIM et al., 2018).

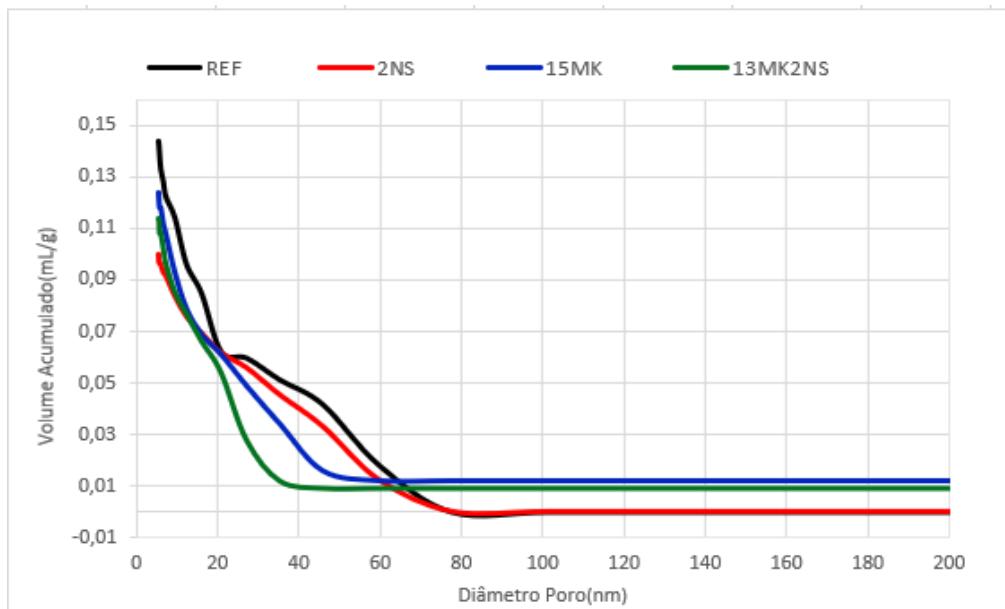


Figura 65- Porograma de volume acumulado com 7 dias de hidratação.

A Figura 66 apresenta o porograma de volume intrudido com 28 dias de hidratação. Os resultados evidenciam que o maior pico de volume intrudido apresentado na faixa de 8 a 10 nm foi o da mistura 13MK2NS, seguido das misturas 2NS, 15 MK e REF respectivamente. Além disso, no segundo pico (10 a 80nm) houve um deslocamento para esquerda na ordem: 13MK2NS, 15MK, 2NS e REF, o que indica que quanto maior o deslocamento para esquerda do gráfico, maior será o refinamento dos poros.

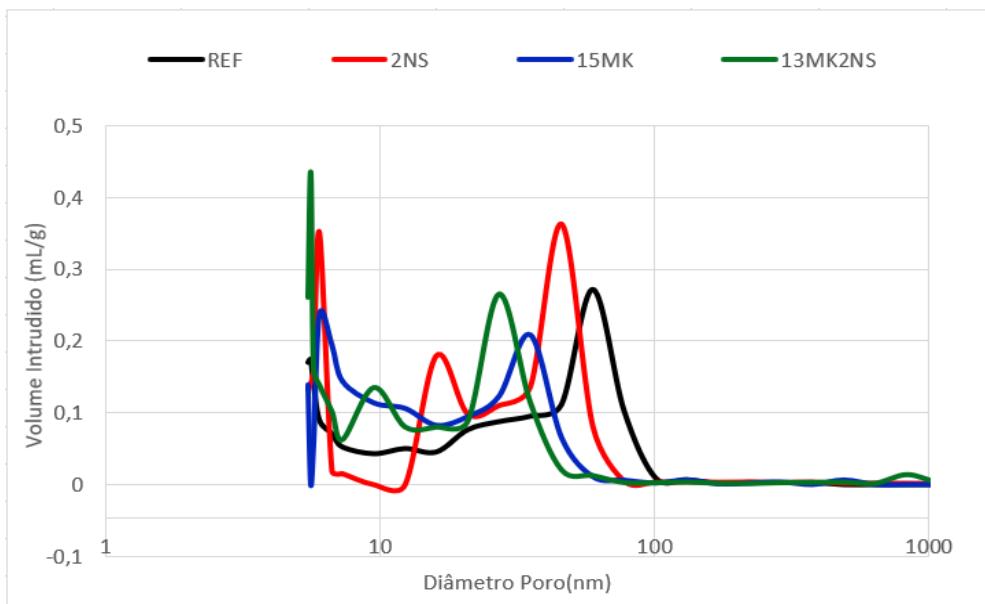


Figura 66- Porograma de volume intrudido com 28 dias de hidratação.

Na idade de 28 dias, Chen (2010) cita que o efeito pozolânico do MK causa a decomposição de grandes cristais de CH em partículas nanométricas, que ocupam os poros do gel na idade de 28 dias. Além disso, esse processo melhora as características micromecânicas do gel C-(A)-S-H e promove a formação do gel C-(A)-S-H que, de acordo com os estudos de Wenwen Ding (2024), comprovam que com o aumento da idade, essas matrizes cimentícias sofrem uma diminuição notável na porosidade total e um aparente aumento na densidade.

Ademais, algumas hipóteses para explicar o maior refinamento da mistura ternária são citadas pelos estudos de J.E. Rossen (2018) e I.G. (Richardson 1999), que mencionam que após a adição de NS e MK, a morfologia do C-S-H evolui de um modelo semelhante a uma fibra para uma semelhante a uma folha, o que, provavelmente, leva ao refinamento da porosidade e a melhoria da durabilidade das pastas, pois modifica os poros capilares grandes para pequenos, tornado a estrutura mais densa por conta do efeito sinérgico causado pela NS e o MK, o que reafirma a correlação com o resultado de resistência mecânica da pasta ternária. De acordo com Ribeiro (2022), ao qual foi realizado com os mesmos materiais e traços utilizados nesse trabalho, ao comparar as alterações da formação do C-S-H, a partir dos resultados de comprimento médio da cadeia (MCL), foi possível constatar que a nanossílica facilitou a entrada de alumínio na cadeia do C-S-H, haja vista que a mistura ternária (13MK2NS) apresentou maior valor de MCL em todas as idades de análise, o que mostra ação sinérgica entre esses dois MCS.

A Tabela 17 apresenta os resultados de porosidade e diâmetro médio das pastas com 28 dias de hidratação. Assim, foi possível observar que a pasta 2NS apresentou maior refinamento da microestrutura da matriz em relação a pasta referência (REF). Esse comportamento está associado à redução média do tamanho dos poros de cerca de 9 %, justificada pela reação pozolânica da NS contribuir para o refinamento da estrutura dos poros (R. Liu, H. Xiao 2018). Ademais, aos 28 dias observa-se a sinergia do MK e NS na pasta 13MK2NS, tendo em vista que a redução do tamanho médio dos poros foi de cerca de 52%, em relação a REF. Complementarmente, verifica-se que mesmo com menos de 15% de clinquer, a mistura 13MK2NS ainda apresentou estrutura porosa mais densa, em relação as demais misturas, evidenciando o efeito sinérgico e a relação com os resultados de resistência à compressão.

Tabela 17 - Porosidade e diâmetro médio das pastas com 28 dias de hidratação

Mistura	Porosidade Total (%)	Diâmetro Médio(nm)
REF	17	17,2
2NS	16,2	15,2
15MK	16	13,5
13MK2NS	13,5	9

Por fim, verificou-se que, a partir da análise de volume acumulado das misturas na Figura 67, as misturas contendo metacaulim 15MK e 13MK2NS, obtiveram menor formação de volume de poros na faixa entre 10 e 50 nm, que é a região relacionada com a resistência mecânica e a qual influência na durabilidade dos materiais cimentícios, uma vez que respondem pela permeabilidade da matriz cimentícia e absorção de agentes agressivos (Metha e Monteiro, 2014).

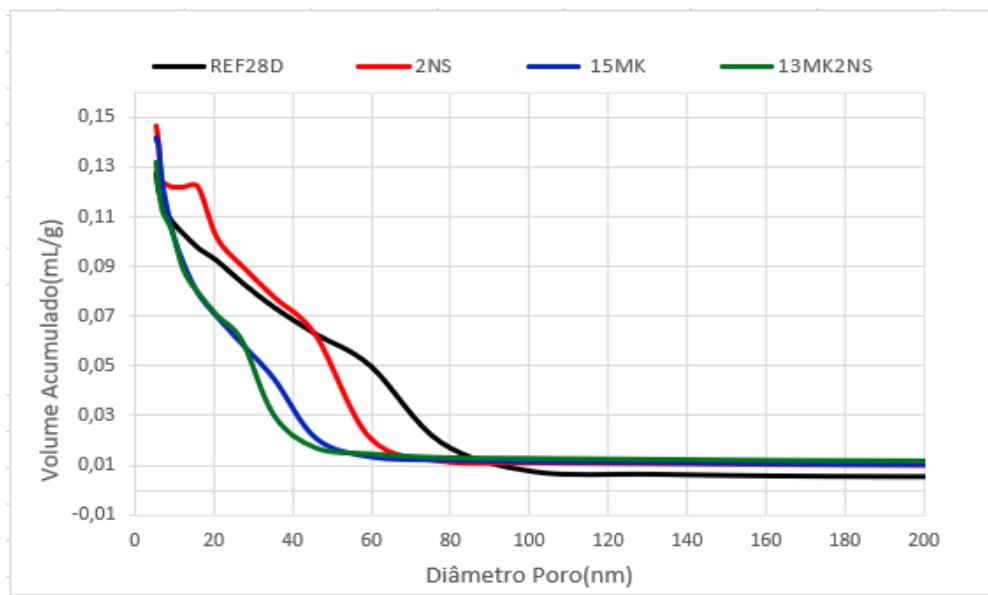


Figura 67- Porograma de volume acumulado com 28 dias de hidratação.

4.3.3 Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH)

Os resultados obtidos a partir da técnica do BJH aos 28 dias de hidratação são apresentados nas Figuras 68 e 69, nas quais respectivamente, apresentam curvas distribuídas e acumuladas, assim como a Tabela 18 apresenta a porosidade total de cada mistura. Tais resultados fornecem, inicialmente, informações de diâmetro de poros (nm) e volume de poros ou volume de nitrogênio adsorvido (cm^3/g). Ademais, a porosidade total foi calculada por meio do volume e massa de cada amostra.

A partir da análise da Figura 68, o pico em torno de 4 nm sugere a formação de lamelas de C-S-H, principalmente, nas misturas que contém nanossílica (2NS e 13MK2NS), tendo em vista que partículas menores podem facilitar a nucleação e o crescimento dos produtos de hidratação do cimento nas superfícies do MCS, acelerando a hidratação inicial do cimento e, portanto, o desenvolvimento da resistência (Fu et al., 2022; Snellings et al., 2022). Essa reação é conhecida como reação pozolânica e corresponde ao efeito químico da NS em meio cimentício. Segundo Ribeiro (2022) Os resultados qualitativos (DRX), quantitativos (TG/DTG) e semi-quantitativos (FTIR) do consumo de hidróxido de cálcio (CH) mostraram que a mistura ternária (13MK2NS) foi a que apresentou comportamento mais expressivo no consumo de CH a partir da reação pozolânica, dentre as misturas produzidas, principalmente a partir dos 3 dias de hidratação.

Fisicamente a NS atua na redução do tamanho dos poros capilares, funcionando como ponto de nucleação, estimulando a hidratação e reduzindo a absorção de água. Além disso melhora a zona de transição entre o agregado e aglomerante, melhorando sua resistência (Sanchez e Sobolev, 2010b; Singh, Kalra e Saxena, 2017).

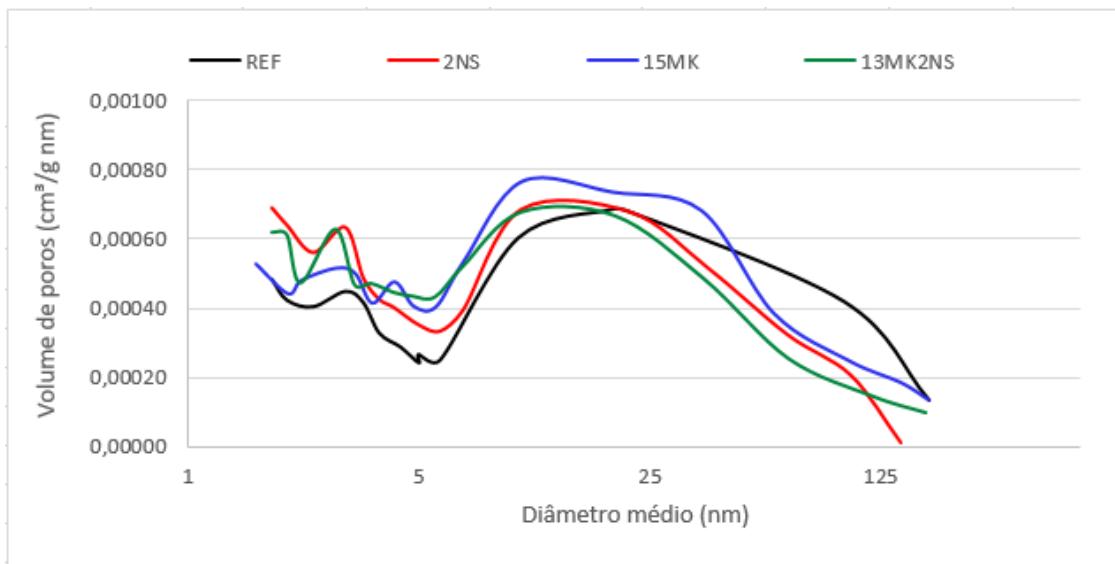


Figura 68- Porograma de volume intrudido dos poros aos 28 dias

Observa-se, na Figura 68, que os traços da curva apresentam uma padronização bimodal acerca da apresentação dos picos de volume de poros. O primeiro pico, que está localizado em 1,6 nm, nas amostras 2NS e 13MK2NS são mais homogêneos, em relação a amostra 15 MK e REF, embora não haja deslocamento considerável para os diâmetros, e a variação de volume entre as amostras seja pequena.

Os resultados de REF, 2NS e 13MK2NS se sobressaem em relação ao 15MK. Após a ocorrência do primeiro pico de poros, houve uma dispersão entre as amostras e o segundo acréscimo considerável de volume de poros apresentou heterogeneidade. Ainda analisando a Figura 68, percebe-se, qualitativamente, deslocamentos de eixos em relação das abscissas, no qual o deslocamento, se dá no segundo pico, do comportamento bimodal, predizendo um refinamento de poros, principalmente, nas misturas 2NS, 15MK e 13MK2NS. É possível dizer que o traço REF tem uma percepção maior de poros maiores, quando comparado a todos os outros traços, e que as misturas 13MK2NS tem percepção de poros menores com relação às outras misturas.

Como apresentado nos estudos de Silva (2000), para misturas com materiais cimentícios suplementares (MCS) com alta reatividade como é o caso da NS e MK, foi indicado pela

curva de distribuição de volume de poros entre 0,2 e 20nm que houve maior predominância de poros desta faixa citada.

A Figura 69 e a Tabela 18 apresentam dados de volume total de poros (cm^3/g) e porosidade total (%). É notório que o traço 13MK2NS e 2NS apresenta uma porosidade menor que os demais, seguido por 15MK e REF. Os decréscimos de porosidade para os traços 2NS, 15MK e 13MK2NS em relação ao REF, foram de 9%, 3,2% e 15%, respectivamente. Apesar de se observar, graficamente, um refinamento de poros para as amostras contendo adições, a porosidade total parece não sofrer grandes modificações para o traço contendo somente MK. Corroborando com os estudos realizados por Hilário, 2019 onde afirma que a porosidade total diminui de pastas com MCS com relação aquelas sem adições minerais.

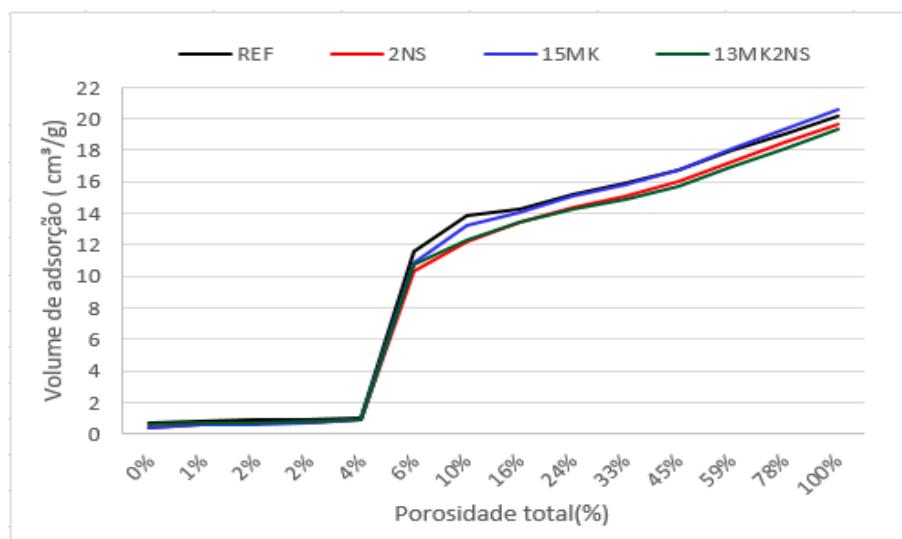


Figura 69- Porograma de volume acumulado dos poros aos 28 dias

Com a técnica de BJH, percebeu-se poros variando de, aproximadamente, 1,6 nm a 80 nm de diâmetro. O espectro poroso alcançado foi limitado a 180 nm de diâmetro de poros, por se tratar de um método dependente da condensação de gases para a medição de porosidade.

Tabela 18 - Porosidade das pastas BJH

Mistura	Porosidade total (%)
REF	22,50
NS	20,5
15MK	21,9
13MK2NS	19,1

4.3.4 Correlação entre as técnicas de μ CT, BJH, PIM e resistência a compressão

A Tabela 19 é composta por porosidade de todas as técnicas analisadas e a correlação com o resultado de resistência à compressão, com todas as misturas, mas somente para a idade de 28 dias, já que é a idade que é comum para todas as técnicas analisadas e ensaio mecânico neste estudo. É possível notar que há correlação entre a porosidade total e a resistência mecânica das amostras, mesmo não apresentando resultados semelhantes, eles seguem um comportamento em relação as misturas analisadas.

Tabela 19 - Correlação de porosidade total aos 28 dias entre as diferentes técnicas e resistência a compressão

Amostras	Porosidade total (%)			Resultado (MPa)
	μ CT	BJH	PIM	
REF	31,0	22,5	17,0	45,9
2NS	20,0	20,5	15,2	63,9
15MK	22,0	21,9	13,5	59,2
13MK2NS	12,0	19,1	9	65,1

As análises de porosidade total das pastas de cimento com MK e /ou NS apresentam correlação com a resistência mecânica. A adição de NS e/ou MK contribuíram para diminuição de espaços vazios e para o ganho de resistência mecânica (SENFF et al., 2010; PEREZ et al., 2015; DURGUN e ATAHAN, 2017; JAMSHEER et al., 2018). O ensaio de PIM como apresentado na tabela 19, apresentou menor porosidade total nas misturas contendo MCS, ainda que o resultado de porosidade total da amostra de 2NS, tenha se apresentado divergência do esperado com relação a amostra 15MK. É possível observar também na tabela 19, que os resultados de BJH e resistência à compressão são inversamente proporcionais assim como os resultados de μ CT, indicando maior resistência à compressão para pastas com menor porosidade total.

A comparação entre as técnicas PIM e BJH aponta que o tamanho dos poros obtidos está sujeito a paralelismos e convergências. Mesmo com as particularidades e limitações de cada técnica, é possível observar que há uma similaridade de análise quando comparamos PIM com BJH, pois ao analisarmos essas técnicas podemos perceber que tem tendência a captar picos de diâmetro de poros similares. Já a técnica de μ CT diferencia-se das demais por se tratar de uma análise realizada para diâmetros médios maiores e por isso não pode mais ser considerada como análise de poros paralela as demais, e sim como

complementar. Segundo Cnudde et al. (2009), as principais razões para as diferenças entre os resultados de porosidade são explicadas pelas diferentes faixas mensuráveis de tamanho de poro, além da base física das medições de cada técnica. Os resultados de porosidade total da Tabela 19, atendem a essas limitações.

Os tamanhos de poros apresentados pela técnica de PIM, ocupam a maior amplitude encontrada entre os métodos. Além de captar a maior faixa de poros. Já as técnicas de BJH e μ CT se apresentam de forma mais contida (mensurando uma menor amplitude de tamanho de poros) e limitadas a uma extremidade gráfica. O volume poroso captado pela técnica de BET está majoritariamente ligado aos mesoporos, isto é, à captação de pequenos e médios capilares. Ainda que limitada aos seus parâmetros, a técnica de BET se apresenta de forma simultânea à PIM. Por outro lado, o volume poroso captado pela técnica de μ CT está completamente ligado aos macroporos. Por ser uma técnica de imagem relativamente não limitada quanto ao tamanho máximo de poros, ela consegue captar os grandes poros que todas as outras técnicas são incapazes, por não depender da acessibilidade do meio penetrante (CNUDDE et al., 2009). Dessa forma, como já esclarecido, ela surge como complementação às demais.

5. CONCLUSÃO

Este trabalho foi desenvolvido com o intuito de avaliar as alterações a porosidade da matriz cimentícia de pastas ternárias com MK e NS a partir de diferentes técnicas. Para isto, foi realizado ensaios de Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) e Microtomografia computadorizada de raio x(μ CT) nas idades iniciais de 1, 3, 7 e 28 dias, além de os ensaios de Porosimetria por adsorção de nitrogênio (BJH) na idade de 28 dias, bem como avaliar o reflexo destas alterações na propriedade mecânica das misturas produzidas. Ao analisar os resultados neste estudo é possível chegar às seguintes conclusões:

- ✓ Nas idades iniciais de 1, 3 e 7, a utilização da NS foi importante para ganho de resistência. Embora a mistura 2NS tenha apresentado os maiores valores de resistência à compressão a 1, 3 e 7 dias, a mistura ternária 13MK2NS apresentou resultados equiparados, o que evidencia a sinergia entre esses materiais.
- ✓ A utilização de NS e MK combinados na mistura apresentaram maiores resultados de resistência a compressão e menor porosidade principalmente a partir da idade de três dias, mesmo com menor teor de clínquer na mistura, isso comprova o efeito sinérgico desses dois MCS.
- ✓ Ao analisar o comportamento de crescimento dos resultados de resistência à compressão, verificou-se que as misturas que não utilizaram MK (REF e 2NS) apresentaram tendência de estabilização a partir de 3 dias, já as misturas com MK (15MK e 13MK2NS) apresentaram tendência de crescimento mesmo após 28 dias.
- ✓ No ensaio de μ CT desde as primeiras idades contatou-se que as misturas contendo NS apresentaram menor porosidade. Isto porque a reação oriunda da NS permite a formação de produtos de hidratação que agem como ponto de nucleação e favorece a matriz porosa. Já a mistura REF apresentou maior porosidade total em todas as idades, isto porque o uso de MCS refinou a matriz porosa em todas as idades.
- ✓ A porosidade fechada foi maior em todas as idades na mistura REF, corroborando com os resultados de resistência a compressão, já que a faixa de poros analisadas no ensaio de μ CT (7 a 1000 μ) são macroporos e que neste caso tem influência nos resultados de resistência a compressão.

- ✓ No ensaio de PIM foi constatado desde as primeiras idades um efeito sinérgico entre o MK e a NS por conta das reações pozolânicas, provocando uma diminuição do diâmetro médio das misturas ternárias e o maior refinamento da rede porosa para todas as idades.
- ✓ Nos resultados de BJH foi possível constatar que a rede porosa apresentou heterogeneidade, mas ainda sim as misturas contendo MCS tem maior formação de poros em géis comparado a mistura REF.
- ✓ Foi possível observar que para cada faixa de poros uma técnica é mais indicada. Para microporos e mesoporos a técnica mais representativa é o BJH e o PIM, e para avaliação dos macroporos e porosidade fechada é a mais indicada μ CT
- ✓ Ao realizar o comparativo de todas as técnicas é possível dizer que as principais razões para as diferenças entre os resultados de porosidade são explicadas pelas diferentes faixas mensuráveis de tamanho de poro, além da base física das medições de cada técnica.

Foi possível fazer correlação entre a porosidade das pastas de cimento com MK e/ou NS e os resultados de resistência a compressão. No entanto, é necessário ressaltar que os resultados de porosidade total pelas diferentes técnicas foram complementares em relação ao tamanho dos poros e isso interfere na análise referente a cada uma das técnicas de avaliação da porosidade. Mais estudos devem ser realizados para aprofundar o conhecimento entre a correlação entre porosidade e resistência à compressão das pastas de cimento.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

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

- Realizar ensaio de imagem que consiga ter maior amplitude de análise entre mesoporos e macroporos, para que seja possível construir um perfil de porosidade com maior representatividade.
- Realizar o estudo de porosimetria e resistência mecânica dessas misturas ternárias com concretos convencionais, a fim de verificar o comportamento desses MCS em maior escala.
- Realizar o estudo de durabilidade e correlacionar com a porosidade em concretos com misturas ternárias.

6. REFERÊNCIAS

ABELL, A. B.; WILLIS, K. L.; LANGE, D. A. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 211, p. 39-44, 1999.

ABHILASH, P. P., NAYAK, D. K., SANGOJU, B., KUMAR, R., & KUMAR, V. Effect of nano-silica in concrete; a review. *Construction and Building Materials*, 278, 2021. 122347. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122347>

ABHILASH, P. P., POTAPOV, V., KUMAR, R., KUMAR, V., & GUPTA, U. Integrated Effects of Metakaolin and Nano-silica in Superplasticizer-Free Mortar: An Analysis of Mortar Compressive Strength with Relative Strength, K-Factor and Clinker Savings. *Civil Engineering and Architecture*, 12(3), 1540–1561, 2024. <https://doi.org/10.13189/cea.2024.120321>

ABNT NBR 16607. NBR 16607 - Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega. Rio de Janeiro: ABNT: 4 p. 2017.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - NBR 15895 - Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT: 6 p. 2010.

ANTONI, M. et al. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, p. 1579–1589, 2012.

ALHAWAT, M.; ASHOUR, A. Bond strength between corroded steel and recycled aggregate concrete incorporating nano silica. *Constr. Build. Mater.* 237, 117441. 2020.

ALIGIZAKI, K. K. Pore structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements. London and New York: Taylor & Francis, 387 p. 2006.

ALLEN, T.; Particle Size Measurement: Volume 2: Surface Area and Pore Size Determination. (Particle Technology Series), Chapman and Hall, 5TH edition, 1997.

ALTAWAIHA, H., ALHOMAIDAT, F., & ELJUFOUT, T. A Review of the Effect of Nano-Silica on the Mechanical and Durability Properties of Cementitious Composites. *Infrastructures*, 8(9), 2023. <https://doi.org/10.3390/infrastructures8090132>

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

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

ANDRADE, D.; SILVA RÊGO, J. H. DA; MORAIS, P. C.; MENDONÇA LOPES, A. N. DE; ROJAS, M. F. Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength. *Construction and Building Materials*, v. 198, p. 445–455, 2019.

ASGHARI, Y., ESMAEIL MOHAMMADYAN-YASOUJ, S., & SAEID RAHIMIAN KOLOOR, S. Utilization of metakaolin on the properties of self-consolidating concrete: A review. *Construction and Building Materials*, 389(August 2022), 131605. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131605>

AYAD, A.; A.M. SAID, A.M. Using colloidal nano silica to enhance the performance of cementitious mortars, *Open J. Civ. Eng.* (2018) 82–90 <https://doi.org/10.4236/ojce.2018.81007>, 08.

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

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALANDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *Journal of the American Chemical Society*, v. 73, p. 373-380, 1951.

BORGES, P. M., SCHIAVON, J. Z., DA SILVA, S. R., RIGO, E., NEVES JUNIOR, A., POSSAN, E., & ANDRADE, J. J. DE O. Mortars with recycled aggregate of construction and demolition waste: Mechanical properties and carbon uptake. *Construction and Building Materials*, 387(April), 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.131600>

DAY, R. L.; MARSH, B. K. Measurement of porosity in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research*. v. 18, p. 63-73, 1988.

DE ALMEIDA FERREIRA, I. C., PACIORNIK, S., & DE ANDRADE SILVA, F. Microstructural investigation of concretes with recycled aggregates using X-ray microtomography. *Journal of Building Engineering*, 84, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.108487>

DE OLIVEIRA, A. M., OLIVEIRA, A. P., VIEIRA, J. D., JUNIOR, A. N., & CASCUDO, O. Study of the development of hydration of ternary cement pastes using X-ray computed microtomography, XRD-Rietveld method, TG/DTG, DSC, calorimetry and FTIR

techniques. *Journal of Building Engineering*, 64, 105616, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.105616>

DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. Generalized Log-Normal Distribution of Pore Sizes in Hydrated Cement Paste. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 38, n. 1, 1972.

EUROPEAN STANDARD. EN 1015-18: Methods of test for mortar for masonry: part 18: determination of water- absorption coefficient due to capillary action of hardened mortar. Brussels: European Committee For Standardization (CEN), 2002.

FLANNERY, B. P.; DECKMAN, H. W.; ROBERGE, W. G.; D'AMICO, K. L. Three-Dimensional X-ray Microtomography. *Articles*, v. 237, p. 1439-1444, 1987.

FRAGA, YURI SOTERO BOMFIM; RÊGO, JOÃO HENRIQUE DA SILVA; CAPUZZO, VALDIRENE MARIA SILVA; ANDRADE, DANIEL DA SILVA. Ultrasonication effect of silica fume and colloidal nanosilica on cement pastes. *Revista Materia*, ISSN 1517-7076 artigos e-12847, V 25, nº4. 2024. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620200004.1147>.

FRÍAS, M.; CABRERA, J. Pore size distribution and degree of hydration of metakaolincement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 4, p. 561–569, 2000.

GADAG, P. R., GHORPADE, V. G., & SUDARSANA RAO, H. Durability Study of Nano Influenced Metakaolin Concrete to Acid Attack. *Civil Engineering and Architecture*, 10(3), 1012–1035. 2022. <https://doi.org/10.13189/cea.2022.100319>

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

GARCIA, R.; HENAO, N.; LA RUBIA, M. A. DE; MORAGUES, A.; FERNANDEZ, J. Early contributing nanostructured cementitious matrix designs: Benefits in durable features at early ages. *Construction and Building Materials*, v. 241, 2020. Guide to Particles, Powders and ultiphase Systems. 1 ed. Amsterdan 1997.

HARGIS, C. W., CHEN, I., WANG, Y., MARAGHECHI, H., GILLIAM, R. J., & MONTEIRO, P. J. M. Microstructure development of calcium carbonate cement through polymorphic transformations. *Cement and Concrete Composites*, 153. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105715>

HEATH, A.; PAIN, K.; MCMANUS, M. Minimising the global warming potential of clay based geopolymers, *J. Clean. Prod.* 78, 75–83, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.04.046>.

HILÁRIO, HANAEILY GARCIA DO CARMO. Análise da estrutura porosa de materiais cimentícios por meio da interação e associação de técnicas avançadas de caracterização. 2019. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil) - Universidade Federal de Goiânia.

HOMAYOONMEHR, R., RAMEZANIANPOUR, A. A., & MIRDARSOLTANY, M. Influence of metakaolin on fresh properties, mechanical properties and corrosion resistance of concrete and its sustainability issues: A review. *Journal of Building Engineering*, 44(April), 103011. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.103011>

HOSSEINNEZHAD, H., SÜRMELIOĞLU, S., ÇAKIR, Ö. A., & RAMYAR, K. A novel method for characterization of recycled concrete aggregates: Computerized microtomography. *Journal of Building Engineering*, 76, 107321. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.107321>

ISAIA, G. C. Efeitos de Misturas Binárias e Ternárias de Pozolanas em Concreto de Alto Desempenho: um estudo de durabilidade com vistas à corrosão da armadura. São Paulo, 1995. Tese (Doutorado em Engenharia Civil – Escola de Engenharia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995

ISAIA, G. C.; FURQUIM, P.; GASTALDINI, A. L. A Statistical Approach of Binary and Ternary Concrete Mixtures With Mineral Additions. *Construction & BuildingMaterials*, v. 36, p. 597-603, 2012.

J.J. CHEN, L. SORELLI, M. VANDAMME. A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C-S-H/Ca (OH). *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, pp. 1484-1493. 2010.

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

JING, H., LI, M., ZHANG, Y., & GAO, M. Hydration kinetics, microstructure and physicochemical performance of metakaolin-blended cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 408, 133756. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133756>.

KAUFMANN, J.; LOSER, R.; LEEMANN, A. Analysis of cement-bonded materials by multi cycle mercury intrusion and nitrogen sorption. *Journal of Colloid and Interface Science*. v. 336, p. 730–737, 2009.

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

KOCAK, Y. Effects of metakaolin on the hydration development of Portland–composite cement. *Journal of Building Engineering*, 31(January), 101419. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2020.101419>

KUMAR, R., SINGH, R., & PATEL, M. Effect of metakaolin on mechanical characteristics of the mortar and concrete: A critical review. *Materials Today: Proceedings*, 93(P3), 315–319. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.07.262>

LAVERGNE, F., BELHADI, J.R., CARRIAT, A. BEN FRAJ. Effect of nano-silica particles on the hydration, the rheology and the strength development of a blended cement paste, *Cem. Concr. Compos.* 95, 42–55, 2019.

LI Z, NEDELJKOVIĆ M, CHEN B, YE G. Mitigating the autogenous shrinkage of alkali-activated slag by metakaolin. *Cem Concr Res* 122:30–41. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.04.016>

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

LIU, C., CHEN, F., DENG, X., WU, Y., ZHENG, Z., YANG, B., YAO, D., YANG, J., & YANG, J. Comparison of nano-silica-modified manufactured-sand concrete under steam curing and standard curing. *Journal of Building Engineering*, 72, 106443. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2023.106443>

LIU, Z., QI, X., SHUI, Z., & LV, Y. The preparation, property and hydration mechanism of ultra high performance concrete with metakaolin substitution for silica fume. *Journal of Building Engineering*, 94, 109927. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.109927>

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

MANIGANDAN, N., & PONMALAR, V. M5 investigation on ternary binder incorporated with ferrochrome slag aggregate in concrete. *Applied Nanoscience (Switzerland)*, 12(12), 3925–3944. 2022. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02615-2>

MARTINS, G. L. O., FRAGA, Y. S. B., DE PAULA, A., RÊGO, J. H. DA S., TERRADES, A. M., & ROJAS, M. F. Analysis of the Microstructure and Porosity of Cement Pastes with Functionalized Nanosilica with Different Contents of Aminosilane. *Materials*, 16(16). 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16165675>

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

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

MULLER, A. C. A.; SCRIVENER, K. L. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ^1H NMR relaxometry. *Cement and Concrete Research*, v. 100, p. 350– 360, 2017.

NIA, S. B., & SHAFEI, B. Synergistic effects of nano and micro silica on fresh and hardened properties of self-consolidating concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 21(June), e03443. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03443>

NIA, S. B., & SHAFEI, B. Synergistic effects of nano and micro silica on fresh and hardened properties of self-consolidating concrete. *Case Studies in Construction Materials*, 21(June), e03443. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03443>

NIE, S., & SKIBSTED, J. Aluminum distribution in C-(A)-S-H and calcium aluminate hydrate phases of Portland cement – metakaolin – limestone blends studied by ^{27}Al and ^{29}Si NMR spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, 186(August). 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107664>

NUNES, C., SLÍŽKOVÁ, Z., STEFANIDOU, M., & NĚMEČEK, J. Microstructure of lime and lime-pozzolana pastes with nanosilica. *Cement and Concrete Research*, 83, 152–163. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.02.004>

P P, A., KUMAR, R., KUMAR, V., PATEL, P., & MENON, V. Thermal impact on superplasticizer-free metakaolin-nano-silica binary and ternary mortars. *Materials at High Temperatures*, 41(3), 409–423. 2024. <https://doi.org/10.1080/09603409.2024.2329429>

PALMA E SILVA, A. A., CAPUZZO, V. M. S., SILVA, E. F., PEREIRA, A. M. B., & PALMA E SILVA, D. A. Evaluation of mechanical properties and microstructure of high-performance mortars with superabsorbent polymers and metakaolin by means of X-ray computed microtomography. *Journal of Building Engineering*, 51(February). 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2022.104219>

PATIL, K. K.; PALKOVIC, S. D.; BUMAJDAD, A.; SORIANO, C.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. *Construction and Building Materials*, v. 158, p. 574–590, 2018.

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

RAHEEM, A. A., ABDULWAHAB, R., IKOTUN, B. D., & ADETORO, E. A. Evaluation of the strength performance and microstructural properties of different based metakaolin blended cements containing greenly synthesized nanosilica. *Discover Applied Sciences*, 6(5). 2024. <https://doi.org/10.1007/s42452-024-05890-6>

RIBEIRO, J. M. Análise microestrutural de pastas de cimento ternárias com nanossílica e metacaulim nas idades iniciais. Universidade de Brasília. Departamento de engenharia civil e ambiental. 2022.

RITTER, H. L.; DRAKE, L. C. Pore-Size Distribution in Porous Materials. *Industrial and engineering chemistry*, v. 17, n. 12, 1945.

R.LIU; H XIĀO; F. ZHANG; M. LI. Role of Nano-Si02 in Improving the Microstructure and Impermeability of Concrete Wihh Different Aggregate Gradations. *Construction and Building Materials*, 188. 2018

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

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

SASTRI, M. V. S. S., JAGANNADHA RAO, K., & BHIKSHMA, V. Estimation of compressive strength of concrete by testing the pozzolanic reactions of blended cement mortars using bolomey's equation. *International Journal of Recent Technology and Engineering*, 8(3), 6525–6534. 2019. <https://doi.org/10.35940/ijrte.C5217.098319>

SCRIVENER, K.; MARTIRENA, F.; BISHNOI, S.; MAITY, S. Calcined clay limestone cements (LC3). *Cement and Concrete Research*, n. March, p. 0–1, 2017.

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

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

SILVA, ISAC JOSÉ DA. Contribuição ao Estudo dos Concretos de Elevado Desempenho: Propriedades Mecânicas, Durabilidade e Microestrutura. 2000. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Universidade de São Paulo.

SING K.S.W., EVERETT D.H., HAUL R.W., MOSCOU L., PIEROTTI R.A., ROUQUEROL J. and SIEMIENIEWSKA T.: "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure Appl. Chem.*, Vol. 57, p. 603, 1985

SINGH, N. B.; KALRA, M.; SAXENA, S. K. Nanoscience of cement and concrete. *Materials today: proceedings*, v. 4, n. 4, p. 5478–5487, 2017.

SHARMA, U. et al. Effect of particle size of nanosilica on microstructure of C-S-H and its impact on mechanical strength. *Cement and Concrete Composites*, v. 97, n. October 2018, p. 312–321, 2019.

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

VAMSHIKRISHNA, M., & SIVAKUMAR, I. Effect of Nano-Silica on the Mechanical Characteristics of Ternary Blended Concrete. *Civil Engineering and Architecture*, 12(2), 866–872. 2024. <https://doi.org/10.13189/cea.2024.120215>

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

VASCONCELLOS, J. S., FRAGA, Y. S. B., RÊGO, J. H. DA S., SARTORATTO, P. P. C., & ROJAS, M. F. Hydration, mechanical performance and porosity of Portland cement pastes with functionalized nanosilica with APTES. *Developments in the Built Environment*, 14(March). 2023. <https://doi.org/10.1016/j.dibe.2023.100157>

VENKATA RAO, M., SIVAGAMASUNDARI, R., & VAMSI NAGARAJU, T. Achieving strength and sustainability in ternary blended Concrete: Leveraging industrial and agricultural By-Products with controlled Nano-SiO₂ content. *Cleaner Materials*, 9(July), 100198. 2023. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2023.100198>

WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. *Second Series*, v. 17, n. 3, 1921. WASHBURN, E. W.; Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material. *Department of Ceramic Engineering, University of Illinois*, 1921

WEBB, P.A.; ORR, C. *Analytical Methods in Fine Particle Technology. An Engineer's* WINSLOW, D. N.; DIAMOND, S. A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement. 1 ed. Indiana: JHRP 1969. 43 p

XIE, J., ZHANG, H., DUAN, L., YANG, Y., YAN, J., SHAN, D., LIU, X., PANG, J., CHEN, Y., LI, X., & ZHANG, Y. Effect of nano metakaolin on compressive strength of recycled concrete. *Construction and Building Materials*, 256. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119393>

XIONG, X. R., WANG, J. Y., SHE, A. M., & LIN, J. M. Characterization of Pore Size Distribution and Water Transport of UHPC Using Low-Field NMR and MIP. *Materials*, 16(7). 2023. <https://doi.org/10.3390/ma16072781>

YANG, H., MONASTERIO, M., ZHENG, D., CUI, H., TANG, W., BAO, X., & CHEN, X. Effects of nano silica on the properties of cement-based materials: A comprehensive review. *Construction and Building Materials*, 282, 122715. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122715>

YASSIN, A. M., ELDIN, M. M., OMAR, M. S., HAFEZ, M. A., & ELNAGGAR, M. A. Effect of nano-silica on the flexural behavior and mechanical properties of self-compacted high-performance concrete (SCHPC) produced by cement CEM II/A-P (experimental and numerical study). *Case Studies in Construction Materials*, 21(July), e03490. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03490>

YASSIN, A. M., ELDIN, M. M., OMAR, M. S., HAFEZ, M. A., & ELNAGGAR, M. A. Effect of nano-silica on the flexural behavior and mechanical properties of self-compacted high-performance concrete (SCHPC) produced by cement CEM II/A-P (experimental and numerical study). *Case Studies in Construction Materials*, 21(July), e03490. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2024.e03490>

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

YONGGUI, W.; SHUAI PENG, L.; HUGHES, P.; YUHUI, F. Mechanical properties and microstructure of basalt fibre and nano-silica reinforced recycled concrete after exposure to elevated temperatures. *Constr. Build. Mater.* 2020, 247, 118561.

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

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

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.

ZHANG, Z., SHAO, H., CAO, W., YIN, S., & LIU, S. Understanding synergistic effects between MgO expansive agents and hydrophilic nano-silica in UHPC. *Journal of Building Engineering*, 95(May), 110049. 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2024.110049>