



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE LONDRINA

GEOVANA SOUZA FERREIRA NOGUEIRA

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Londrina
2019

GEOVANA SOUZA FERREIRA NOGUEIRA

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação, em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a Dr^a Berenice M. Toralles

Londrina
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Nogueira, Geovana Souza Ferreira.

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA EM
COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS / Geovana Souza Ferreira Nogueira. - Londrina, 2019.
158 f. : il.

Orientador: Berenice Martins Toralles.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2019.
Inclui bibliografia.

1. Análise da influência da incorporação de nanopartículas de sílica no comportamento macro e microestrutural de compósitos cimentícios, a partir da verificação da resistência à compressão, das características microestruturais e da exposição em ambientes agressivos. - Tese. I. Martins Toralles, Berenice . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

GEOVANA SOUZA FERREIRA NOGUEIRA

**INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS
DE SÍLICA EM COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Civil, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a Dr^a Berenice Martins
Torales
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof^o Dr^o Felipe de Almeida La Porta
Universidade Tecnológica Federal do Paraná –
UTFPR

Prof^o Dr^o Romel Dias Vanderlei
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Londrina, 08 de Março de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades que me forneceu, por me guiar e por me dar forças para não desistir dos meus objetivos.

A minha orientadora, Prof^a Dr^a Berenice M. Toralles, pela dedicação, atenção, paciência e por todos os conhecimentos transmitidos. Por toda minha vida a terei como exemplo profissional.

A meu noivo Henrique R. C. J. Camargo pelo apoio, companheirismo e colaboração no Laboratório de Materiais.

A minha mãe, Maria Paula Ferreira, à minha irmã Moniele Nogueira e ao Silas Ianez, por acreditarem no meu futuro profissional e forneceram o alicerce financeiro, pessoal e psicológico para a realização desse trabalho.

A CAPES pela bolsa recebida durante o desenvolvimento do mestrado.

Ao professor Avacir Casanova Andrello, pela realização dos ensaios de porosidade e também pela paciência e auxílio na interpretação dos resultados.

Ao Osvaldo e ao professor Admilton Junior, pelo auxílio no Microscópio Eletrônico de Varredura.

Ao professor Alexandre Urbano e a Técnica Kelly pela realização do ensaio de difração de raios-X.

Ao professor Dimas Augusto Zaia e ao doutorando Rafael Block Samulewski que me auxiliaram na dispersão das nanopartículas e perante as análises químicas realizadas.

Aos alunos de iniciação científica Carlos Lazari e Marisa Morita e aos técnicos do Laboratório de Materiais, Anderson Tiroli e André Capobianco pela colaboração nos experimentos.

A Nicole Schwantes e ao Alisson Couto por todo apoio durante esses anos, por todos os ensinamentos compartilhados, artigos desenvolvidos e pela amizade maravilhosa que cultivamos.

Aos meus queridos companheiros de mestrado e doutorado, Jeniffer Lopes, Amanda Cristoni, Maria Fernanda Porto e Gersson Sandoval, pelo companheirismo e apoio.

E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desse trabalho.

NOGUERA, Geovana Souza Ferreira. **Influência da incorporação de nanopartículas de sílica em compósitos cimentícios**. 2019. 158 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

RESUMO

Pesquisas na área de tecnologia em compósitos cimentícios têm buscado materiais que melhorem suas propriedades e características. Para tanto, a incorporação de nanopartículas de sílica (NS) em compósitos cimentícios vem sendo estudada como uma alternativa promissora. No entanto, a literatura científica ainda é restrita. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é analisar a influência de NS no comportamento macro e microestrutural de compósitos cimentícios, a partir da verificação da resistência à compressão, das características microestruturais e da exposição em ambientes agressivos, com a utilização de duas NS diferentes. A campanha experimental foi dividida em 3 Estudos, sendo o primeiro para caracterizar as NS, o segundo para definir a melhor forma de incorporação (em pó ou dispersa em água) e o último para avaliar o comportamento macro e microestrutural. Os compósitos cimentícios foram analisados mediante o ensaio de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias de idade, absorção de água, porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM), microtomografia computadorizada de raios-X(μ -CT), análise no microscópio eletrônico de varredura (MEV), difração de raios-X (DRX) e ataque ácido. Foram incorporados os teores de 0,5% e 1,0% de NS. Com os resultados obtidos no segundo estudo verificou-se que a forma de incorporação em pó obteve melhores resultados. Após a realização do terceiro estudo, verificou-se que a incorporação de NS promoveu a redução da absorção de água e da porosidade, melhorou a densificação da microestrutura, diminuiu a quantidade de hidróxido de cálcio presente nas amostras e minimizou a deterioração pelo ataque ácido. No entanto, não foram observadas melhorias significativas na resistência à compressão. Por fim, constatou-se que os melhores resultados foram obtidos para o teor de 0,5% de ambas as NS e que essa incorporação influenciou principalmente nas características microestruturais.

Palavras chave: Compósito cimentício. Nanopartícula de sílica. Nanossílica. Macroestrutura. Microestrutura.

NOGUERA, Geovana Souza Ferreira. **Influence of the incorporation of silica nanoparticles in cementitious composites**. 2019. 158 p. Dissertation (Master in Buildings and Sanitation Engineering) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2019.

ABSTRACT

Researches in the field of cementitious composites have sought materials that improve their properties and characteristics. For this purpose, the use of silica nanoparticles (SN) as a reinforcement for cementitious composites has been studied as a promising alternative. However, the scientific literature is still restricted and there are gaps on this subject. In this context, this research aims to analyze the influence of silica nanoparticles on the macro and microstructural behavior of cementitious composites, through the verification of compressive strength, microstructural characteristics and exposure to aggressive environments. The experimental campaign was divided in 3 studies, the first one to characterize the studied SN, the second to define the best form of incorporation (powdered or dispersed in water) and the last one to evaluate the macro and microstructural behavior. The cementitious composites were analyzed by the compressive strength test after 3, 7 and 28 days of cure, water absorption, mercury intrusion porosimetry (MIP), X-ray microtomography (μ -CT), scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction and acid attack. The contents of 0.5% and 1.0% SN were incorporated. From the results obtained in the second study it was found that the powder incorporation obtained better results. After the third study, was observed that the addition of NS promoted reduction of water absorption and porosity, improved the microstructure's densification, decreased the amount of calcium hydroxide present in the samples and minimized deterioration under acid attack. However, there were no significant improvements in the compressive strength. Finally, it was verified that the best results were obtained for the content of 0.5% of both NS and that this addition influenced mainly on the microstructural characteristics.

Keywords: Cementitious composite. Silica nanoparticle. Nanosilica. Macrostructure. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática dos fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.	24
Figura 2 – Esquema de classificação dos compósitos.....	25
Figura 3 – Imagens em MEV de NS; (a) NS da pesquisa de Birick e Sarier (2014); (b) NS da pesquisa de Kontoleontos et al. (2012); (c) NS da pesquisa de Khomich et al. (2016).	26
Figura 4 – Métodos de representação dos tetraedros e dos arranjos desses: (a) representação sólida do tetraedro de íons de silício e oxigênio; (b) representação esquelética do tetraedro de íons de silício e oxigênio (c) arranjo dos tetraedros de uma estrutura amorfa; (d) arranjo dos tetraedros de uma estrutura cristalina.....	27
Figura 5 – comparação entre os tamanhos das partículas de micro sílica e NS.....	28
Figura 6 – Ilustração das aglomerações de NS.....	34
Figura 7 – Resultados da pesquisa de Senff et al. (2009).	36
Figura 8 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Shih et al. (2006).....	37
Figura 9 – Resultados de Resistência à compressão aos 28 dias da pesquisa de Zhao et al. (2017).	38
Figura 10 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Kontoleontos et al. (2012).....	38
Figura 11 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Stefanidou e Papayianni (2012); (a) pastas de cimento com superplastificante; (b) pastas de cimento sem superplastificante.....	39
Figura 12 – Resultados do ensaio de Resistência à compressão da pesquisa de Jittabut et al. (2016). (a) Resistência à compressão aos 7 dias de idade e (b) Resistência à compressão aos 28 dias.	41
Figura 13 – Esquema do poro tipo “ink-bottle”.....	45
Figura 14 – Esquema do funcionamento do microtomógrafo.	47
Figura 15 – Esquema do funcionamento do MEV.	48

Figura 16 – Imagens e MEV de compósitos cimentícios da pesquisa de ZHAO et al. (2017), (a) compósito de referência e (b) compósito com 1% de NS.....	49
Figura 17 – Micrografias da pesquisa de Hanif et al. (2017), (a) pasta simples e (b) pasta com incorporação de NS.	49
Figura 18 – Micrografias das pastas de cimento da pesquisa de Jittabut et al. (2016); (a) pasta de referência; (b) contendo NS de 12 nm; (c) contendo NS de 50 nm; (d)) contendo NS de 150nm; 1= poro; 2 = C-S-H e 3= CH.....	51
Figura 19 – Esquema do funcionamento do equipamento de DRX.	52
Figura 20 – Massa unitária e índice de vazios das composições de areia	57
Figura 21 – Curva granulométrica da composição selecionada.	58
Figura 22 – Fluxograma do trabalho experimental.	60
Figura 23 – Fluxograma do Estudo A.	61
Figura 24 – Equipamento do ensaio de BET.	61
Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	62
Figura 26 – Equipamento de Difração de Raios-X.....	63
Figura 27 – Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.....	63
Figura 28 – Fluxograma do Estudo B.	66
Figura 29 – Porosímetro Micromeritics Autopore IV.	68
Figura 30 – Fluxograma do Estudo C.	69
Figura 31 – Microtomografia computadorizada de raios-X(a) Corpo de prova dentro do equipamento (b) equipamento Microtomógrafo Skyscan.....	71
Figura 32 – Corpos de prova utilizados na Campanha Experimental, (a) corpos de prova cilíndricos, (b) corpos de prova prismáticos, (c) soquete de compactação dos corpos de prova prismáticos.	74
Figura 33 – Micrografias da NSA e NSB, (a) NSA com aumento de 1000x, (b) NSA com aumento de 5000x, (c) NSA com aumento de 10000x, (d) NSB com aumento de 1000x, (e) NSB com aumento de 5000x, (f) NSB com aumento de 10000x.....	75
Figura 34 – Difratograma da NSA e NSB	76
Figura 35 – Espectrometria da NSA.	77
Figura 36 – Espectrometria da NSB.	77

Figura 37 – Verificação da ocorrência do efeito Tyndall. (a) dispersão de 0,5% de NSA em água; (b) dispersão de 1,0% de NSA em água.	78
Figura 38 – Gráfico dos valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. Valores médios \pm Sd (n=5).....	82
Figura 39 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.....	84
Figura 40 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.....	85
Figura 41 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.....	87
Figura 42 – Gráfico dos valores médios do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).	88
Figura 43 – Gráfico dos valores médios dos índices de vazios referentes a absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).	90
Figura 44 – Porosidade total aos 7 dias.....	91
Figura 45 – Gráfico de Intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros.....	92
Figura 46 – Gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros dos compósitos do Estudo B.	93
Figura 47 – Comparativo das micrografias com aumento de 1000x e 5000x, aos 7 e 28 dias de idade.....	95
Figura 48 – Comparativo das micrografias com aumento de 10000x e 5000x, aos 7 e 28 dias de idade.....	96
Figura 49 – Gráfico dos valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. Valores médios \pm Sd (n=5).....	100
Figura 50 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.....	102
Figura 51 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.....	103
Figura 52 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.....	105
Figura 53 – Gráfico dos valores médios do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).	106

Figura 54 – Gráfico dos valores médios dos índices de vazios referentes a absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).	107
Figura 55 – Porosidade total aos 7 e 28 dias.....	108
Figura 56 – Gráfico de Intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros. (a) aos 7 de idade e (b) aos 28 dias.....	109
Figura 57 – Gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros dos compósitos do Estudo C aos 7 e 28 dias.	110
Figura 58 – Resultados de porosidade aberta (a), fechada (b) e total (c) aos 7 e 28 dias de idade, com resolução espacial de 7 μ m.	112
Figura 59 – Percentual de poros aos 7 e 28 dias de idade, (a) CC_R, (b) CC_0,5A, (c) CC_1,0A, (d) CC_0,5B, (e) CC_1,0B.....	114
Figura 60 – Difrátogramas de raios-X dos compósitos cimentícios aos 7 dias de idade.....	116
Figura 61– Difrátogramas de raios-X dos compósitos cimentícios aos 28 dias de idade.....	116
Figura 62 – Percentuais de massa das fases cristalinas de hidróxido de cálcio.....	118
Figura 63 – Comparativo das micrografias com aumento de 5000x e 30000x, aos 7 e 28 dias de idade.....	119
Figura 64 – Comparativo das micrografias dos compósitos aos 7 e 28 dias de idade.....	121
Figura 65 – Espectro de EDX dos compósitos cimentícios aos 7 dias.	123
Figura 66 – Gráfico dos valores médios de perda de massa. Valores médios \pm Sd (n=3).....	125
Figura 67 – Comparativo das imagens obtidas antes e após ao ataque ácido.....	126
Figura 68 – Gráfico dos valores médios de perda de massa. Valores médios \pm Sd (n=3).....	128
Figura 69 – Comparativo das imagens obtidas antes e após ao ataque ácido.....	129

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Resumo das pesquisas de resistência à compressão em pastas de cimento abordadas neste trabalho.	42
Quadro 2 – Resumo das pesquisas de resistência à compressão em argamassas abordadas neste trabalho.	42
Quadro 3 – Materiais constituintes e nomenclaturas dos compósitos cimentícios do Estudo B.	65
Quadro 4 – Materiais constituintes e nomenclaturas dos compósitos cimentícios do Estudo C.	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Características do cimento Portland CPV ARI Estrutura da Cauê e exigências da ABNT NBR 05733 (1991).	55
Tabela 2	– Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica em pó da empresa Chinesa Hongwunewmaterial (NSA).	56
Tabela 3	– Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica em pó da Sigma Aldrich (NSB).	56
Tabela 4	– Especificações do aditivo superplastificante CQ FLOW 3770LE.	59
Tabela 5	– Ensaio no estado endurecido, respectivas normas e o planejamento experimental.	67
Tabela 6	– Ensaio no estado endurecido, respectivas normas e o planejamento experimental.	70
Tabela 7	– Quantitativo de materiais dos compósitos cimentícios do Estudo B.	73
Tabela 8	– Quantitativo de materiais dos compósitos cimentícios do Estudo C.	73
Tabela 9	– Resultados de fixação de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado.	77
Tabela 10	– Resultado do Estudo B no estado Fresco.	79
Tabela 11	– Resistência à compressão aos 3 dias.	80
Tabela 12	– Resistência à compressão aos 7 dias.	81
Tabela 13	– Resistência à compressão aos 28 dias.	81
Tabela 14	– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.	84
Tabela 15	– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.	85
Tabela 16	– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.	86
Tabela 17	– Média dos resultados de absorção e índice de vazios obtidos no ensaio de absorção por imersão.	88
Tabela 18	– Resultado do Estudo B no estado Fresco.	98
Tabela 19	– Resistência à compressão aos 3 dias.	99

Tabela 20 – Resistência à compressão aos 7 dias.	99
Tabela 21 – Resistência à compressão aos 28 dias.	100
Tabela 22 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.	102
Tabela 23 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.	103
Tabela 24 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.	104
Tabela 25 – Média dos resultados de absorção e índice de vazios.	106
Tabela 26 – Concentração em percentual de massa das fases cristalinas presentes nos compósitos cimentícios e o respectivo GOF, aos 7 dias de idade.	117
Tabela 27 – Concentração em percentual de massa das fases cristalinas presentes nos compósitos cimentícios e o respectivo GOF, aos 28 dias de idade.	117
Tabela 28 – Resultados do ensaio de ataque ácido pelo método de Miranda (1995).	125
Tabela 29 – Resultados do ensaio de ataque ácido segundo a ASTM C 267/2012 com exposição em ambiente ácido por 56 dias.	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
BET	Ensaio de sorção de gás nitrogênio
CaCl ₂	Cloreto de cálcio
Ca(OH) ₂	Hidróxido de cálcio
CC	Compósito cimentício
Cp's	Corpos de prova
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CV	Coefficiente de variação
DRX	Difração de raios-X
EDX	Ensaio de difração de raios-X
Aft	Etringita
CH	Hidróxido de cálcio
HCl	Ácido clorídrico
LARX	Laboratório de Análises por Técnicas de raios-X
LMEN	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise
MEV	Microscópio Eletrônico de Varredura
ABNT NBR	Norma Brasileira
NS	Nanopartículas de sílica
OH	Hidroxila
PIM	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
SiO ₂	Dióxido de silício
UEL	Universidade Estadual de Londrina
μ-CT	Microtomografia computadorizada de raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	JUSTIFICATIVA	20
1.2	QUESTAO DE PESQUISA	20
1.3	OBJETIVOS	21
1.3.1	Objetivo Geral:	21
1.3.2	Objetivo Específico:.....	21
1.4	DELIMITAÇÃO DA PESQUISA	21
1.5	CONTRIBUIÇÃO ESPERADA.....	21
1.6	ESTRUTURA DO TRABALHO	21
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1	MATERIAIS COMPÓSITOS	23
2.1.1	Classificação	24
2.2	NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA.....	25
2.2.1	Produção.....	28
2.2.1.1	Processo sol-gel.....	29
2.2.1.2	Vaporização da sílica	29
2.2.1.3	Método da sílica olivina	29
2.3	COMPÓSITO CIMENTÍCIO COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA	30
2.3.1	Materiais constituintes.....	30
2.3.1.1	Cimento Portland.....	30
2.3.1.2	Água.....	30
2.3.1.3	Agregado miúdo	31
2.3.1.4	Nanopartículas de sílica (NS).....	31
2.3.1.5	Aditivo superplastificante.....	33
2.4	INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (NS) NA MACRO E MICROESTRUTURA DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS	34
2.4.1	Consistência.....	35
2.4.2	Densidade de massa e ar incorporado.....	35
2.4.3	Resistência à compressão	36
2.4.4	Porosidade	43
2.4.4.1	Absorção de água	44

2.4.4.2	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	44
2.4.4.3	Microtomografia computadorizada de raios-X.....	46
2.4.5	Análise microestrutural.....	47
2.4.5.1	Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)	48
2.4.5.2	Difração de raios-X(DRX).....	51
2.4.6	Resistência a agentes agressivos.....	53
2.4.6.1	Ataque ácido (HCl).....	54
3	MATERIAIS E MÉTODOS	55
3.1	MATERIAIS.....	55
3.1.1	Cimento.....	55
3.1.2	Nanopartículas de sílica.....	56
3.1.3	Agregado miúdo.....	57
3.1.4	Água.....	58
3.1.5	Aditivo Superplastificante.....	59
3.2	MÉTODO.....	59
3.2.1	Estudo A.....	60
3.2.1.1	Ensaio do Estudo A.....	61
3.2.1.1.1	Ensaio de adsorção de gás nitrogênio (BET).....	61
3.2.1.1.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	62
3.2.1.1.3	Difração de Raios-X(DRX)	62
3.2.1.1.4	Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X(EDX).	63
3.2.1.1.5	Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado. 63	
3.2.2	Estudo B.....	64
3.2.2.1	Ensaio do Estudo B.....	66
3.2.2.1.1	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	67
3.2.2.1.2	Análise Microestrutural no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) 68	
3.2.3	Estudo C	68
3.2.3.1	Ensaio do Estudo C.....	70
3.2.3.1.1	Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM).....	71

3.2.3.1.2	Microtomografia computadorizada de raios-X(μ -CT).....	71
3.2.3.1.3	Difração de Raios-X(DRX)	71
3.2.3.1.4	Análise Microestrutural no Microscópio Eletrônico de Varredura	72
3.2.3.1.5	Ataque ácido.....	72
3.2.4	Elaboração dos compósitos cimentícios	72
3.2.4.1	Procedimento de mistura e moldagem dos corpos de prova	73
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	75
4.1	ESTUDO A	75
4.1.1	Ensaio de adsorção de gás nitrogênio (BET).....	75
4.1.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	75
4.1.3	Difração de raios-X(DRX).....	76
4.1.4	Espectrômetro de Fluorescência de raios-X(EDX).....	76
4.1.5	Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado.....	77
4.1.6	Considerações sobre o Estudo A.....	78
4.2	ESTUDO B	78
4.2.1	Propriedades no estado Fresco	79
4.2.1.1	Densidade de massa e Índice de consistência.....	79
4.2.2	Propriedades no estado Endurecido	80
4.2.2.1	Resistência à compressão	80
4.2.2.1.1	Análise estatística	83
4.2.2.2	Absorção de Água.....	88
4.2.2.3	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	90
4.2.2.4	Análise microestrutural no MEV	94
4.2.3	Considerações sobre o Estudo B.....	97
4.3	ESTUDO C	97
4.3.1	Propriedades no estado Fresco	98
4.3.1.1	Densidade de massa e Índice de consistência.....	98
4.3.2	Propriedades no estado Endurecido	98
4.3.2.1	Resistência à compressão	98
4.3.2.1.1	Análise estatística	101

4.3.2.2	Absorção de Água.....	105
4.3.2.3	Porosimetria por Intrusão de Mercúrio	108
4.3.2.4	Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT).....	111
4.3.2.5	Difração de raios-X (DRX).....	115
4.3.2.6	Análise microestrutural no MEV	118
4.3.2.7	Ataque ácido HCl - Método de Miranda (1995)	124
4.3.2.8	Ataque ácido HCl - Método da ASTM C 267/2012.....	127
4.3.3	Considerações sobre o Estudo C.....	129
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	131
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	133
	BIBLIOGRAFIA	134
	ANEXOS	145

1 INTRODUÇÃO

Devido ao avanço tecnológico e às demandas do mercado a preocupação com o desenvolvimento e aprimoramento dos materiais de construção civil vem crescendo, tanto pela necessidade de características específicas para as aplicações quanto pela busca de melhorias na qualidade. Com isso, novas alternativas vêm sendo pesquisadas para o desenvolvimento de materiais cimentícios, como a tecnologia dos compósitos.

Os materiais cimentícios são amplamente utilizados na construção civil devido à versatilidade e manipulação (NEVILLE e BROOKS, 2013), porém estão sujeitos a manifestações externas que podem comprometer a vida útil e a durabilidade. Com isso, pesquisas na área de compósitos cimentícios têm buscado materiais que, quando combinados, melhorem as propriedades, e conseqüentemente aumentem a vida útil (CALLISTER, 1999; HENCHE, 2013).

Concomitantemente a essa busca de novos materiais compósitos, a nanotecnologia tem demonstrado grandes progressos na ciência e engenharia dos materiais, inovando e aprimorando diferentes produtos, tais como: revestimentos, materiais cerâmicos, polímeros, aços, vidros e materiais cimentícios. Cada vez mais profissionais e pesquisadores no âmbito da engenharia têm estudado a utilização de nanopartículas incorporadas aos materiais cimentícios, com o propósito de obter propriedades superiores às obtidas com as formulações convencionais. Nesse sentido, a utilização de nanopartículas como incorporações em compósitos cimentícios tem se apresentado como um campo de pesquisa promissor (GINEBRA et al., 2004; GLEIZE, 2007; TOBÓN et al., 2007; SCRIVENER, 2009; SENFF et al., 2009; SENFF et al., 2010 (A); LTIFI et al., 2011; MANZUR, 2011; HOSSEINI et al., 2014; BIRICK e SARIER, 2014; HANIF et al., 2017).

Entre as nanopartículas utilizadas em materiais cimentícios encontram-se as nanopartículas de sílica (NS) (SANCHEZ e SOLOBEV, 2010; SENFF et al., 2010 (A); SENFF et al., 2010 (B); LTIFI et al., 2011; KONTOLEONTOS et al., 2012; DANTAS, 2013; BIRICIK e SARIER, 2014; NILI et al., 2010; SINGH et al., 2011; SINGH et al., 2012; SINGH et al., 2013; RUPASINGHE et al., 2017; ZHAO et al., 2017; SCHWANTES-CEZARIO et al., 2017), também conhecidas como nanossílica, que são partículas de dióxido de silício (SiO_2) de elevada pureza e reatividade (SHIH et al., 2006; JO et al., 2007; PINEDA et al., 2012; GUIMARÃES, 2014).

A incorporação de NS em materiais cimentícios tende a aumentar a resistência e a melhorar a compacidade da microestrutura, devido às reações pozolânicas e ao efeito filler. Por conseguinte, aumenta-se a formação de silicato de cálcio hidratado e os espaços vazios da matriz cimentícia são preenchidos, obtendo-se uma estrutura mais densa, menos porosa e mais resistente, indicando que estas nanopartículas podem melhorar a durabilidade dos materiais cimentícios (GLEIZE, 2007; CALLISTER, 1999; SHIH et al., 2006; ZHAO et al., 2017).

1.1 JUSTIFICATIVA

A nanotecnologia tem demonstrado grande potencial para melhorar as propriedades e características de compósitos cimentícios. Diversas pesquisas verificaram que nanopartículas adicionadas a concretos, argamassas e pastas de cimento melhoram as suas características, conferindo um refinamento da microestrutura e aumentando a resistência mecânica (SHIH et al., 2006; SENFF et al., 2009; SENFF et al., 2010 (A); SENFF et al., 2010 (B); SANCHEZ e SOLOBEV, 2010; LTIFI et al., 2011; KONTOLEONTOS et al., 2012; KONG et al., 2013; SINGH et al., 2011; HANIF et al., 2017).

No entanto, a utilização de nanossílica não é tão difundida na indústria da construção civil nacional, por ainda existirem lacunas e controvérsias na literatura científica (RAO et al., 2015; KHOMICH et al., 2016). Ademais, alguns autores não verificaram resultados relevantes ao comparar os compósitos cimentícios convencionais com os compósitos cimentícios contendo NS (DANTAS, 2013; MALLMANN, 2013; RAO et al., 2015).

Desta maneira, apesar das pesquisas no âmbito da utilização de NS em materiais cimentícios vir crescendo ao longo do tempo, ainda são necessários estudos para alavancar a sua utilização. Neste sentido, a presente pesquisa visa contribuir na busca de materiais de desempenho superior, que possam ser utilizados em reparos de elementos estruturais ou tubulações enterradas, em projetos arquitetônicos complexos e elementos submetidos a ambiente agressivo.

1.2 QUESTAO DE PESQUISA

A incorporação de nanopartículas de sílica melhora as propriedades e características macro e a microestrutura de compósitos cimentícios?

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral:

Analisar a influência da incorporação de nanopartículas de sílica no comportamento macro e microestrutural de compósitos cimentícios, a partir da verificação da resistência à compressão, das características microestruturais e da exposição em ambientes agressivos.

1.3.2 Objetivo Específico:

- Comparar duas formas de incorporação de nanopartículas de sílica: em pó ou dispersas em água;
- Contrastar duas nanopartículas de sílica comerciais;
- Quantificar a porosidade por diferentes métodos de ensaio.

1.4 DELIMITAÇÃO DA PESQUISA

A pesquisa delimitou-se a analisar a incorporação de nanopartículas de sílica, em compósitos cimentícios, de traço em massa 1:1 (cimento:areia), com relação água/cimentício fixada em 0,28, cimento Portland CP V ARI e aditivo superplastificante à base de policarboxilato. Este estudo limitou-se a estudar duas nanopartículas de sílica comerciais em dois teores de incorporação: 0,5% e 1,0%, em relação à massa de cimento.

1.5 CONTRIBUIÇÃO ESPERADA

Espera-se com esse trabalho apresentar dados que demonstrem a factibilidade da utilização de nanopartículas de sílica em compósitos cimentícios com a finalidade de melhorar a macro microestrutura.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho está estruturado em cinco capítulos, sendo o primeiro dedicado à introdução, a justificativa, a questão de pesquisa, os objetivos, a delimitação de pesquisa e a contribuição esperada.

No segundo capítulo se apresenta a revisão bibliográfica, estudando primeiramente os compósitos cimentícios e a utilização de nanopartículas de sílica.

Na sequência estão apresentadas as propriedades e características dos compósitos cimentícios com incorporação de nanopartículas de sílica.

Os materiais empregados e os métodos utilizados no desenvolvimento das campanhas experimentais se encontram no terceiro capítulo.

Os resultados e discussões, sobre as propriedades e características macro e microestruturais dos compósitos cimentícios estudados estão descritos no quarto capítulo.

Por fim, o quinto e último capítulo apresenta as considerações finais do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir é apresentado um panorama sobre os compósitos cimentícios e a nanotecnologia. Bem como os materiais componentes dos compósitos estudados e algumas propriedades no estado fresco e endurecido sobre as quais a incorporação das nanopartículas de sílica (NS) pode interferir.

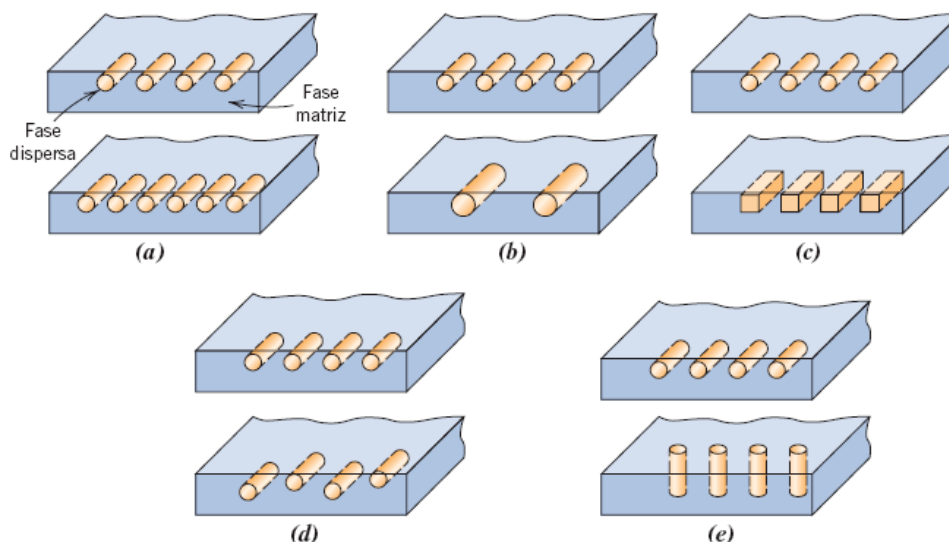
2.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Compósitos são materiais multifásicos, que buscam propriedades complementares por meio da mistura de suas fases. Esses exibem as propriedades inerentes de cada fase e as propriedades intermediárias decorrentes da sinergia entre as fases. Sendo assim, as propriedades dos compósitos dependem da natureza dos materiais constituintes e da afinidade entre eles (CALLISTER, 1999; DATOO, 2012). Segundo Souza Filho e Terrones (2009), os compósitos permitem novas propriedades através da combinação de dois ou mais materiais primários.

Nos compósitos a fase contínua é conhecida como “matriz” e a fase dispersa como “reforço”, podendo esse ser constituído por fibras e/ou partículas. Geralmente a matriz envolve a fase dispersa, como por exemplo, a pasta de cimento que envolve os agregados nos materiais cimentícios (CALLISTER, 1999).

As propriedades dos compósitos dependem de diversos fatores, como a geometria, distribuição e orientação da fase dispersa (Figura 1), bem como da compatibilidade interfacial entre os constituintes da mistura. Desta forma, é importante conhecer as propriedades químicas e físicas dos diferentes materiais envolvidos (CALLISTER, 1999).

Figura 1 – Representação esquemática dos fatores que influenciam nas propriedades dos compósitos: (a) concentração, (b) tamanho, (c) forma, (d) distribuição e (e) orientação.



Fonte: CALLISTER, 1999.

2.1.1 Classificação

Os materiais compósitos podem ser classificados em quatro principais divisões: compósitos reforçados com partículas, compósitos reforçados com fibras, compósitos estruturais, e nanocompósitos (CALLISTER, 1999), como pode ser observado no esquema da Figura 2.

Os compósitos reforçados por partículas possuem a fase dispersa equiaxial, ou seja, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções, subclassificando-se: compósito fortalecido por dispersão e compósito reforçado com partícula grande, sendo que a primeira subclassificação se refere a reforços com partículas muito pequenas, em que as interações partícula matriz, que induzem o fortalecimento, ocorrem num nível atômico ou molecular, diferindo dos compósitos reforçados com partículas grandes. Um exemplo de compósito com partículas grandes são as argamassas e concretos, que são constituídos por cimento (matriz) e agregados (partículas) (CALLISTER, 1999).

Os compósitos reforçados com fibras geralmente possuem alta resistência e/ou rigidez em relação ao peso e são subclassificados de acordo com o comprimento das fibras, que podem ser contínuas e descontínuas (CALLISTER, 1999).

Os compósitos estruturais possuem múltiplas camadas e em geral apresentam baixa massa específica e alto grau de integridade estrutural, como por exemplo, os laminados e painéis (CALLISTER, 1999).

Nos nanocompósitos a dimensão das partículas utilizadas na fase dispersa é nanométrica e geralmente as matrizes mais comuns são poliméricas, porém também podem ser metálicas e cerâmicas. Os nanocompósitos comerciais mais comuns utilizam nanopartículas de carbonos, argilas e cristais particulados (CALLISTER, 1999).

Figura 2 – Esquema de classificação dos compósitos.



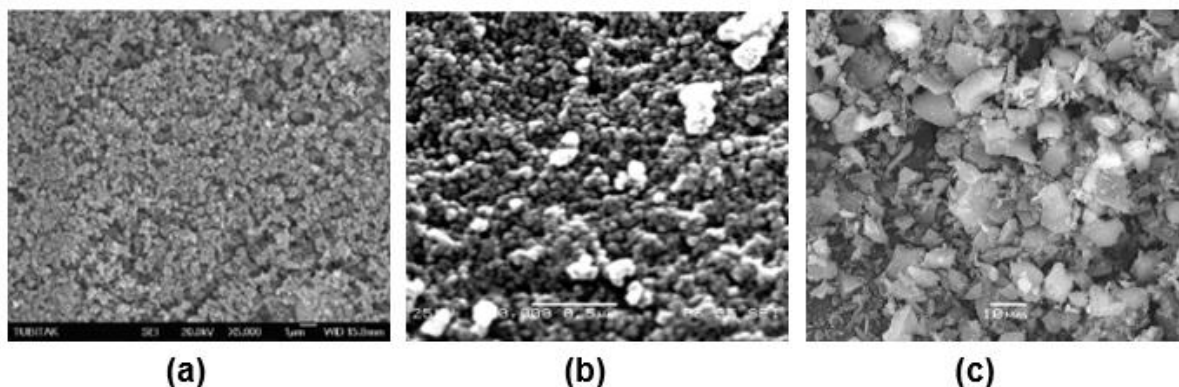
Fonte: Adaptado de CALLISTER, 1999.

Desta forma os compósitos cimentícios estudados neste trabalho são classificados como compósitos reforçados com partículas.

2.2 NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

Nanopartículas de sílica são partículas nanométricas de elevada pureza e altíssima reatividade (SHIH et al., 2006; JO et al., 2007; PINEDA et al., 2012; GUIMARÃES, 2014). A sílica é um composto de dióxido de silício (SiO_2) e tem origem mineral, biogênica ou sintética, podendo ser encontrada na forma cristalina ou amorfa (ILER, 1979; BERGNA e ROBERTS, 2006). Essas são produzidas sinteticamente e apresentam potencial para superar os efeitos da microssílica em materiais cimentícios, tanto pelo seu teor elevado de sílica amorfa (>99%), quanto pelo tamanho reduzido de suas partículas, que atuam como pontos de nucleação e como filer, reduzindo a porosidade da matriz (NILI et al., 2010). Algumas imagens em Microscópio eletrônico de varredura (MEV) de NS estão apresentadas na Figura 3.

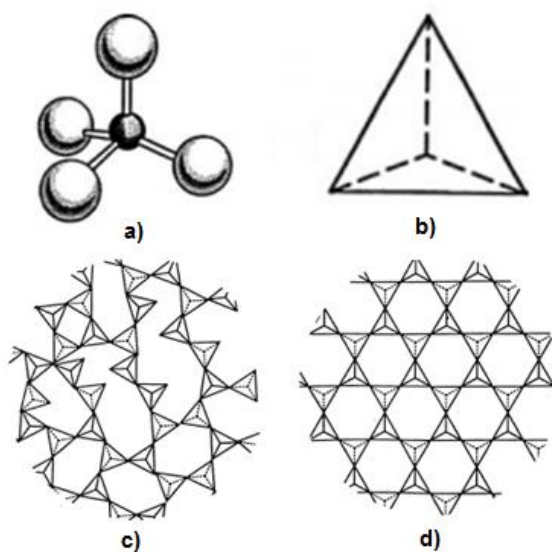
Figura 3 – Imagens em MEV de NS; (a) NS da pesquisa de Birick e Sarier (2014); (b) NS da pesquisa de Kontoleontos et al. (2012); (c) NS da pesquisa de Khomich et al. (2016).



Fonte: Adaptado de Birick e Sarier (2014), Kontoleontos et al. (2012) e Khomich et al. (2016).

As partículas de sílica são geralmente constituídas por um arranjo tridimensional de tetraedros (SiO_4), contendo quatro átomos de oxigênio nos cantos de um tetraedro regular com um íon de silício no centro. A superfície da partícula de sílica contém átomos de silício ligados a grupos hidroxila (OH), como os grupos silanóis ($\equiv\text{Si-OH}$) de leve caráter ácido (ILER, 1979; BERGNA e ROBERTS, 2006), sendo que, maiores presenças de grupos silanóis na superfície da partícula, está associada à uma elevada área superficial e conseqüentemente à sua elevada reatividade. A Figura 4 - (a) e (b) mostram a representação sólida e esquelética do tetraedro de íons de silício e oxigênio e a Figura 4- (c) e (d) representam o arranjo dos tetraedros para estrutura cristalina e amorfa, respectivamente.

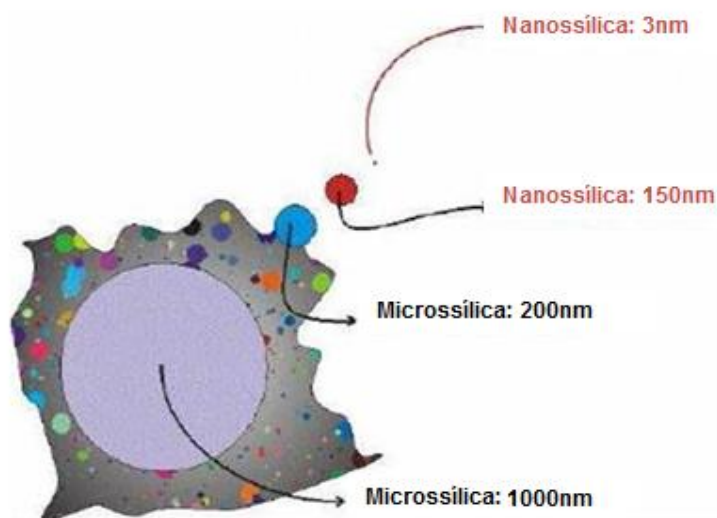
Figura 4 – Métodos de representação dos tetraedros e dos arranjos desses: (a) representação sólida do tetraedro de íons de silício e oxigênio; (b) representação esquelética do tetraedro de íons de silício e oxigênio (c) arranjo dos tetraedros de uma estrutura amorfa; (d) arranjo dos tetraedros de uma estrutura cristalina.



Fonte: Adaptado de BERGNA e ROBERTS,2006.

As NS apresentam potencial para superar os efeitos da microssílica em materiais cimentícios, tanto pelo seu teor elevado de sílica amorfa (>99%), quanto pelo tamanho reduzido de suas partículas, que atuam como pontos de nucleação e como fíler, reduzindo a porosidade da matriz (NILI, EHSANI e SHABANI, 2010; BERRA et al., 2010). Na Figura 5 é possível comparar os tamanhos das partículas de sílica ativa e de NS, considerando diferentes dimensões para ambas.

Figura 5 – comparação entre os tamanhos das partículas de micro sílica e NS.



Fonte: Adaptado de ACCIONA, 2009.

A ação combinada de micro e NS proporciona diferentes graduações de partículas, contribuindo para o maior empacotamento da microestrutura, além disso, a atividade pozolânica das micropartículas pode ser significativamente melhorada por meio da utilização de NS, principalmente nas primeiras idades, tendendo a melhorar o desempenho mecânico (JO et al., 2007; SENFF et al., 2010(A); SENFF et al., 2010(B); KONTOLEONTOS et al., 2012;; NILI, EHSANI e SHABANI, 2010; ZAHEDI, RAMEZANIANPOUR e RAMEZANIANPOUR, 2015).

2.2.1 Produção

Existem duas classificações para o processo produtivo de nanomateriais: “bottom-up” (de baixo para cima) e “top-down” (de cima para baixo). A primeira geralmente engloba processos baseados em reações químicas, que consistem em produzir o nanomaterial a partir de seus componentes básicos. A segunda geralmente consiste métodos físicos, em que é possível fabricar estruturas em nanoescala a partir de outras de maior escala, como por exemplo, a moagem do material (GLEIZE, 2007; QIAO et al., 2011). Dessa forma, as NS podem ser obtidas por diversos processos, sendo que suas características dependem do método e eficiência de produção, das temperaturas utilizadas e da geometria e tamanho obtidos (SCIDA et al., 2011). Nos itens a seguir há uma breve descrição de alguns processos de obtenção das NS.

2.2.1.1 Processo sol-gel

Uma das técnicas *bottom-up* mais utilizadas para a produção de nanomateriais é o processo sol-gel, que é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, sol, e formação de um corpo sólido ocupado com um solvente, gel. Quando esse solvente é removido, o gel é convertido para um xerogel (ATTARD *et al.*, 1995; BRINTER, C e SCHERER, G., 1990). Subsequente esse xerogel é disperso com agentes de estabilização (Na, K, NH₃, etc.) produzindo uma dispersão concentrada e apropriada para uso em compósitos cimentícios (SOBOLEV *et al.*, 2006).

Para a produção de NS por esse processo, altera-se o pH da mistura com materiais que dão origem à sílica, como por exemplo o silicato de sódio (Na₂SiO₂), organometálicos como tetrametilortosilicato (TMOS) ou tetraetilortosilicato (TEOS) e o solvente utilizado pode ser ácido ou básico, precipitando o gel de sílica que será transformado em xerogel e tratado para produzir a dispersão concentrada (QUERCIA e BROUWERS, 2010; SINGH *et al.*, 2011; SOBOLEV *et al.*, 2009).

2.2.1.2 Vaporização da sílica

Outro processo de obtenção é através da vaporização da sílica, em que a redução do quartzo é feita em um forno de arco elétrico, com temperaturas entre 1500 e 2000°C, causando a vaporização da sílica e gerando um pó de partículas esféricas com diâmetro médio de 150 nm (QUERCIA; BROUWERS, 2010).

2.2.1.3 Método da sílica olivina

Para a produção de NS por esse processo são combinados olivina (mineral) e resíduos de ácido sulfúrico e clorídrico, formando uma sílica precipitada com partículas aglomeradas entre 6 e 30 nm (LIEFTINK, 1997 apud QUERCIA; BROUWERS, 2010).

2.3 COMPÓSITO CIMENTÍCIO COM NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA

2.3.1 Materiais constituintes

A resistência e as propriedades de cada material integrante dos compósitos cimentícios também são fatores limitantes da resistência do sistema, assim como a relação água/cimento, condições de cura, adensamento, dimensões e mineralogia dos agregados e adições (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.3.1.1 Cimento Portland

A hidratação do cimento pode ser influenciada por alguns fatores, como a natureza, finura, temperatura, presença de aditivos e adições minerais (NEVILLE e BROOKS, 2013). A finura do cimento interfere na reatividade com a água, geralmente quanto mais finas as partículas do cimento, maior é a superfície específica, e mais rápida é a velocidade das reações de hidratação, tendendo a melhorar a resistência mecânica, principalmente nas primeiras idades (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Segundo Castro e Pandolfelli (2009), as partículas de cimento apresentam uma grande tendência à aglomeração quando entram em contato com a água. No entanto, uma estrutura com grumos de cimento implica na retenção de certa quantidade de água e, com isso, na geração de poros conectados entre si. Além disso, os grumos formados podem influenciar na reologia da mistura e interferir no empacotamento.

Para o uso em compósitos cimentícios de alta resistência nem sempre é recomendável o uso de cimentos com altos teores de adições minerais, já que não se pode ter o controle das adições que já estão dentro do cimento (QUEIROZ JÚNIOR, 2013). Sendo assim neste trabalho foi utilizado o cimento Portland do tipo CPV – ARI, por não conter adições.

2.3.1.2 Água

A água é um dos principais componentes dos materiais cimentícios, pois é responsável pelas reações de hidratação e pela reologia do material em estado fresco, além de atuar como agente facilitador da mistura dos componentes dos compósitos cimentícios (NEVILLE e BROOKS, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

As pastas de cimento devem conter água suficiente para promover a completa hidratação do cimento e ainda obter trabalhabilidade adequada (NEVILLE e BROOKS, 2013). Além disso, a relação água/cimento determina a porosidade da matriz, sendo que, quanto maior a relação água/cimento maior a porosidade e, conseqüentemente, menor a resistência (RICHARD e CHEYREZY, 1995; MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.3.1.3 Agregado miúdo

Os agregados podem interferir na resistência dos compósitos cimentícios, pois têm influência na quantidade de água de amassamento necessária (para uma mesma consistência com o mesmo teor de cimento), dependendo das suas características, como dimensões, superfície específica e granulometria. As características físicas, como: volume, tamanho, distribuição granulométrica também interferem nas características da microestrutura dos materiais cimentícios. Além disso, agregados maiores tendem a formar zonas de transição mais fracas, podendo gerar microfissuras na interface (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

2.3.1.4 Nanopartículas de sílica (NS)

A incorporação de NS em compósitos cimentícios apresenta duas principais formas de atuação: uma química, atuando como pozolana de alta reatividade e a outra física, atuando como fíler. Na atuação química, as NS reagem rapidamente com o hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) liberado durante a hidratação do cimento, formando compostos de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que além de serem compostos mais resistentes que o $\text{Ca}(\text{OH})_2$, tendem a preencher os vazios capilares. Na atuação física as NS preenchem os espaços intersticiais entre os grãos de cimento (efeito fíler), resultando no refinamento da microestrutura. O efeito fíler está ligado à formação de pontos de nucleação que contribuem para o aumento dos produtos de hidratação de cimento (CALLISTER, 1999; SHIH et al., 2006; GLEIZE, 2007; HOSSEINI et al., 2014; NOGUEIRA et al., 2016; ZHAO et al., 2017).

Cyr et al. (2006) definem a nucleação como o principal processo físico para ativação química da hidratação do cimento e relata que o tamanho das partículas das adições minerais é fundamental para esse processo, pois com a diminuição do tamanho aumenta-se a área de contato superficial entre as partículas, aumentando a

atração entre elas, favorecendo a nucleação. Além disso, o efeito físico também depende da quantidade de incorporação na mistura, pois se for escolhida uma quantidade pequena, essa pode não fornecer espaço suficiente para a precipitação dos hidratos, enquanto que uma quantidade exagerada pode dificultar a nucleação. De acordo com os pesquisadores Bjornstrom et al. (2004), o principal mecanismo de melhoria das propriedades de compósitos cimentícios, devido à incorporação de NS, é a aceleração do processo de hidratação do cimento devido a formação de pontos de nucleação.

Segundo Singh et al. (2013) e Aggarwal et al. (2015) o C-S-H adicional, que tende a se formar na presença de NS, é o principal responsável pelo aumento da densidade e resistência da microestrutura dos compósitos cimentícios.

Sobolev e Gutierrez (2005) relatam que os efeitos benéficos da incorporação de NS na macro e microestrutura dos compósitos cimentícios acontecem basicamente devido aos seguintes fatores:

- Quando bem dispersas, as NS tendem a aumentar a viscosidade da fase líquida e diminuir a segregação, melhorando a trabalhabilidade;
- As NS preenchem os vazios intersticiais da microestrutura (efeito fíler) e participam das reações pozolânicas aumentando os compostos de elevada resistência;
- Atuando como pontos de nucleação da cristalização dos compostos provenientes da hidratação do cimento, as NS tendem a acelerar as reações e, conseqüentemente, aumentar o ganho de resistência dos compósitos cimentícios nas primeiras idades.

A incorporação de NS em compósitos cimentícios pode ser realizada de diferentes formas, sendo que as mais comuns são: a incorporação de nanopartículas em pó ou dispersas em solução (geralmente água ou álcoois). Os sistemas coloidais são constituídos de partículas muito pequenas dispersas em uma solução. O termo sílica coloidal é utilizado para uma suspensão de aglomerados amorfos de partículas de dióxido de silício, com tamanho entre 1 e 1000 nm e tipicamente na forma esférica, dispersa em fase líquida. Uma dispersão estável de partículas coloidais nesse caso significa que as partículas sólidas não se aglomeram e não sofrem sedimentação a uma taxa significativa (BERGNA e ROBERTS, 2006).

Ainda não existe consenso sobre a incorporação de NS em materiais cimentícios, principalmente, no que se refere, ao tamanho e quantidade das partículas e forma de incorporação. Alguns autores utilizaram percentuais variando de 0,1% até 2% (SHIH et al., 2006; KONTOLEONTOS et al., 2012; DANTAS, 2013; ZHAO et al., 2017; LI et al., 2017), outros entre 0,75% e 3,5% (SENFF et al., 2009; SENFF et al.(A), 2010; RAO et al., 2015; GARG et al. 2016), e alguns defendem que os teores deveriam variar até mesmo entre 3% e 10% (LI et al., 2004; SENFF et al. (B), 2010; LTIFI et al., 2011; BIRICIK et al., 2014.). Dentre os pesquisadores que estudaram a influência das NS vários analisaram o teor de 1% (SENFF et al., 2009; KONG et al., 2013; HOSSEINI et al., 2014; KHOMICH et al., 2016; GARG et al., 2016; ZHAO et al., 2017; LI et al., 2017; HANIF et al., 2017). Desta forma os teores de NS utilizados nesse trabalho foram fixados em 0,5% e 1%, permitindo contrastar os resultados obtidos nesta pesquisa com a bibliografia.

2.3.1.5 Aditivo superplastificante

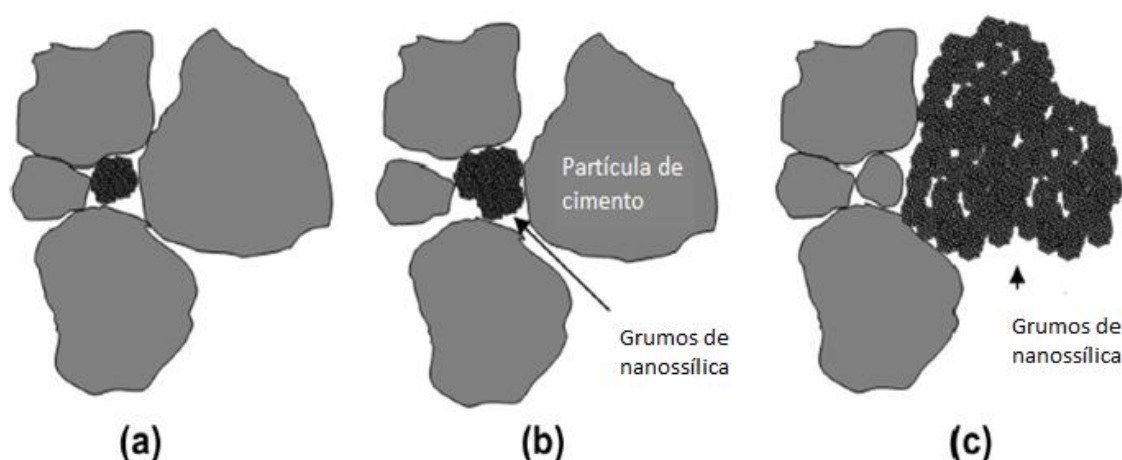
Segundo a ABNT NBR 11768/2011, o aditivo superplastificante é definido como um produto que aumenta o índice de consistência do material cimentício mantendo fixa a quantidade de água de amassamento, possibilitando ainda a redução de, no mínimo, 12% da quantidade de água para alcançar uma determinada consistência.

Os superplastificantes, também são conhecidos como dispersantes, pois atuam impedindo, ou pelo menos dificultando, a aproximação das partículas mais finas dos compósitos cimentícios, permitindo a produção de misturas com baixa quantidade de água de amassamento, sem perder a trabalhabilidade e o desempenho dos materiais em uso (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Nesse contexto, a utilização de aditivo superplastificante em compósitos cimentícios é indicada para favorecer a dispersão das partículas finas e melhorar a ação dos mecanismos químicos e físicos de adições nanométricas. Como por exemplo, a incorporação de NS, que são altamente reativas e possuem grande tendência para formar grumos, que podem prejudicar o preenchimento dos espaços intersticiais e ainda reduzir as reações pozolânicas. Esses grumos de nanopartículas podem afastar as partículas de cimento, causando um aumento de espaços vazios no sistema. Se as NS estiverem bem dispersas na matriz dos compósitos

cimentícios, o consumo de água dessas não afetará a fluidez, pois ainda sobrarão água livre para conferir trabalhabilidade à mistura. A Figura 6 ilustra esses mecanismos, em que a Figura 6(a) demonstra as nanopartículas agindo como fíler, liberando água para reagir com o cimento, melhorando a fluidez da pasta. Já a Figura 6(b) demonstra a formação de pequenos grupos de NS que prejudicam o preenchimento dos espaços vazios, tendendo a afastar as partículas a sua volta, aumentando os espaços vazios, consumindo um pouco da água livre que contribuiria para a fluidez. A Figura 6(c) apresenta a formação de grupos maiores, que absorvem mais água livre, comprometendo a fluidez do sistema (KONG et al., 2013).

Figura 6 – Ilustração das aglomerações de NS.



Fonte: Adaptado Kong et al. (2013).

2.4 INFLUÊNCIA DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICA (NS) NA MACRO E MICROESTRUTURA DE COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS

Vários pesquisadores, como Li et al. (2004), Shih et al. (2006), Qing et al. (2007), Belkowitz e Armentrout, (2010), Kontoleonos et al. (2012), Khomich et al. (2016), Jittabut et al. (2016), Garg et al., (2016), Zhao et al. (2017), pesquisaram a influência da incorporação de NS nas características e propriedades dos compósitos cimentícios, verificando vantagens com a incorporação, seja decorrente do aumento de resistência mecânica ou da melhoria das características microestruturais. Contudo, apesar dessas pesquisas evidenciarem benefícios com a incorporação de NS, alguns trabalhos não demonstraram resultados significativos com a incorporação de NS em compósitos cimentícios, como a pesquisa de Rao et al.

(2015) e os trabalhos realizados no Brasil, conduzidos por Dinten (2000) e Mallmann (2013) em concretos, e por Dantas (2013), em pastas de cimento.

A seguir serão descritas algumas das propriedades e características, no estado fresco e endurecido, que influenciam na macro e microestrutura dos compósitos cimentícios.

2.4.1 Consistência

A consistência é utilizada como um índice da mobilidade e fluidez dos materiais cimentícios, existindo uma relação direta entre o abatimento medido pelo ensaio do tronco de cone e a trabalhabilidade (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

Kontoleonos et al. (2012) relatam que quando a NS é incorporada em materiais cimentícios essa tem uma influência direta sobre a quantidade água necessária na mistura, devido a sua elevada superfície específica, podendo diminuir a fluidez devido ao ganho na coesão da pasta.

Qing et al. (2007) observaram que o aumento de teor de incorporação NS diminui a consistência das pastas de cimento. Senff et al. (2009) e HOSSEINI et al. (2014) verificaram que a incorporação de NS à mistura reduz o espalhamento no teste de consistência devido ao aumento de coesão.

Os autores Senff et al. (2009), Senff et al. (2010, B); Kong et al. (2013) e Dantas (2013) estudaram os aspectos reológicos de misturas cimentícias contendo NS também verificam uma modificação na viscosidade com a incorporação de NS.

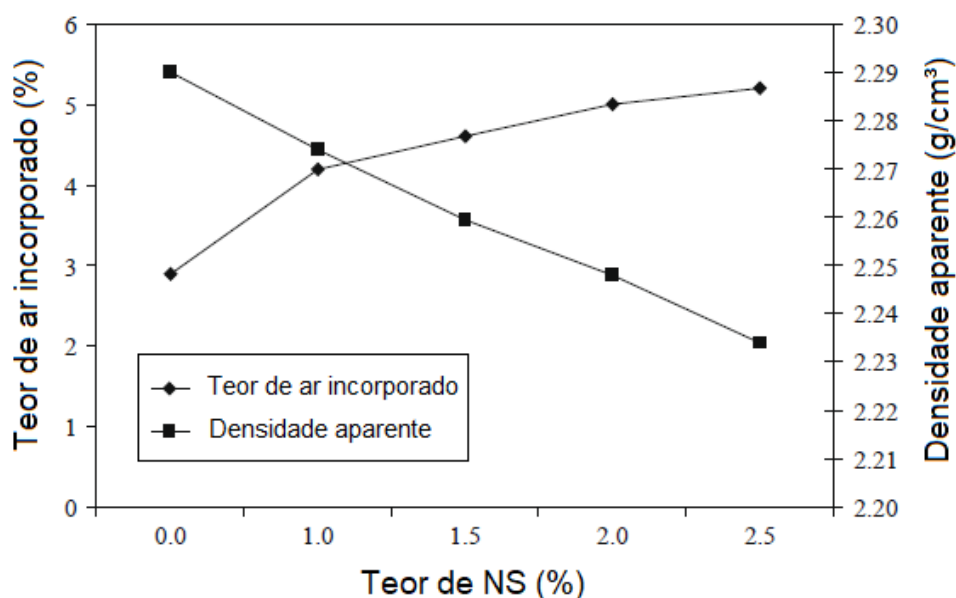
2.4.2 Densidade de massa e ar incorporado

A incorporação de finos em compósitos cimentícios tende a ocasionar um aumento da densidade de massa da mistura, em virtude do melhor empacotamento devido ao efeito fíler. No entanto, como as partículas finas podem ser altamente reativas, grumos podem ser formados e com isso prejudicar o empacotamento e, conseqüentemente, diminuir a densidade de massa (RICHARD e CHEYREZY, 1995).

O ar incorporado nos compósitos cimentícios no estado fresco tende a aumentar a porosidade e reduzir a resistência. Os vazios em forma de ar incorporado são consequência da mistura, do adensamento inadequado e do uso de aditivos incorporadores de ar (MEHTA & MONTEIRO, 2014).

A pesquisa realizada por Senff et al. (2009) verificou a densidade aparente e o ar incorporado de argamassas contendo NS no estado fresco. Os resultados indicaram a densidade aparente das argamassas no estado fresco diminuiu em função do aumento do teor de NS, enquanto que o teor de ar incorporado aumenta com o aumento do teor de NS, conforme pode ser verificado na Figura 7.

Figura 7 – Resultados da pesquisa de Senff et al. (2009).



Fonte: Adaptado de Senff et al. (2009).

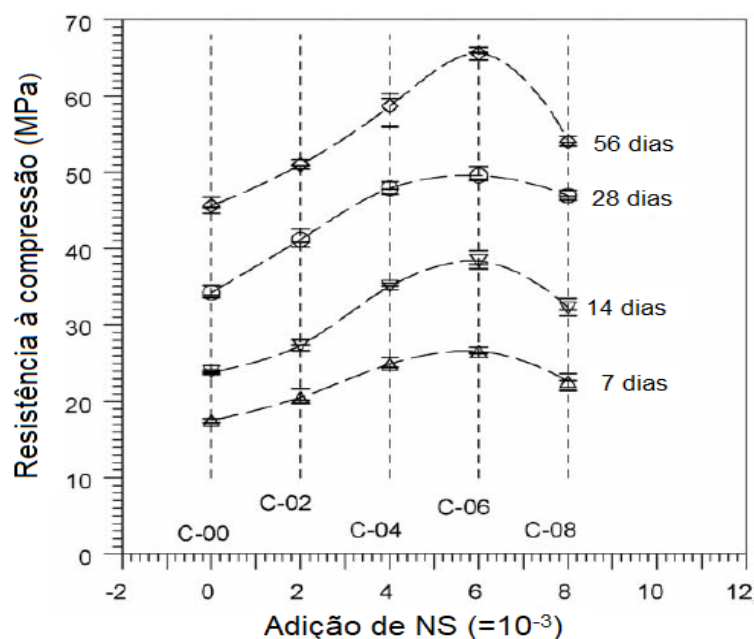
2.4.3 Resistência à compressão

Na resistência a compressão estudou-se os autores que analisaram a incorporação dos teores de 0,1% a 5% de NS. Divergências foram verificadas nos resultados com esses teores, sendo que, Shih et al. (2006), Stefanidou e Papayianni (2012), Kontoleonos et al. (2012), Hosseini et al. (2014), Khomich et al. (2016), Hanif et al. (2017) e Zhao et al. (2017) observaram melhorias na resistência mecânica ao incorporar teores de 0,1% a 1,6% de NS, já outros autores verificaram aumentos nos valores de resistência à compressão ao incorporar teores entre 1% e 5% (LI et al., 2004; QING et al., 2007; BELKOWITZ e ARMENTROUT, 2010; GARG et al., 2016; JITTABUT et al., 2016). No entanto os autores Dantas (2013) e Rao et al. (2015) não obtiveram resultados significativos analisando teores entre 0,25% e 3%. Cabe salientar que diversos fatores, além dos teores de incorporação, influenciam na resistência à compressão dos compósitos cimentícios, como por

exemplo: a dosagem, interação entre os materiais componentes, procedimento de mistura, condições de cura, mineralogia e dimensão dos agregados, tipos de aditivos, adições, tipo e velocidade de carregamento, adensamento e a relação água/cimento (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Os autores Shih et al. (2006) avaliaram pastas de cimento com 0,2%; 0,4%, 0,6% e 0,8% de NS e verificaram que a resistência à compressão aumenta com o aumento da quantidade de NS até atingir o teor de 0,6%, conforme pode ser observado na Figura 8.

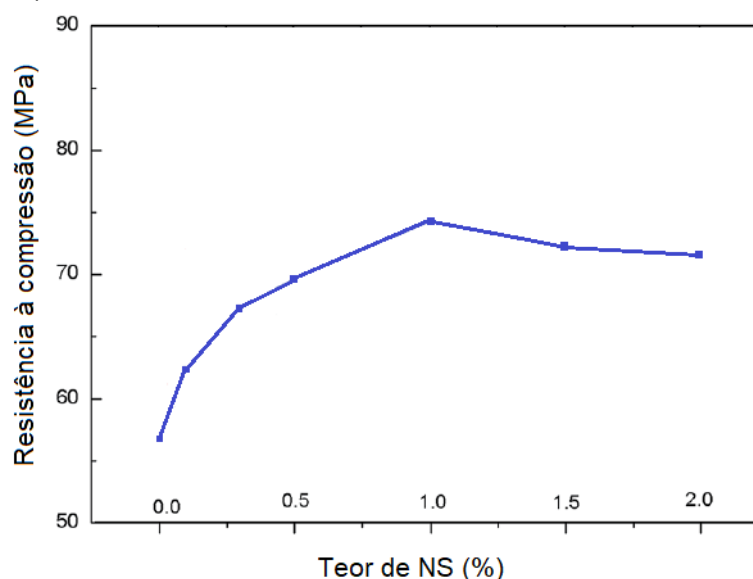
Figura 8 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Shih et al. (2006).



Fonte: Adaptado de Shih et al. (2006).

Zhao et al. (2017) verificaram que ao incorporar os teores de 0,1%; 0,3%, 0,5%, 1%, 1,5%, e 2% de NS, em argamassas, a resistência à compressão melhorou com o aumento do teor até 1,0%, conforme a Figura 9.

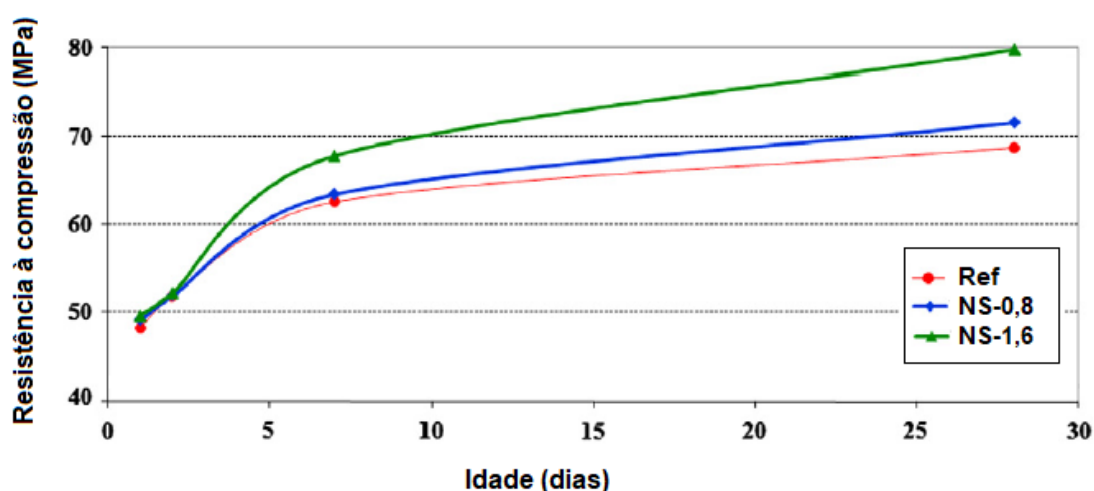
Figura 9 – Resultados de Resistência à compressão aos 28 dias da pesquisa de Zhao et al. (2017).



Fonte: Adaptado de Zhao et al. (2017).

Kontoleontos et al. (2012) obtiveram maiores valores de resistência à compressão conforme o teor de NS incorporado, em pastas de cimento, aumentou de 0,8% para 1,6% (em relação a massa de cimento). Os resultados obtidos pelos autores estão apresentados na Figura 10.

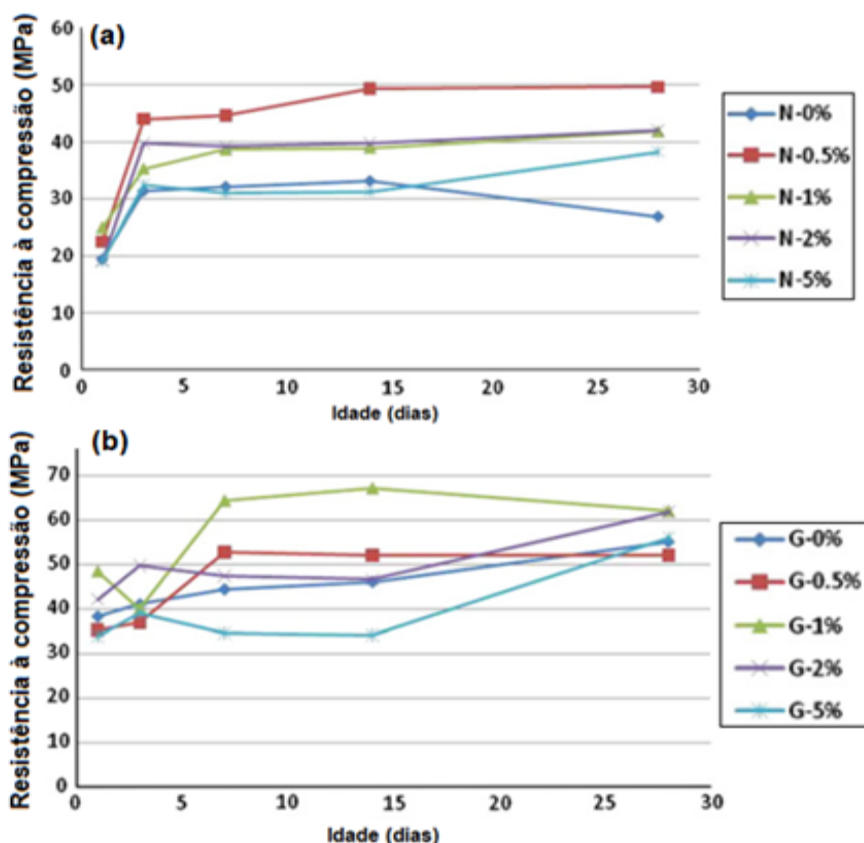
Figura 10 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Kontoleontos et al. (2012).



Fonte: Adaptado de Kontoleontos et al. (2012).

Stefanidou e Papayianni (2012) pesquisaram a influência da incorporação de 0,5%, 1%, 2% e 5% de NS, em pastas de cimento Portland, com e sem a interferência de aditivo superplastificante. Na Figura 11 estão apresentados os resultados obtidos pelos autores.

Figura 11 – Resultados de Resistência à compressão da pesquisa de Stefanidou e Papayianni (2012); (a) pastas de cimento com superplastificante; (b) pastas de cimento sem superplastificante.



Fonte: Adaptado de Stefanidou e Papayianni (2012).

Ao comparar as pastas de cimento sem aditivo superplastificante, os autores Stefanidou e Papayianni (2012), verificaram que o teor de 0,5% de NS obteve os melhores resultados, enquanto que para as pastas com superplastificante, os melhores resultados foram alcançados ao incorporar o teor de 1,0%. Cabe salientar que o teor de 5% de NS obteve os menores valores de resistência à compressão, independente da presença do aditivo.

Hosseini et al. (2014) e Khomich et al. (2016) incorporaram 1% de NS em argamassas e obtiveram aumentos de resistência à compressão, aos 28 dias, de 11% e 45%, respectivamente, ambos em relação ao compósito de referência. Hanif et al. (2017) também incorporou 1% de NS em pastas de cimento e verificou um aumento na resistência à compressão, aos 28 dias, de 13%, em relação a pasta de referência.

Dantas (2013) estudou a influência de 0,25%, 0,5% e 1% de NS, em pastas de cimento, comparando duas formas de incorporação: NS em pó e NS coloidal. De

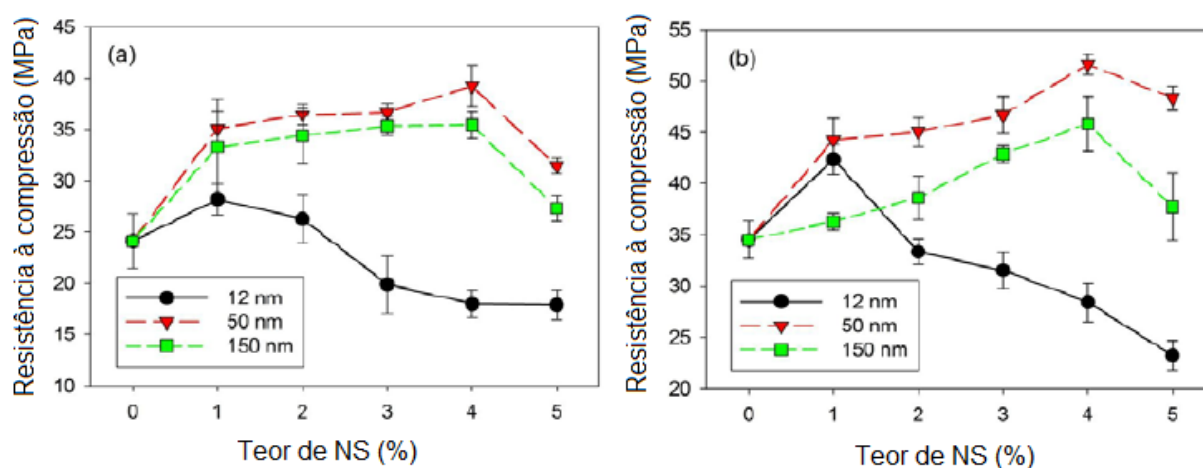
modo geral, não foram verificadas melhorias relevantes na resistência à compressão e não foram observadas diferenças significativas nos resultados ao comparar as duas formas de incorporação (em pó e coloidal). O autor ressalta que tais resultados podem estar associados a diversos fatores, como: formação de zonas de fragilidade geradas pela má dispersão das NS e/ou excesso de sílica que não pode ser combinada com o Ca(OH)_2 . Cabe salientar que a incorporação de NS aumentou a viscosidade cinemática das pastas no estado fresco, o que pode ter dificultado a moldagem dos corpos de prova.

Os pesquisadores Rao et al. (2015) também não verificaram aumentos significativos na resistência à compressão ao analisar argamassas contendo cinzas volantes e 0,75%, 1,5% e 3% de NS, possivelmente pela dificuldade de dispersão das nanopartículas.

Os autores Qing et al. (2007) analisaram a incorporação 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de NS em pastas de cimento Portland, Garg et al. (2016) estudaram argamassas com 1%, 1,5%, 2% e 2,5% de NS e Li et al. (2004) os teores de 3 e 5%. Nesses três trabalhos os autores verificaram que os valores de resistência à compressão aos 28 dias melhoram (não proporcionalmente) ao aumentar os teores de NS.

Na pesquisa realizada por Jittabut et al. (2016) foram analisadas pastas de cimento contendo 1%, 2%, 3%, 4% e 5% de NS, com três diferentes tamanhos (12, 50 e 150nm) para todos os teores. Analisando os resultados é possível observar que a resistência à compressão aumentou até uma determinada quantidade de NS incorporada para cada tamanho de partícula, conforme pode ser observado na Figura 12. Segundo os autores, tal resultado pode ser decorrente de alguns fatores relacionados ao excesso de partículas finas na mistura, como por exemplo: envolvimento das partículas de cimento pelas NS, tornando-as inacessíveis a água; diminuição da água necessária para o processo de hidratação do cimento; e formação de grumos.

Figura 12 – Resultados do ensaio de Resistência à compressão da pesquisa de Jittabut et al. (2016). (a) Resistência à compressão aos 7 dias de idade e (b) Resistência à compressão aos 28 dias.



Fonte: Adaptado de Jittabut et al. (2016).

Analisando a Figura 12 verificou-se que para o menor tamanho estudado (12nm) o maior ganho de resistência à compressão foi obtido com a incorporação de 1% de NS, enquanto que para os demais tamanhos (50nm e 150nm) o melhor resultado de resistência à compressão foi com o teor de 4%, indicando que o tamanho das NS tem influência na resistência a compressão.

Belkowitz e Armentrout (2010) também comparou três diferentes tamanhos de NS (8, 50 e 508 nm) para o teor de 5% em relação à massa de cimento. De modo geral, a resistência à compressão aumentou conforme diminuiu o tamanho das nanopartículas incorporadas.

Nos Quadros 1 e 2 estão apresentados, de forma resumida, os principais parâmetros adotados pelos autores mencionados anteriormente.

Quadro 1 – Resumo das pesquisas de resistência à compressão em pastas de cimento abordadas neste trabalho.

Autores	Forma de incorporação	Tamanho da NS (nm)	Teores (%)¹	Utilização de aditivo²	Relação a/c
SHIH et al. (2006)	dispersa	20 nm	0,2;0,4;0,6 e 0,8	-	0,55
Qing et al. (2007)	pó	15nm	1; 2; 3; 4; e 5	sim	0,22
Belkowitz e Armentrout (2010)	pó	8, 50 e 508	5,0	sim	0,3
Kontoleontos et al. (2012)	dispersa	15-20	0,8 e 1,6	-	0,5
Stefanidou e Papayianni (2012)	dispersa	14	0,5; 1; 2 e 5	-	variável
				sim	
Dantas (2013)	Pó e dispersa	10-20	0,25; 0,5 e 1	sim	0,3
	pó				
Jittabut et al. (2016)	pó	12, 50 e 150	1; 2, 3; 4; e 5	-	0,5
Hanif et al. (2017)	pó	12	1,0	-	0,3

¹Porcentagem em relação à massa de cimento

²Utilização de aditivo superplastificante

Fonte: A autora.

Quadro 2 – Resumo das pesquisas de resistência à compressão em argamassas abordadas neste trabalho.

Autores	Forma de incorporação	Tamanho da NS (nm)	Teores (%)¹	Utilização de aditivo²	Traço (massa) a/c³
LI et al. (2004)	pó	10-20	3,0; 5,0 e 10,0	sim	(1:3) 0,5
Hosseini et al. (2014)	pó	12nm	1,0	-	(1:2) 0,4
Rao et al. (2015)	dispersa	20nm	0,75; 1,5 e 3,0	sim	(1:1) 0,43
					(1:2) 0,43
Khomich et al. (2016)	pó	60 a 120	1,0	sim	(1:2) variável
Garg et al. (2016)	dispersa	20nm	1,0; 1,5; 2,0 e 2,5	-	(1:3) 0,45
Zhao et al. (2017)	pó	15	0,1; 0,3; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0	sim	(1:3) 0,45

¹Porcentagem em relação à massa de cimento

²Utilização de aditivo superplastificante

³ Relação água/cimento

Fonte: A autora.

2.4.4 Porosidade

Material poroso pode ser determinado como aquele que contém espaços intersticiais distribuídos na matriz (DULLIEN, 1979). A rede porosa dos materiais geralmente é subdividida em macroporos e microporos, os primeiros são poros maiores que 50 nm, ao passo que os vazios menores são os microporos (MEHTA e MONTEIRO, 2014). Porém, não existe um consenso sobre essa subdivisão. Segundo Aldea et al. (2000) os microporos correspondem a poros com diâmetros menores que 0,0025 μm ; os mesoporos entre 0,0025 e 0,05 μm ; e os macroporos entre 0,05 e 10 μm . Além disso, apontam que apenas os poros com diâmetros maiores que 0,12 μm são relevantes para permeabilidade.

De acordo com Beaudoin et al. (1994) a porosidade dos compósitos cimentícios pode influenciar em algumas propriedades, como por exemplo, a durabilidade, permeabilidade e dureza. Desta forma, a avaliação da porosidade e da distribuição dos poros na estrutura dos materiais cimentícios é de fundamental importância para obter um indicativo da durabilidade. No entanto, a análise da porosidade é considerada um desafio, pois os materiais cimentícios possuem alta variabilidade de tamanhos de poros e são heterogêneos (JR MATTANA e COSTA, 2011).

Segundo Dullien (1979) os compósitos cimentícios geralmente apresentam diversos tamanhos de poros em sua microestrutura, por isso, a análise da porosidade por um método dificilmente irá englobar a totalidade dos mesmos. Atualmente existem métodos destrutivos e não destrutivos de análise da porosidade, sendo que o primeiro altera a estrutura da amostra, e o segundo permite manter a integridade da amostra durante o ensaio. Dentre os métodos que analisam a porosidade dos materiais cimentícios, pode-se citar a microtomografia computadorizada de raios-X, que é uma análise não destrutiva, e a porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) como método destrutivo. Além disso, o ensaio normativo de absorção de água, padronizado pela ABNT NBR 9778/2009, fornece um indicativo da porosidade. Sendo que, a PIM e o ensaio de absorção de água analisam apenas os poros permeáveis, enquanto a microtomografia quantifica os poros abertos e fechados.

Cabe destacar que métodos diferentes de determinação da porosidade dos materiais cimentícios podem resultar em valores diferentes, pois cada método utiliza um procedimento e possui suas limitações. Além disso, alguns métodos alteram a

estrutura da pasta de cimento, podendo interferir nos resultados (NEVILLE e BROOKS, 2013).

2.4.4.1 Absorção de água

Dentre os ensaios de análise de vazios em matrizes cimentícias encontra-se o ensaio de absorção de água que apresenta um indicativo de porosidade (MASHALY et al., 2018). No entanto, a partir desta análise não é possível verificar a distribuição dos poros da amostra. Além disso, o ensaio normatizado pela ABNT NBR 9778/2009 avalia somente os poros permeáveis, geralmente chamados de porosidade aberta, ou seja, este valor não representa a porosidade absoluta do material, já que não considera o volume de poros fechados.

Li et al. (2017) observou uma redução na absorção de água (ASTM C 1585-04) de aproximadamente 26% ao incorporar 1% e 2% de NS em pó em pastas de cimento Portland. Já os autores Khomich et al. (2016) compararam a absorção de água (GOST 12730.5-84) em argamassas com incorporação de 1% de NS e verificaram uma diminuição de aproximadamente 40% no valor de absorção de água, em relação à argamassa de referência.

Nogueira et al. (2016) estudaram a influência de NS dispersas em policarboxilato, em compósitos cimentícios contendo cinza da casca de arroz, e observaram que a absorção de água após saturação diminuiu 12,8% com a incorporação do teor de 0,2% de NS, e 29,3% para o teor de 0,4% de NS, comparando ambas as amostras com o compósito contendo somente cinza da casca de arroz.

Nogueira et al. (2018) verificaram uma redução de 30% e 40% na absorção de água após saturação com a incorporação de 0,2% e 0,4% de NS dispersa em policarboxilato, ambas em relação ao compósito cimentício de referência. Enquanto que na absorção após saturação e fervura essa redução foi de 20% e 45%, para os mesmos teores também em relação à referência.

2.4.4.2 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

O método de análise da porosidade por Intrusão de Mercúrio tem sido empregado na caracterização da estrutura porosa dos materiais cimentícios. A metodologia baseia-se no princípio físico de que a pressão necessária para provocar

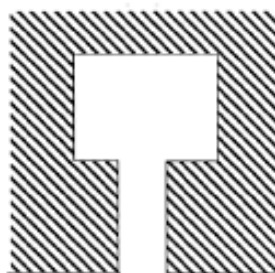
a intrusão de um líquido não molhante, em um capilar de seção circular, é inversamente proporcional ao diâmetro do capilar e diretamente proporcional à tensão superficial do líquido e ao ângulo de contato (RATO, 2006).

Para realizar o ensaio de PIM coloca-se a amostra do material analisado em um recipiente de volume pré-determinado conectado a um tubo capilar cilíndrico. Esse conjunto (recipiente e capilar cilíndrico), geralmente conhecido como penetrômetro, é acoplado ao equipamento de aplicação de tensão. Primeiramente, é evacuado e na sequência o mesmo é preenchido com mercúrio e então inicia-se a aplicação de pressão, visto que, ao aumentar a pressão exercida sobre o líquido, este penetrará nos poros cada vez menores. O incremento da pressão ocorre gradativamente, sendo que em cada estágio do carregamento é obedecido um período de equilíbrio antes da tomada dos pontos pressão-volume intrudido (Webb, 2000; SCHMITT, 2009).

Segundo Moravia et al. (2006) essa técnica de análise da porosidade é adequada para avaliar poros com diâmetros entre $0,04 \mu\text{m}$ e $300 \mu\text{m}$.

Vale ressaltar que existem algumas críticas na literatura quanto à metodologia aplicada no ensaio de PIM, como: a suposição de que todos os poros são cilíndricos; o pressuposto de que os poros sejam independentes, ou seja, que os poros menores vão sendo preenchidos à medida que se aumenta a pressão, sem depender de sua posição no espaço poroso, sendo que, em poros maiores acessíveis somente por poros menores, conhecidos como “ink-bottle” (Figura 13), o volume de mercúrio pode ser atribuído erroneamente como poros menores. Além disso, as altas pressões podem danificar a amostra, destruindo os poros originalmente fechados, afetando os resultados da porosidade (BROWN et al., 1991; SATO, 1998; DIAMOND, 2000; SILVA, 2001).

Figura 13 – Esquema do poro tipo “ink-bottle”.



Fonte: Diamond (2000).

Shih et al. (2006) realizaram a análise de PIM e verificaram que o volume acumulativo dos poros diminuiu e a distribuição do tamanho dos poros é menor para a pasta de cimento contendo 0,6% de NS do que para a pasta de cimento de referência.

Hanif et al. (2017) verificaram uma diminuição de 2% do volume de intrusão em pastas de cimento contendo incorporação de 1% de NS, em relação a pasta de referência. Os autores salientam que materiais com valores de porosidade próximos podem ter comportamentos completamente diferentes, devido à distribuição dos poros e das partículas na microestrutura. Além disso, a incorporação de NS tendeu a deslocar a concentração dos poros da zona de macroporos para a zona de mesoporos, indicando a presença de poros menores na microestrutura.

O mesmo comportamento foi observado nos trabalhos de Kontoleon et al. (2012), Duran et al. (2014) e Tobón et al. (2015), indicando que a incorporação de NS tende a reduzir a porosidade total e diminuir o diâmetro médio dos poros.

2.4.4.3 Microtomografia computadorizada de raios-X

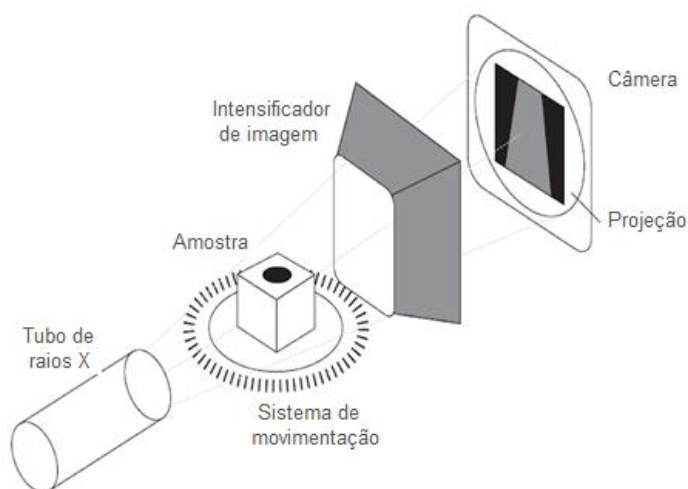
A microtomografia computadorizada de raios-X é uma técnica que analisa a porosidade dos materiais sem que ocorra a alteração da estrutura dos mesmos, funcionando como um método de caracterização e medida de propriedades físicas das amostras, fornecendo informações e imagens da estrutura interna. A análise permite a visualização de secções transversais (cortes internos) de um objeto, de forma não destrutiva (STOCK, 2008; BOUXSEIN et al., 2010).

Segundo Da Silva (2018) a técnica é capaz de proporcionar uma variedade de informações sobre a microestrutura da amostra, tal como o volume total do poro, volume de poro aberto e poro fechado, presença de microfissuras, entre outros.

O princípio de funcionamento do microtomógrafo de raios-X baseia-se na propriedade dos materiais absorverem a radiação de forma diferenciada, dependendo de sua composição química e densidade. O objeto é dividido virtualmente em “fatias” nas quais são mapeados parâmetros físicos, de cada região interna do objeto, que é apresentada na forma de imagens em 2D. Essas imagens podem ser compostas por algoritmos computacionais até a obtenção de objetos virtuais em 3D (JR MATTANA e COSTA, 2011). A Figura 14 representa o

funcionamento interno do microtomógrafo, onde o objeto fica posicionado entre a fonte de raios-X e o detector.

Figura 14 – Esquema do funcionamento do microtomógrafo.



Fonte: Adaptado de Belini et al. (2011).

São obtidas projeções da amostra analisada em variadas direções, rotacionando o corpo de prova segundo a direção da radiação. Para cada valor de “pixel” designa-se um valor de cinza proporcional aos coeficientes de absorção, sendo que a região mais densa será a mais escura. Então, a partir de métodos matemáticos e da projeção do material calcula-se os parâmetros físicos (LIMA et al.,2007).

A literatura científica sobre a análise de microtomografia em compósitos cimentícios contendo NS ainda é escassa.

2.4.5 Análise microestrutural

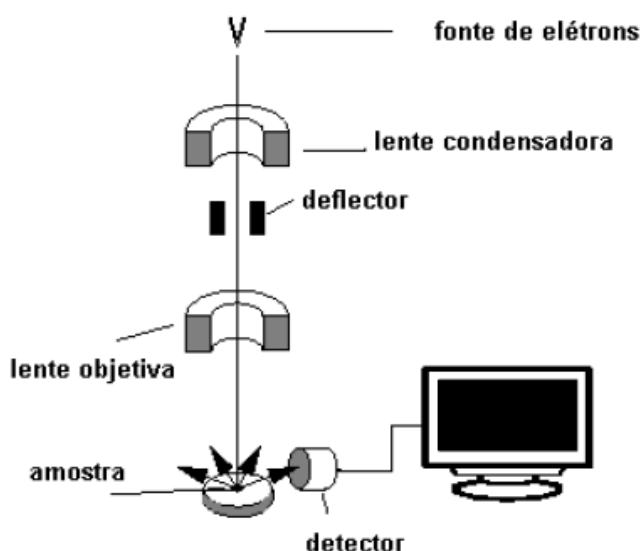
O conhecimento da microestrutura, das propriedades dos materiais constituintes e da relação entre ambos é importante para auxiliar no controle das propriedades dos materiais cimentícios. Geralmente os elementos macroscópicos podem ser vistos a olho nu (macroestrutural), enquanto que os microscópios geralmente são analisados com a ajuda de um microscópio (MEHTA e MONTEIRO, 2014).

Existem diferentes métodos de análise microestrutural e identificação dos compostos formados na hidratação do cimento Portland, dentre esses a análise por microscópio eletrônico de varredura e a difração de raios-X.

2.4.5.1 Microscópio Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma técnica de caracterização microestrutural versátil que tem sido empregada em diversas áreas de conhecimento, como: eletrônica, geologia, ciência e engenharia dos materiais (GOLDSTEIN, 1992). A imagem de microscopia é formada por um feixe de elétrons refletidos sobre a amostra, que incide sobre o objeto (chamado feixe primário) e sofre reflexões, originando elétrons secundários, que são captados por detectores especiais, gerando um sinal elétrico que é transferido para um monitor de vídeo, formando uma imagem tridimensional da superfície da estrutura (DUARTE et al., 2003). Na Figura 15 está representado o esquema do funcionamento do MEV.

Figura 15 – Esquema do funcionamento do MEV.

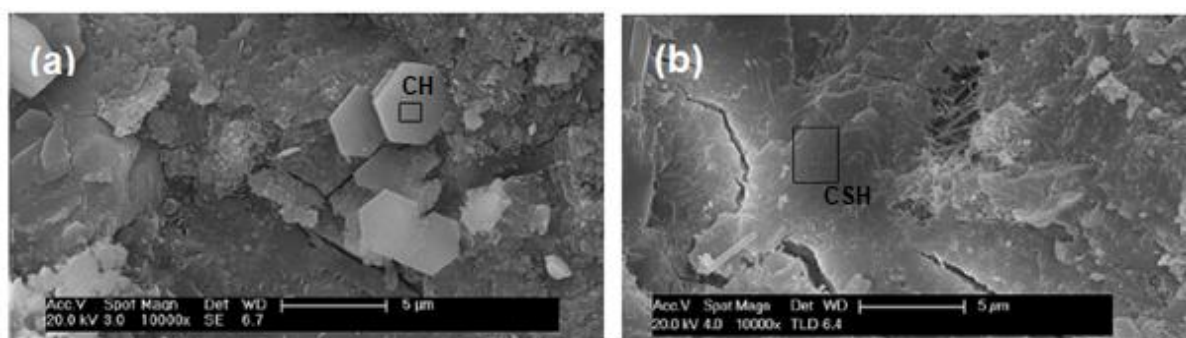


Fonte: Adaptado de Dedavid *et al.* (2007).

Os microscópios eletrônicos têm como função básica a observação de aspectos morfológicos dos minerais, com grande aumento e boa resolução espacial (GOLDSTEIN, 1992), sendo que, no geral, os trabalhos que verificam a incorporação de NS em compósitos cimentícios buscam a visualização dos compostos formados nos materiais cimentícios.

Zhao et al. (2017) observaram um refinamento da microestrutura com a incorporação de 1% de NS em compósitos cimentícios. Na Figura 16 visualiza-se os resultados da análise em MEV do compósito cimentício de referência e com incorporação de NS.

Figura 16 – Imagens e MEV de compósitos cimentícios da pesquisa de ZHAO et al. (2017), (a) compósito de referência e (b) compósito com 1% de NS.

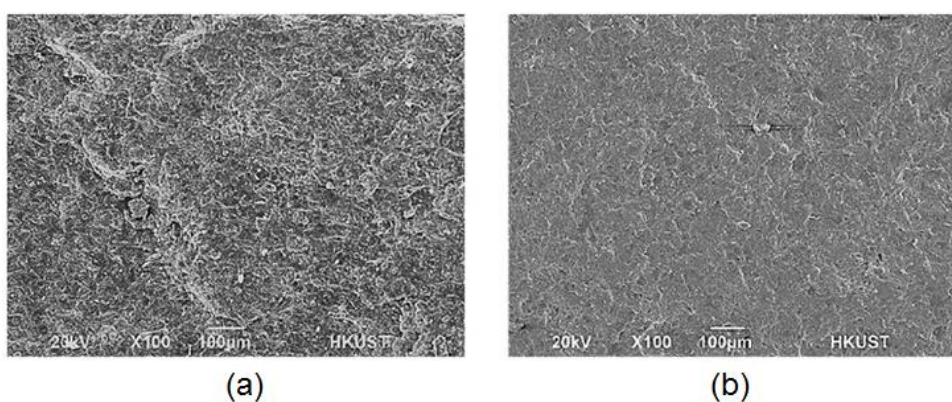


Fonte: Adaptado de ZHAO et al. (2017).

A partir das micrografias os autores verificaram a presença de cristais hexagonais de hidróxido de cálcio (CH) no compósito de referência, enquanto que no compósito cimentício contendo NS foram visíveis estruturas densas de C-S-H, indicando que a incorporação de NS possivelmente refinou a microestrutura.

Hanif et al. (2017) visualizaram que a pasta de cimento contendo 1% de NS era mais densa do que a pasta de referência, conforme apresentado na Figura 17. Além disso, os cristais de CH e as agulhas de etringita foram mais evidentes na pasta de referência.

Figura 17 – Micrografias da pesquisa de Hanif et al. (2017), (a) pasta simples e (b) pasta com incorporação de NS.

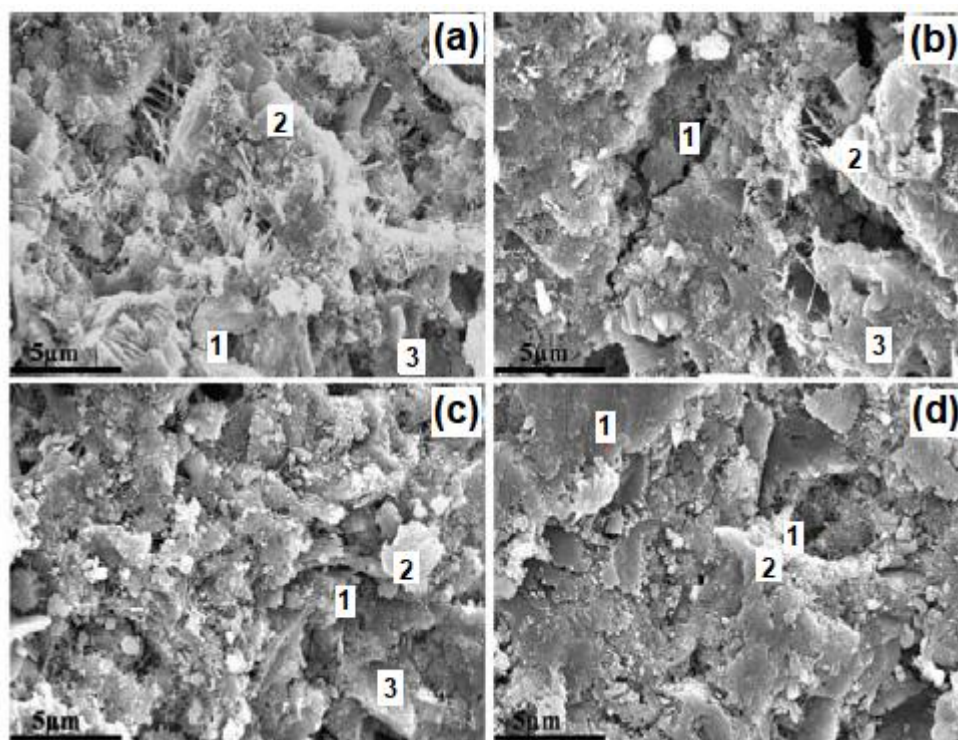


Fonte: Adaptado de Hanif et al. (2017).

Os pesquisadores Kontoleontos et al. (2012) também obtiveram resultados semelhantes ao analisar a microestrutura de pastas de cimento contendo 0,8% e 1,6% de NS, em relação a massa de cimento. A incorporação de NS ocasionou no preenchimento dos poros e formação de C-S-H, sendo que na amostra de referência foram observadas placas hexagonais de CH. Ademais, os autores observaram uma densificação da microestrutura dos 7 para aos 28 dias de cura, sendo que, muitos poros visíveis nas primeiras idades estavam completamente ou parcialmente preenchidos de produtos de hidratação na idade mais avançada. Com isso, os pesquisadores concluíram que as NS atuam como fíler e preenchem os vazios intersticiais com gel C-S-H.

Jittabut et al. (2016) analisaram a morfologia de quatro pastas de cimento aos 28 dias de cura, sendo uma de referência e as demais com incorporação de 4% de NS de diferentes tamanhos (12, 50 e 150nm). A partir dos resultados verificou-se que na amostra de referência o C-S-H era visível somente em pequenos aglomerados independentes e rodados por muitas agulhas de etringita. Enquanto que nas pastas contendo NS eram mais densas e o tamanho dos cristais de CH visíveis diminuíram em relação à pasta de referência, conforme pode ser observado na Figura 18

Figura 18 – Micrografias das pastas de cimento da pesquisa de Jittabut et al. (2016); (a) pasta de referência; (b) contendo NS de 12 nm; (c) contendo NS de 50 nm; (d) contendo NS de 150nm; 1= poro; 2 = C-S-H e 3= CH.



Fonte: Adaptado de Jittabut et al. (2016).

A análise microscópica das pesquisas de Belkowitz e Armentrout (2010), Stefanidou e Papayianni (2012), Duran et al. (2014), Garg et al. (2016), e Nogueira et al. (2018) também demonstraram que os compósitos cimentícios contendo NS apresentaram microestrutura mais densa e com maior proporção de gel C-S-H.

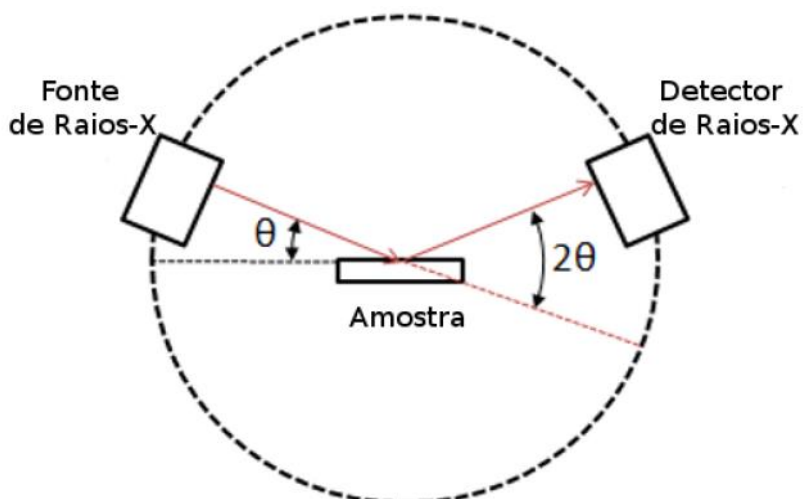
Vale destacar que os autores Belkowitz e Armentrout (2010) também estudaram a incorporação de três tamanhos diferentes de NS (8, 50 e 508 nm) e verificaram que para as misturas com NS de menor tamanho a concentração de C-S-H foi maior, a estrutura da matriz cimentícia mais densa e a presença de CH tornou-se mais escassa.

2.4.5.2 Difração de raios-X(DRX).

A difração de raios-X é uma das técnicas de análise da estrutura atômica e molecular dos materiais cristalinos, na qual os átomos cristalinos fazem com que um feixe de raios-X incidentes difracte em muitas direções específicas, permitindo uma análise qualitativa e semi-quantitativa dos elementos químicos na

superfície dos materiais (ANTONIASI, 2010). Na Figura 19 está representado o esquema do funcionamento do equipamento de DRX.

Figura 19 – Esquema do funcionamento do equipamento de DRX.



Fonte: <http://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/files/2014/09/xrd.png>

Na difração Raios-X, cada material cristalino possui características únicas, que são critérios para a base de um padrão difratométrico, que permitem a identificação do material através das posições angulares e intensidades relativas dos feixes difratados (ANTONIASI, 2010).

Em geral as pesquisas de NS em compósitos cimentícios realizam análises em DRX para a identificação das fases hidratadas do cimento Portland. Os pesquisadores Kontoleon et al. (2012) verificaram que a incorporação de 0,8% e 1,6% de NS, em pastas de cimento, aumentou a quantidade de hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) nas primeiras idades analisadas e diminuiu aos 28 dias. Tal resultado deve ser decorrente do efeito de nucleação da NS, que tende a estimular a hidratação do cimento e, por consequência, a formação de CH nas primeiras idades. Posteriormente, em idades mais avançadas, quando a reação pozolânica ocorre, o teor de CH tende a decair. Além disso, os autores verificaram que os picos associados ao C-S-H se intensificaram com o aumento do teor de NS.

Belkowitz e Armentrout (2010) realizaram análise de DRX em cinco argamassas, uma de referência, outra contendo micropartículas de sílica e as demais com NS em três diferentes tamanhos (8, 50 e 508 nm). Analisando todas as amostras, foi possível verificar que a argamassa contendo microssílica produziu menos CH, do que as misturas com NS, podendo ser decorrente da idade em que a

análise foi realizada, ou pela melhor distribuição de tamanhos das partículas de microsilica, ou ainda, por erro nas leituras, pois a amostra com micropartículas apresentou menor resistência à compressão do que as contendo NS. Além disso, cabe destacar que à medida que o tamanho da NS aumentou, aumentou-se a presença de CH.

2.4.6 Resistência a agentes agressivos

Os compósitos cimentícios são suscetíveis a deteriorações por ação de ambientes ácidos, pois geralmente são materiais porosos e de natureza alcalina. O contato da pasta de cimento hidratada com um meio ácido pode ocasionar danos, como o aumento da porosidade, comprometendo as propriedades iniciais dos compósitos cimentícios (NEVILLE e BROOKS, 2013; MEHTA e MONTEIRO, 2014). A reação da pasta de cimento hidratada com soluções ácidas (ácido clorídrico, sulfúrico, acético, carbônico, dentre outros), resulta em sais solúveis (cloreto de cálcio, acetato de cálcio e bicarbonato de cálcio), que são facilmente removidos por lixiviação (MEHTA e MONTEIRO, 2014). A ação dessas soluções ácidas sobre as microestruturas de cimento ocorre por reação com os produtos de hidratação, sendo o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) o componente mais susceptível da pasta hidratada (ANDRADE, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2013).

Dentre as soluções ácidas que reagem facilmente com a pasta de cimento hidratada está o ácido clorídrico, que é corrosivo e se ioniza totalmente em água, podendo causar graves manifestações patológicas nos compósitos cimentícios. Efluentes industriais e a água do mar podem conter este ácido. A ação do HCl ocorre principalmente devido a reação desse com o hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), pois o cloreto de cálcio (CaCl_2) formado (Equação 1) é solúvel e facilmente lixiviado, expondo os outros hidratos à deterioração (ANDRADE, 2005; NEVILLE e BROOKS, 2013; MIRANDA et al., 1997).



Existem diversos procedimentos de ensaios para analisar a resistência dos compósitos cimentícios a agentes agressivos. Em alguns experimentos as amostras são estudadas ao longo de um período (NT Build 443 - Nord test; ASTM C 267- 01), enquanto que em outros, o ensaio é acelerado pela aplicação de corrente elétrica

(ASTM C1202 - 17). Cabe ressaltar, que neste trabalho serão estudados os métodos sem a aplicação de corrente elétrica.

2.4.6.1 Ataque ácido (HCl)

Dantas (2013) analisou aos 28 dias a perda de massa por ataque ácido, segundo o método de Miranda (1995), em pastas com 0%, 0,25%, 0,5% e 1% de NS em pó e NS coloidal, e verificou que as amostras contendo NS (em pó ou coloidal) obtiveram maior perda de massa ao comparar com a amostra de referência. Tais resultados podem ser decorrentes do aumento da viscosidade com a incorporação de NS, o que pode ter aumentado a porosidade na escala macrométrica, devido à dificuldade no adensamento, fazendo com que a solução ácida adentrasse com maior facilidade para o interior da amostra.

Outros autores como Da Nóbrega et al (2007), De Sensale (2010) e Balbino (2012) verificaram a resistência ao ataque ácido, utilizando ácido clorídrico, e os procedimentos de Miranda (1995) e da ASTM C 267 - 01, em compósitos cimentícios, porém com a incorporação de outras adições, ou seja, sem utilização de NS.

Nóbrega et al (2007) estudaram os mecanismos de ação do ataque ácido a materiais compósitos de cimento com polímeros para poços de petróleo, seguindo os procedimentos do método de Miranda (1995), e concluiu que a adição de polímeros diminuiu a perda de massa frente ao ataque ácido.

Sensale (2010) estudou o ataque ácido seguindo o procedimento da ASTM C 267-01, em solução de ácido clorídrico (1%) por 84 dias, em argamassas com substituição parcial de cimento por cinzas de casca de arroz, que demonstraram ser mais resistentes em relação à argamassa simples.

Balbino (2012) analisou o ataque ácido segundo a ASTM C 267 - 01, com solução de 1mol/L de ácido clorídrico, em pastas de cimento preparadas com resíduo de bauxita, verificando que as pastas contendo bauxita foram mais resistentes ao ataque ácido, quando comparadas à referência.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesse capítulo são apresentados os materiais utilizados na produção dos compósitos cimentícios e o método para a realização dos ensaios que avaliaram as propriedades e características macro e microestruturais dos mesmos. Assim como o procedimento de preparação dos compósitos cimentícios.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados na produção dos compósitos cimentícios estão listados a seguir:

- Cimento Portland CP V-ARI;
- Nanopartículas de sílica;
- Areia quartzosa, média e fina;
- Água potável;
- Aditivo superplastificante a base de policarboxilato.

3.1.1 Cimento

O tipo de cimento Portland escolhido para a confecção dos compósitos foi o CP V-ARI, por não conter adições pozolânicas ou escórias. As características do CP V-ARI utilizado estão especificadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Características do cimento Portland CPV ARI Estrutura da Cauê e exigências da ABNT NBR 05733 (1991).

Idades	Resistência à compressão (MPa)				Blaine (cm ² /g)	Pega	
	24horas	3dias	7dias	28dias		Início (min)	Fim (min)
ABNT NBR 05733	≥ 14	≥ 24	≥ 34	-	≥ 3000	≥ 60	≥600
CPV ARI Cauê	27*	37*	42*	48*	5330*	160*	265*

*Valores médios obtidos do Mapa da Qualidade do CPV ARI da unidade de Ijaci/MG.

Fonte: Empresa Cauê.

3.1.2 Nanopartículas de sílica

Para a realização do estudo experimental foram utilizados dois tipos de nanopartículas de sílica (NS), uma da empresa Chinesa Hongwunewmaterial - HWNANO e outra da Sigma Aldrich. Para facilitar a diferenciação das NS no decorrer do trabalho, essas foram nominada por NSA e NSB, respectivamente. As características químicas e físicas fornecidas pelos fabricantes estão apresentadas nas Tabela 2 e 3. Vale ressaltar que as NS foram adquiridas em pó.

Tabela 2 – Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica em pó da empresa Chinesa Hongwunewmaterial (NSA).

Características	Valores
SiO ₂	≥ 99,8%
Óxidos	≤ 0,2%
Tamanho da partícula	20 – 30 nm
Densidade relativa	3,696 g/cm ³
Superfície específica	100 ± 25 m ² /g
Forma	Amorfo
Cor	Branco
Teor de cloreto	< 0,1%
Teor de álcalis	-

Fonte: Empresa Hongwunewmaterial - HWNANO.

Tabela 3 – Características físicas e químicas das nanopartículas de sílica em pó da Sigma Aldrich (NSB).

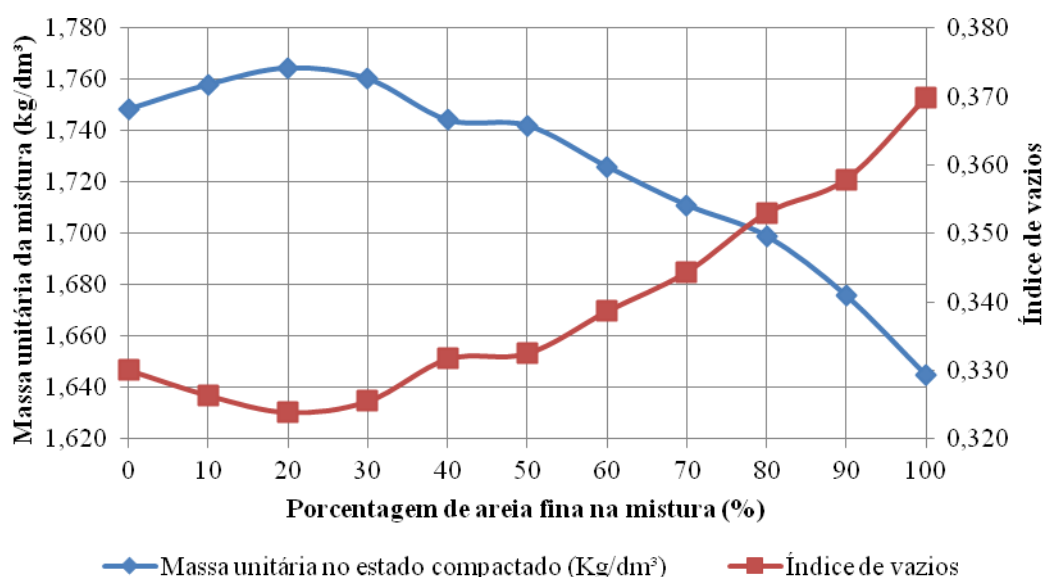
Características	Valores
SiO ₂	99,5%
Tamanho da partícula	10 - 20 nm
Densidade relativa	2.2-2.6 g/cm ³
Forma	Amorfo
Cor	Branco
Teor de cloreto	< 0,1%
Teor de álcalis	-

Fonte: Empresa Sigma Aldrich.

3.1.3 Agregado miúdo

A fim de escolher a composição com o menor índice de vazios e otimizar a distribuição granulométrica do agregado miúdo utilizado, foram realizados ensaios de massa unitária compactada, conforme a ABNT NBR NM 45/2006, de combinações de areia média e areia fina. Os resultados obtidos estão demonstrados na Figura 20.

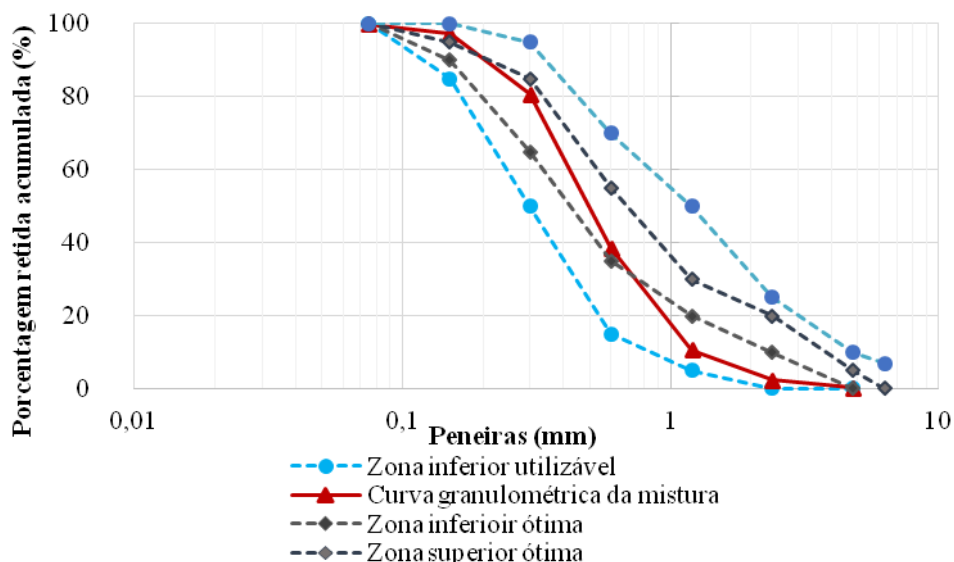
Figura 20 – Massa unitária e índice de vazios das composições de areia



Fonte: Autora.

A partir da análise da Figura 20, verificou-se que a composição com a maior massa unitária e o menor índice de vazios foi de aproximadamente 20% de areia fina e 80% de areia média, sendo essa a composição final utilizada para a confecção dos compósitos cimentícios. Na sequência, a Figura 21 ilustra a curva granulométrica da composição escolhida, elaborada conforme a ABNT NBR NM 248/2003.

Figura 21 – Curva granulométrica da composição selecionada.



Fonte: Autora.

A partir da análise da Figura 21 é possível observar que a curva granulométrica da composição selecionada se encontra dentro dos limites utilizáveis, estabelecidos pela ABNT NBR NM 248/2003, apresentando uma granulometria contínua e módulo de finura de 2,29.

Além da análise granulométrica foram realizados ensaios de massa específica e absorção de água. As normas e os resultados desses ensaios podem ser visualizados na Tabela 8, assim como a massa unitária.

Tabela 8 – Resultados de massa específica, absorção de água e massa unitária da composição selecionada.

Ensaio	Normas	Resultados
Massa específica	ABNT NBR NM 52/2009	2,61 g/cm ³
Absorção de água	ABNT NBR NM 30/2001	0,57%
Massa unitária	ABNT NBR NM 45/2006	1,765 g/cm ³

Fonte: Autora.

3.1.4 Água

A água potável usada nos ensaios foi obtida através da rede de água da SANEPAR.

3.1.5 Aditivo Superplastificante

O superplastificante utilizado é um aditivo a base de policarboxilato, do tipo II (SP-II N) segundo a classificação da ABNT NBR 11768. As características fornecidas pelo fabricante estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações do aditivo superplastificante CQ FLOW 3770LE.

Especificações	Valores
Base química	Éter policarboxilato
Aspecto	Líquido castanho
pH	5 - 7
Densidade	1,07 – 1,11 g/cm ³

Fonte: O fabricante.

3.2 MÉTODO

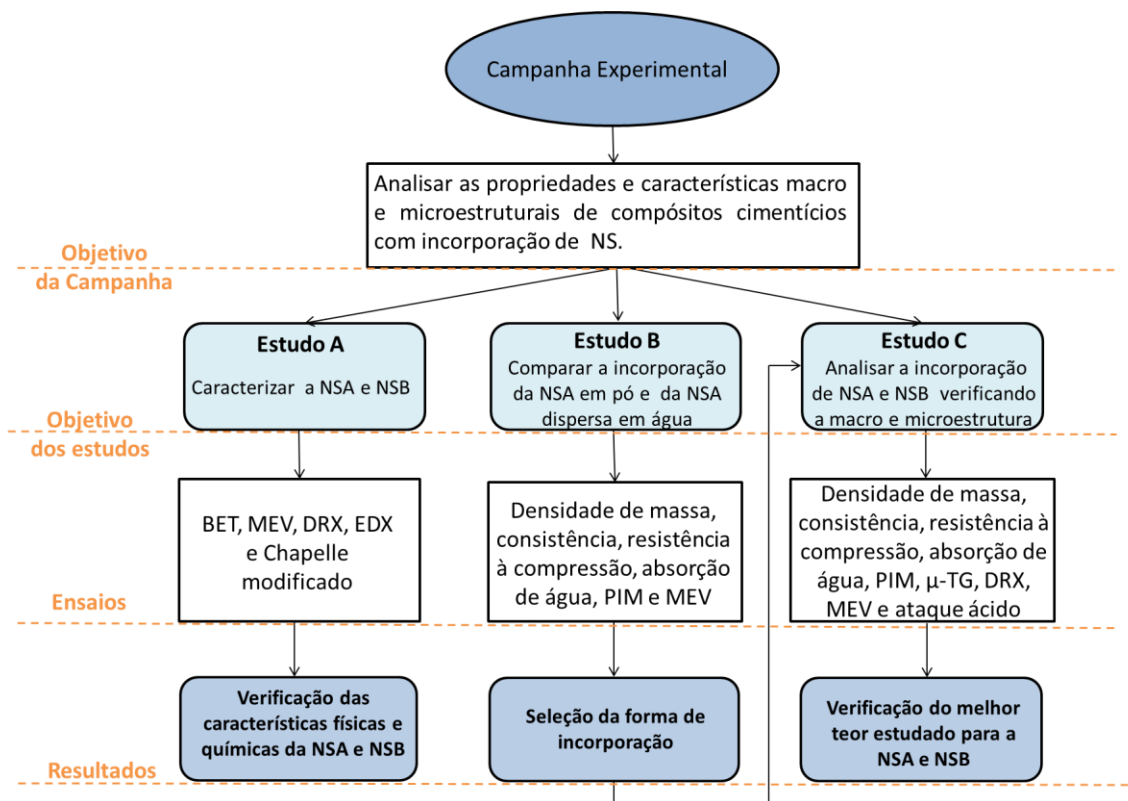
Frente aos objetivos da pesquisa foram realizados ensaios para analisar a influência da incorporação de nanopartículas de sílica (NS) em compósitos cimentícios, mediante a avaliação das propriedades e características macro e microestruturais. Para tanto, o método deste trabalho está baseado em uma campanha experimental que se divide em três estudos nomeados como: Estudo A, Estudo B e Estudo C.

No Estudo A realizou-se a caracterização física e química das NS estudadas (NSA e NSB). Enquanto que no Estudo B buscou-se definir como as NS seriam incorporadas aos compósitos cimentícios: em pó ou dispersas em água. Cabe destacar que essa escolha foi realizada a partir da análise apenas da NSA, devido à quantidade de material disponível.

Por fim, após escolhida a forma de incorporação (a partir do Estudo B), iniciou-se o Estudo C, que teve como objetivo analisar a influência da incorporação de diferentes teores de NSA e NSB, mediante a avaliação das propriedades e características macro e microestruturais dos compósitos cimentícios.

O fluxograma da Figura 22 apresenta resumidamente os três estudos da campanha experimental, assim como seus respectivos objetivos, ensaios e resultados, que serão detalhados na sequência.

Figura 22 - Fluxograma do trabalho experimental.

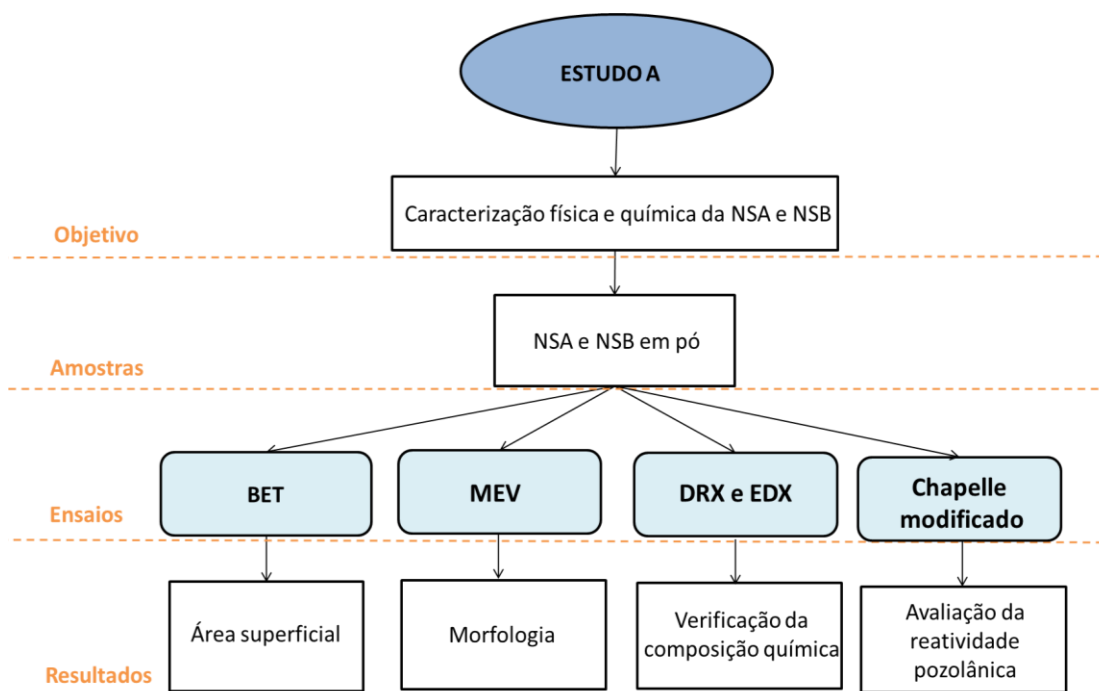


Fonte: A autora.

3.2.1 Estudo A

No Estudo A foram realizados ensaios de caracterização física e química da NSA e NSB, a fim de verificar a distribuição e dimensões das partículas, a área específica, a morfologia e a composição química, conforme pode ser observado no fluxograma da Figura 23.

Figura 23- Fluxograma do Estudo A.



Fonte: A autora.

3.2.1.1 Ensaios do Estudo A

3.2.1.1.1 Ensaio de adsorção de gás nitrogênio (BET)

A verificação da área superficial das NS estudadas foi realizada pelo ensaio de adsorção de gás nitrogênio, no equipamento Surface area and pore size analyzers (Figura 24), da marca Quantachrome, do Laboratório de Química da Universidade Estadual de Londrina.

Figura 24 – Equipamento do ensaio de BET.



Fonte: A autora.

3.2.1.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A análise morfológica foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura, FEI Quanta 200 (Figura 25), do Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM), da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram secas em dessecador por 24 horas e cobertas por uma película de ouro para a obtenção de imagens de melhor resolução.

Figura 25 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

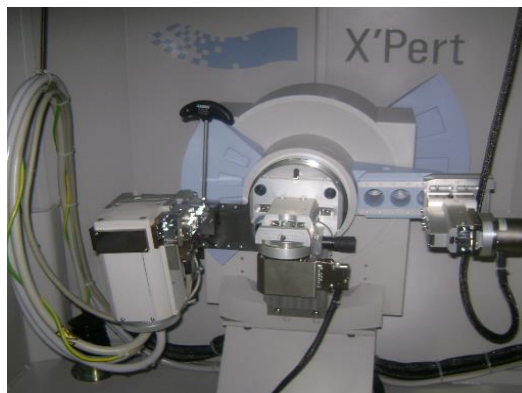


Fonte: A autora.

3.2.1.1.3 Difração de Raios-X(DRX)

As análises de Difração de Raios-X(DRX) foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios-X– LARX, da Universidade Estadual de Londrina e conduzidos no equipamento da marca: PANanalytical, modelo: X'Pert PRO MPD, apresentado na Figura 26. A configuração foi Bragg-Brentano e utilizando raios X da linha do $\text{CuK}\alpha$, ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) em potência de 40 KV e 30 mA, com fendas divergentes fixas de 1, 1/4 e 1/8 de grau, fendas “soller” de 0,04 rad nos feixes incidente e difratado, monocromador de grafite e detector de ionização de Xenônio. O passo angular foi de $0,05^\circ$ com tempo de contagem de 4s, num intervalo de ângulo de 5 a 55° em 2θ . As amostras foram analisadas sob rotação de 0,5 Rev/s, que é útil para suprimir alterações nos difratogramas relacionados à eventuais inhomogeneidades resultantes do seu preparo.

Figura 26 - Equipamento de Difração de Raios-X



Fonte: A autora.

3.2.1.1.4 Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X(EDX).

O ensaio de EDX é um método quali-quantitativo baseado na medida das intensidades (número de raios-X detectados por unidade de tempo) dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos que constituem a amostra (NASCIMENTO FILHO, 1999).

As análises da composição química no Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X(EDX) foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios-X- LARX, da Universidade Estadual de Londrina e conduzidos no Espectrômetro da marca Shimadzu e modelo EDX-720, apresentado na Figura 27.

Figura 27- Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X.



Fonte: A autora.

3.2.1.1.5 Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado.

O ensaio Chapelle modificado é um método de medida da atividade pozolânica por meio da determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado. Esse

ensaio foi realizado no Laboratório de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Apucarana-PR, seguindo os procedimentos da NBR 15895/2010. O resultado desse método é expresso pela quantidade de hidróxido de cálcio consumido ou fixado por grama de material pozolânico (mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ pozolana).

A pozolanicidade do material é admitida quando o consumo de óxido de cálcio é superior a 330 mg CaO/g pozolana, por estequiometria, este valor corresponde a 436 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{g}$ pozolanas (QUARCIONI et al., 2015; RÊGO et al., 2015).

3.2.2 Estudo B

O Estudo B teve por objetivo verificar se a forma de incorporação das NS poderia influenciar na macro e microestrutura dos compósitos cimentícios. Para tanto, foram estudadas duas formas de incorporação: em pó e dispersas em água. Para essa verificação foram avaliados dois teores (0,5% e 1,0%) de NSA para cada forma de incorporação, em relação à massa de cimento. Cabe destacar, que foi utilizada apenas a NSA devido à quantidade de material adquirido.

Para o Estudo B foram elaborados cinco compósitos cimentícios, conforme o

Quadro 3, sendo um compósito de referência 1:1 (cimento + areia + água), e os demais modificados com NSA, em pó ou dispersas em água. A fim de facilitar a identificação dos compósitos cimentícios em tabelas, figuras e quadros foram utilizadas nomenclaturas de acordo com seus componentes. As primeiras siglas de todos são CC, representando compósito cimentício, seguida do teor de NSA incorporado e por último pela forma que essas foram adicionadas na elaboração da mistura ("P" indicando as NS em pó e "D" dispersas em água). O compósito de referência foi representado pela letra "R". Por exemplo, o compósito com incorporação de 0,5% de NSA em pó: CC_0,5P.

Quadro 3 – Materiais constituintes e nomenclaturas dos compósitos cimentícios do Estudo B.

Compósito	Materiais constituintes	Nomenclaturas
I	Referência (cimento + areia + água)	CC_R
II	Incorporação de 0,5%* de NSA em pó	CC_0,5P
III	Incorporação de 0,5%* de NSA dispersa em água**	CC_0,5D
IV	Incorporação de 1,0%* de NSA em pó	CC_1,0P
V	Incorporação de 1,0%* de NSA dispersa em água**	CC_1,0D

*Em substituição à massa de cimento;

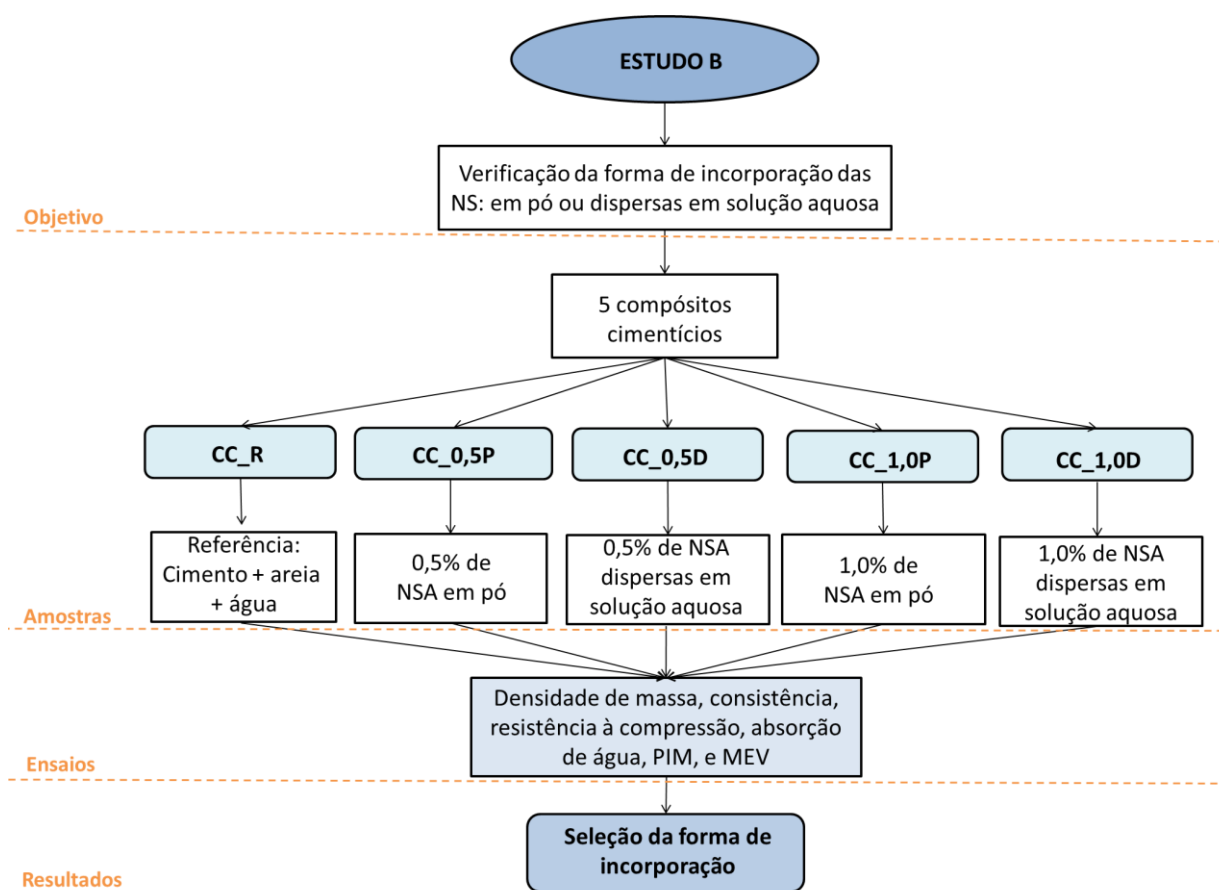
**Dispersas na água de amassamento.

Fonte: A autora.

A dispersão em água foi preparada antes da elaboração da mistura adicionando-se a NSA (em pó) em água destilada. Para facilitar a dispersão adicionou-se hidróxido de sódio (NaOH) na mistura até as nanopartículas se dispersarem na solução e o pH ficar próximo de 10. Em seguida, adicionou-se ácido clorídrico (HCl) para neutralizar a solução (pH próximo de 7). Para verificar se a dispersão realizada é uma solução coloidal, averiguou-se a ocorrência o efeito Tyndall, pela visualização do trajeto da luz através da solução. Ou seja, se a luz do laser atravessar a solução, ocorre o efeito Tyndal, indicando que é uma solução coloidal.

O fluxograma da Figura 28 apresenta esquematicamente o objetivo, os compósitos cimentícios estudados, os ensaios e o resultado do Estudo B.

Figura 28 – Fluxograma do Estudo B.



Fonte: A autora.

3.2.2.1 Ensaios do Estudo B

Para analisar as propriedades dos compósitos cimentícios no estado fresco foram efetuados os ensaios de densidade de massa e índice de consistência, seguindo os critérios das ABNT NBR 13278/2005 e ABNT NBR 13276/2016, respectivamente

Os ensaios realizados no estado endurecido para a verificação se a forma de incorporação interferiu na macro e microestrutura dos compósitos cimentícios, estão apresentados na Tabela 5, bem como suas normas e o planejamento experimental.

Tabela 5 – Ensaio no estado endurecido, respectivas normas e o planejamento experimental.

Ensaio	Dimensão dos cp's*	Número de cp's* por idade	Idades analisadas (dias)	Normas
Resistência à compressão	50x100mm	5	3,7 e 28	ABNT NBR 7215/1997
Absorção de água e índice de vazios	50x100mm	3	28	ABNT NBR 9778/2009
Porosimetria por intrusão de mercúrio	10x10x50mm	1	7	-
Microscópio Eletrônico de Varredura	10x10x10mm	1	7 e 28	-

* Corpos de prova

Fonte: A autora.

Os resultados da do ensaio de resistência à compressão foram comparados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$), utilizando o software RStudio®, versão 1.1.383. Além disso, os corpos de prova desse ensaio não foram retificados, com isso utilizou-se Neoprene para regularizar a superfície.

Na sequência, estão descritos os ensaios realizados no estado endurecido que não são normatizados.

3.2.2.1.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) foi realizado no Porosímetro Micromeritics Autopore IV, apresentado na Figura 29, aos 7 dias de idade. A idade de sete dias foi escolhida em virtude da alta reatividade das NS nas primeiras idades (SHIH et al., 2006; JO et al., 2007; PINEDA et al., 2012; GUIMARÃES, 2014), além disso, esse ensaio possui custo elevado. A partir dessa análise é possível obter a distribuição de diâmetros de poros, pelos dados da pressão-volume, durante a penetração do mercúrio no compósito cimentício.

As amostras de 10x10x50 mm foram secas em estufa, por 24 horas, à temperatura de 70°C. Depois de retiradas da estufa as amostras foram seladas e deixadas resfriar até a temperatura ambiente e em seguida foram ensaiadas no porosímetro. Cabe salientar que não foi utilizado desmoldante no momento da moldagem dessas amostras.

Figura 29 – Porosímetro Micromeritics Autopore IV.



Fonte: A autora.

3.2.2.1.2 Análise Microestrutural no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

A análise microestrutural foi realizada no Microscópio Eletrônico de Varredura, conforme o item 3.2.1.1.3, aos 7 e 28 dias de cura. As amostras estudadas foram secas em dessecador por 24 horas.

3.2.3 Estudo C

O Estudo C teve como objetivo analisar a influência da incorporação de diferentes teores da NSA e NSB, mediante a avaliação das propriedades e características macro e microestruturais dos compósitos cimentícios.

Para atender os objetivos do Estudo C foram produzidos compósitos cimentícios contendo NSB, com os mesmos teores (0,5% e 1,0%) e a forma da incorporação selecionada no Estudo B. Cabe salientar que os teores incorporados são em substituição à massa de cimento. A nomenclatura e os materiais constituintes dos compósitos do Estudo C estão apresentadas no Quadro 4. Desta forma as primeiras siglas de todos são CC, representando compósito cimentício, seguida do teor e tipo de nanopartículas incorporadas (A ou B), respectivamente. O compósito de referência foi representado pela letra “R”, por não conter incorporações. Por exemplo, o compósito com incorporação de 0,5% da NSB: CC_0,5B.

Quadro 4 – Materiais constituintes e nomenclaturas dos compósitos cimentícios do Estudo C.

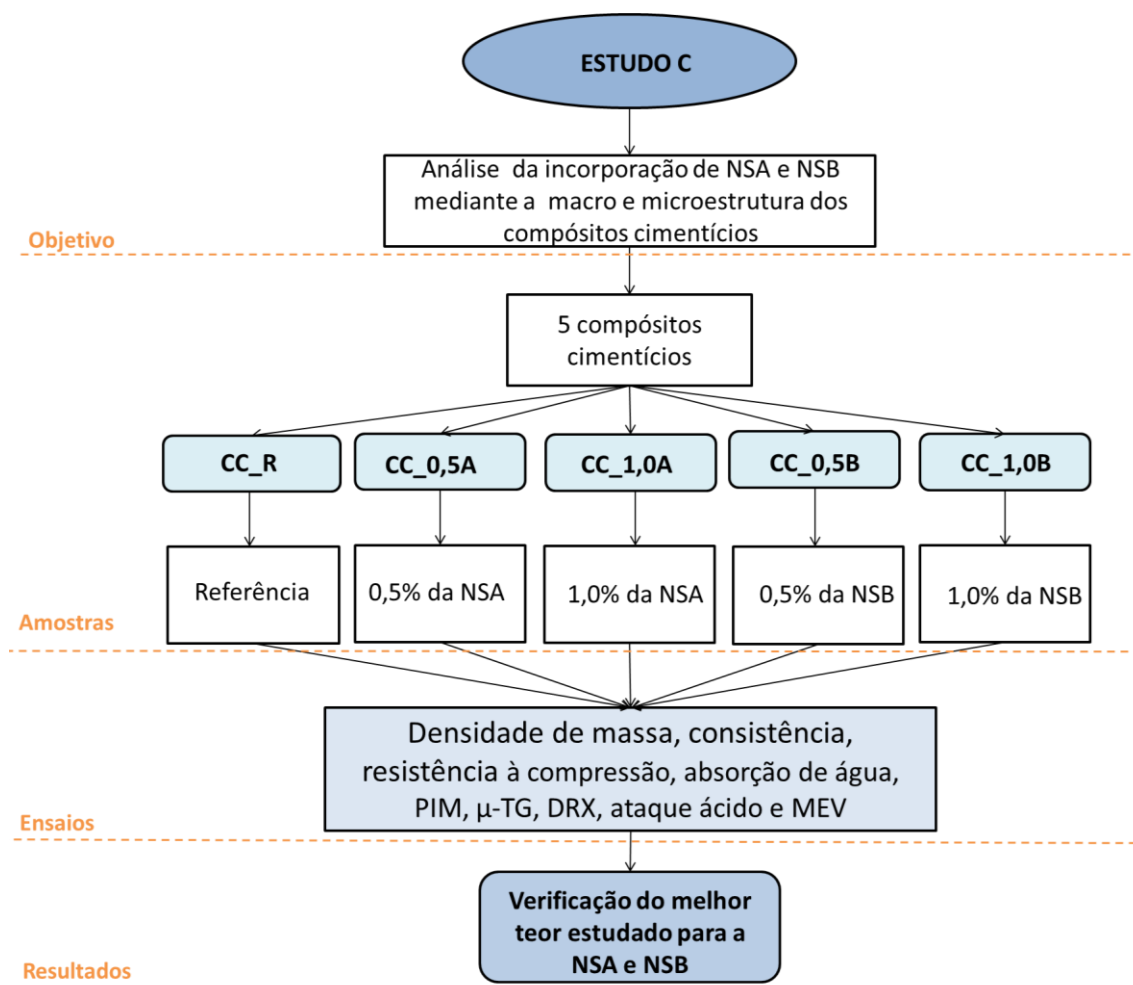
Compósito	Materiais constituintes	Nomenclatura
I	Referência (cimento + areia + água)	CC_R
II	Incorporação de 0,5%* de NSA	CC_0,5A
III	Incorporação de 1,0%* de NSA	CC_1,0A
IV	Incorporação de 0,5%* de NSB	CC_0,5B
V	Incorporação de 1,0%* de NSB	CC_1,0B

*Em substituição à massa de cimento

Fonte: A autora.

O fluxograma da Figura 30 apresenta esquematicamente o objetivo, os compósitos cimentícios estudados, os ensaios e o resultado do Estudo C.

Figura 30 - Fluxograma do Estudo C.



Fonte: A autora.

3.2.3.1 Ensaio do Estudo C

Para analisar as propriedades dos compósitos cimentícios no estado fresco foram efetuados os ensaios de densidade de massa e índice de consistência, seguindo os critérios das ABNT NBR 13278/2005 e ABNT NBR 13276/2016, respectivamente.

Os ensaios realizados no estado endurecido, para a verificação das propriedades e características macro e microestruturais dos compósitos cimentícios, estão apresentados na Tabela 6, bem como suas normas e o planejamento experimental.

Tabela 6- Ensaio no estado endurecido, respectivas normas e o planejamento experimental.

Ensaio	Dimensão dos cp's*	Número de cp's* por idade	Idades analisadas (dias)	Normas
Resistência à compressão	50x100mm	5	3,7 e 28	ABNT NBR 7215/1997
Absorção de água e índice de vazios	50x100mm	3	28	ABNT NBR 9778/2009
Porosimetria por intrusão de mercúrio	10x10x50mm	1	7 e 28	-
Microtomografia	10x10x50mm	1	7 e 28	-
Difração de Raios-X	-	1	7 e 28	-
Microscópio Eletrônico de Varredura	10x10x10mm	1	7 e 28	-
Ataque a ácido HCl	50x50mm	2	28	ASTM C 267-01/2012
Ataque a ácido HCl	50x50mm	2	28	Miranda (1995)

* Corpos de prova

Fonte: A autora.

Os resultados da do ensaio de resistência à compressão foram comparados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey, com nível de significância de 5% ($p \leq 0,05$), utilizando o software RStudio®, versão 1.1.383. Além disso, os corpos de prova desse ensaio não foram retificados, com isso utilizou-se Neoprene para regularizar a superfície.

Na sequência, estão descritos os ensaios realizados no estado endurecido que não são normatizados.

3.2.3.1.1 Porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM)

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada aos 7 e 28 dias de idade conforme descrito no item 3.2.2.1.1.

3.2.3.1.2 Microtomografia computadorizada de raios-X(μ -CT)

O ensaio de porosidade por μ -CT foi realizado aos 7 e 28 dias no Laboratório de Análises por Técnicas de raios-X(LARX) da Universidade Estadual de Londrina, em um microtomógrafo computadorizado de raios-Xda marca Skyscan 1173, apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Microtomografia computadorizada de raios-X(a) Corpo de prova dentro do equipamento (b) equipamento Microtomógrafo Skyscan.



Fonte: A autora.

As dimensões das amostras foram de 10x10x50 mm (as bordas foram descartadas). Cabe destacar, que a resolução espacial definida na μ -CT depende do tamanho da amostra medida. Sendo que quanto menor a amostra menor a resolução espacial que se pode utilizar e, conseqüentemente, poros menores serão observados na amostra.

3.2.3.1.3 Difração de Raios-X(DRX)

A análise de Difração de Raios-X(DRX) do Estudo C foi realizada aos 7 e 28 dias de idade, conforme o item 3.2.1.1.4. As amostras ensaiadas foram previamente moídas, com martelo de borracha, até obter-se um pó.

Os difratogramas foram analisados com o software High Score Plus v3.0 que além da identificação de fases cristalográficas possibilita o refinamento das

estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, o qual fornece a quantificação em porcentagem de massa entre as fases cristalinas de cada amostra. Para o refinamento Rietveld das fases foram utilizados padrões de difração (cartões) resgatados da base de dados cristalográficos do ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database Collection Code*). No refinamento um difratograma era considerado “satisfatoriamente refinado” quando o coeficiente de qualidade do ajuste GOF (*goodness of fit*) ficava abaixo de 5.

3.2.3.1.4 Análise Microestrutural no Microscópio Eletrônico de Varredura

A análise microestrutural em MEV foi realizada aos 7 e 28 dias conforme o item 3.2.2.1.2.

3.2.3.1.5 Ataque ácido

O método utilizado no ensaio de ataque ácido foi por perda de massa, descrito por Miranda (1995), que consiste em pesar os corpos de prova e em seguida submergi-los, por 40 minutos, em uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 15%, a uma temperatura de 65°C. Após esse tempo, realiza-se a secagem com papel toalha e a amostra é novamente pesada. A diferença entre a massa final e a massa inicial é a perda de massa da amostra relacionada com o Ca(OH)_2 lixiviado em meio ácido.

Também foi realizado o ataque ácido segundo os procedimentos de exposição, pesagem e inspeção visual das amostras, de acordo com a norma ASTM C 267. As amostras foram pesadas (após lavagem de água corrente e repouso de 30 min) e fotografadas depois o período de cura, e então imersos em solução ácida de HCL por 56 dias. Após o período de imersão as amostras foram novamente pesadas e fotografadas nas mesmas condições, para verificar a perda de massa e realizar a inspeção visual das amostras.

Ambos os ensaios foram realizados após 28 dias de cura, sendo as amostras moldadas em corpos de prova cilíndricos de 50x50mm.

3.2.4 Elaboração dos compósitos cimentícios

Para a elaboração dos compósitos cimentícios foi utilizado o traço em massa de 1:1 (cimento:areia) e a relação água/cimentício foi fixada em $0,28 \pm 0,005$.

Escolheu-se uma relação água/cimentício que tanto a mistura de referência (que não contém incorporações) quanto a mistura contendo o maior teor de NS apresentassem uma boa trabalhabilidade. Vale destacar que a relação água/cimentício foi fixada para possibilitar e facilitar a comparação dos resultados.

A quantidade de superplastificante utilizada foi de 0,4% em relação à massa de materiais cimentícios, de acordo com a recomendação do fabricante e pelos resultados do estudo de Nogueira (2016). As NS foram incorporadas em substituição à massa de cimento, para que a quantidade de partículas finas não interferisse na consistência dos compósitos cimentícios, já que a relação água/cimentício foi fixada. A Tabela 7 apresenta o quantitativo de materiais dos compósitos analisados no Estudo B e a Tabela 8 dos compósitos do Estudo C.

Tabela 7– Quantitativo de materiais dos compósitos cimentícios do Estudo B.

Compósitos	Quantitativo dos componentes				
	Cimento (g)	Areia ¹ (g)	NS (g)	SPP (mL)	Água (mL)
CC_R	5400	5400	0	20	1512
CC_0,5P	5373	5400	27	20	1514
CC_0,5D	5373	5400	27	20	1514
CC_1,0P	5346	5400	54	20	1516
CC_1,0D	5346	5400	54	20	1517

¹ A areia utilizada é composta de 80% de areia média e 20% de areia fina;

Fonte: A autora.

Tabela 8 – Quantitativo de materiais dos compósitos cimentícios do Estudo C.

Compósitos	Quantitativo dos componentes				
	cimento (g)	Areia ¹ (g)	NS (g)	SPP (mL)	Água (mL)
CC_R	5400	5400	0	20	1512
CC_0,5A	5373	5400	27	20	1514
CC_1,0A	5346	5400	54	20	1516
CC_0,5B	5373	5400	27	20	1514
CC_1,0B	5346	5400	54	20	1516

¹ A areia utilizada é composta de 80% de areia média e 20% de areia fina;

Fonte: A autora.

3.2.4.1 Procedimento de mistura e moldagem dos corpos de prova

A mistura foi preparada em um misturador planetário seguindo o procedimento adotado por Nogueira (2016), da seguinte maneira: inicialmente colocou-se na cuba a água (caso as NS fossem dispersas, essas já estavam

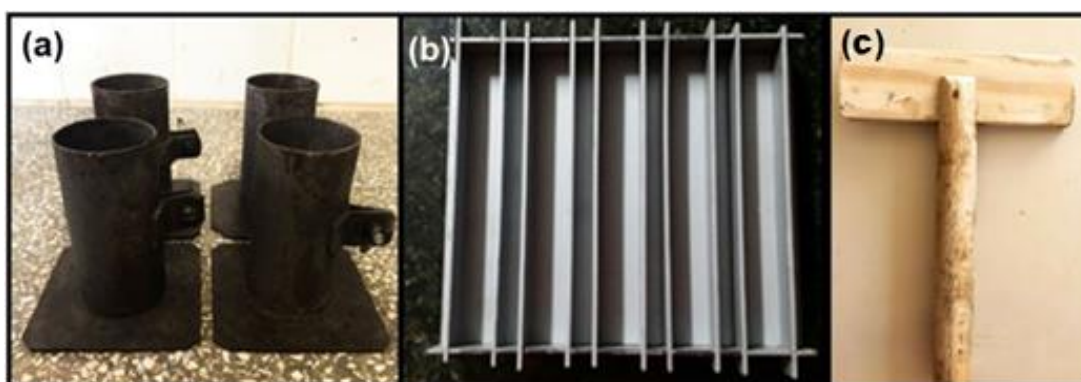
contidas na água de amassamento) e em seguida todo o cimento e a NS, caso essa estivesse em pó e presente no compósito executado, ligou-se o misturador por 1 min na velocidade lenta. Após esse tempo e sem paralisar a operação da mistura, iniciou-se a colocação gradual da areia, tomando-se o cuidado para que esta colocação durasse 1 min. Imediatamente após o término da colocação da areia, adicionou-se o aditivo e aumentou-se a velocidade para alta, misturando os componentes por mais 1 min. Então, o misturador foi desligado por 1 min e, enquanto isso, a mistura repousou coberta com um pano limpo e úmido. Imediatamente após esse intervalo, o misturador foi ligado na velocidade alta por mais 1 min e 30s.

Após a mistura os corpos de prova foram moldados, da seguinte forma:

Os corpos de prova cilíndricos, Figura 32(a), foram adensados em camada única na mesa vibratória por 2 minutos. Estes corpos de prova cilíndricos foram utilizados para o ensaio de resistência à compressão, absorção de água e ataque ácido.

Os corpos de prova prismáticos de 10x10x130 mm utilizados para análise de microtomografia computadorizada de raios-Xe PIM, Figura 32(b), foram adensados em duas camadas com 5 golpes cada, utilizando-se o soquete ilustrado na Figura 32 (d). Sendo que para obtenção das dimensões adequadas para cada ensaio os corpos de prova foram quebrados e foi utilizado a parte interior com as dimensões de 10x10x40mm para o ensaio de microtomografia e PIM.

Figura 32 – Corpos de prova utilizados na Campanha Experimental, (a) corpos de prova cilíndricos, (b) corpos de prova prismáticos, (c) soquete de compactação dos corpos de prova prismáticos.



Fonte: A autora.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados e discussões dos ensaios realizados nos três estudos da campanha experimental.

4.1 ESTUDO A

No primeiro Estudo foram realizados os ensaios de caracterização física e química das duas NS estudadas.

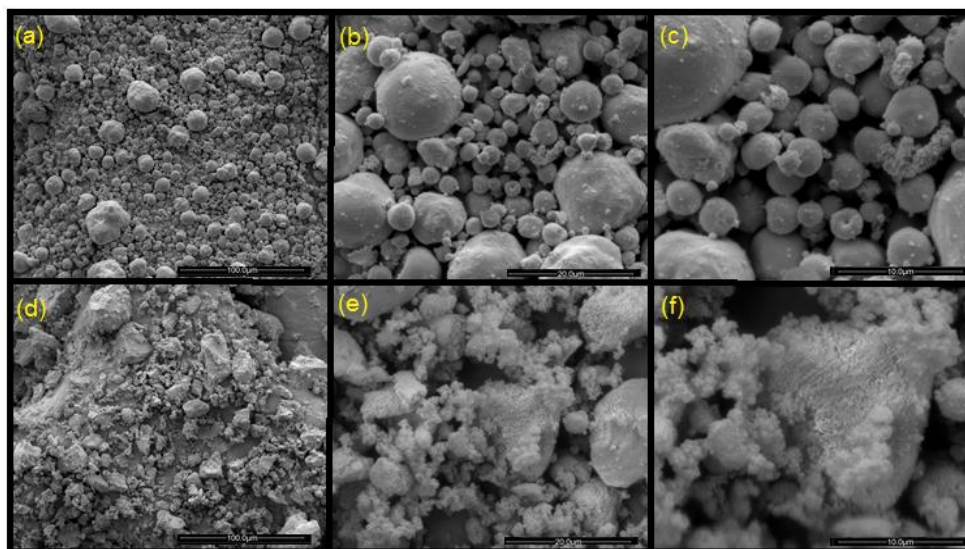
4.1.1 Ensaio de adsorção de gás nitrogênio (BET)

O resultado da área superficial, verificada pelo ensaio de BET, da NSA e NSB foi de 314,5 m²/g e 164,6 m²/g, respectivamente, indicando que a NSA possui uma área superficial maior quando comparada a NSB. Além disso, notou-se uma diferença entre o resultado obtido para a NSA e o fornecido pelo fabricante.

4.1.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As micrografias da NSA e NSB estão apresentadas na Figura 33.

Figura 33 – Micrografias da NSA e NSB, (a) NSA com aumento de 1000x, (b) NSA com aumento de 5000x, (c) NSA com aumento de 10000x, (d) NSB com aumento de 1000x, (e) NSB com aumento de 5000x, (f) NSB com aumento de 10000x.



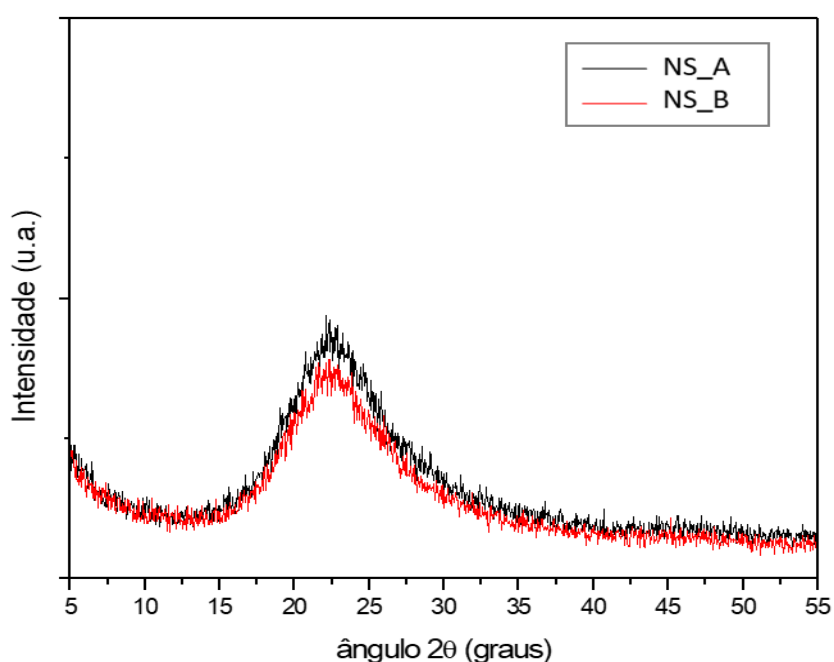
Fonte: A autora.

A partir das micrografias foram observados grumos de nanopartículas, sendo que somente na resolução de 10000x foi possível a visualização da partícula nanométrica.

4.1.3 Difração de raios-X(DRX)

Na Figura 34 estão apresentados os difratogramas das NS resultantes do ensaio de DRX .

Figura 34 – Difratograma da NSA e NSB



Fonte: A autora.

Analisando os difratogramas da Figura 34 é possível observar que as NS utilizadas neste trabalho são predominantemente amorfas, sendo que as duas NS apresentaram difratogramas semelhantes e na forma de halo. Essa natureza amorfa das NS demonstra que elas podem ser potencialmente pozolânicas no processo de hidratação do cimento.

4.1.4 Espectrômetro de Fluorescência de raios-X(EDX)

Os resultados do ensaio de EDX das NSA e NSB estão apresentados nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

Figura 35 – Espectrometria da NSA.

Quantitativo Resultante					
Analítico	Resultado	Std.Dev.	Proc. - Calc.	Linha	Int.(cps/uA)
Si	99.703 %	[1.303]	Quan-FP	SiKa	0.5228
Ca	0.297 %	[0.030]	Quan-FP	CaKa	0.0161

Fonte: A autora.

Figura 36 – Espectrometria da NSB.

Quantitativo Resultante					
Analítico	Resultado	Std.Dev.	Proc. - Calc.	Linha	Int.(cps/uA)
Si	98.617 %	[1.309]	Quan-FP	SiKa	0.5054
S	1.008 %	[0.103]	Quan-FP	S Ka	0.0125
Ca	0.376 %	[0.032]	Quan-FP	CaKa	0.0199

Fonte: A autora.

A análise por EDX indicou que a NSA possui maior teor de silício do que a NSB.

4.1.5 Teor de Hidróxido de Cálcio Fixado – Método de Chapelle Modificado.

Os resultados de teor de hidróxido de cálcio fixado, determinados pelo método de Chapelle modificado, podem ser observados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados de fixação de hidróxido de cálcio pelo método de Chapelle modificado.

Amostra	mg de Ca(OH) ₂ /g
NSA	1809,5 ± 14,6
NSB	1971,5 ± 36,3

Fonte: A autora.

Segundo Quarcioni et al. (2015) e Rêgo et al. (2015) o teor mínimo de fixação requerido para que um material apresente reatividade pozolânica significativa é de 330 mg Ca(OH)₂/g pozolana.

Analisando os resultados das NS estudadas verificou-se que os valores obtidos são superiores ao limite de 330 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{g}$ de pozolana, o que confirma a elevada capacidade de reação dessas pozolanas.

4.1.6 Considerações sobre o Estudo A

Dentre as duas NS estudadas a NSA apresentou maior porcentagem de silício no ensaio de EDX. Além disso, pelos resultados do ensaio de BET verificou-se que a NSA apresentou maior área superficial (314,5 m^2/g), indicando que possivelmente a NSA possui partículas de tamanhos inferiores à NSB.

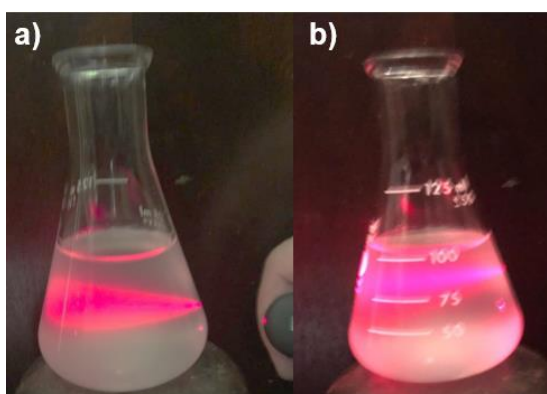
Por fim, verificou-se que ambas NS são predominantemente amorfas, indicando que podem ser potencialmente pozolânicas no processo de hidratação do cimento, corroborando com o ensaio de Chappelle modificado, que constatou a elevada capacidade de reação das NS.

4.2 ESTUDO B

O Estudo B se ateve em escolher a melhor forma de incorporar as NS nos compósitos cimentícios, em pó ou dispersas em água. Lembrando que essa escolha foi realizada a partir da análise de apenas da NSA, devido à quantidade de material disponível.

Para averiguar se a dispersão de NSA em água é uma solução coloidal foi verificado a ocorrência do efeito Tyndall, Figura 37.

Figura 37 – Verificação da ocorrência do efeito Tyndall. (a) dispersão de 0,5% de NSA em água; (b) dispersão de 1,0% de NSA em água.



Fonte: A autora.

Como pode ser observado na Figura 37 as dispersões de NSA em água são coloidais, para ambos os teores, pois é possível visualizar a luz do laser atravessando a solução, indicando que ocorreu o efeito Tyndall.

Na sequência estão apresentados os resultados dos ensaios do Estudo B.

4.2.1 Propriedades no estado Fresco

4.2.1.1 Densidade de massa e Índice de consistência.

A Tabela 10 apresenta os valores de densidade de massa, a relação água cimentício e o índice de consistência de cada compósito cimentícios. Vale lembrar que todas as misturas possuem relação água/cimentício de $0,28 \pm 0,005$ e seguiram o mesmo procedimento de mistura.

Tabela 10 – Resultado do Estudo B no estado Fresco.

Compósitos	Densidade de massa (g/cm ³)	Relação água/cimentício	Índice de consistência (mm)
CC_R	2,355	0,280	265
CC_0,5P	2,384	0,280	262
CC_0,5D	2,384	0,280	267
CC_1,0P	2,381	0,281	250
CC_1,0D	2,379	0,281	245

Fonte: A autora.

Observou-se que a consistência dos compósitos cimentícios contendo maiores teores de NSA foi menor, provavelmente devido à elevada superfície específica das nanopartículas e pela quantidade de partículas finas na mistura.

Cabe destacar que o compósito CC_1,0D foi o que apresentou maior dificuldade no momento da preparação da mistura e no adensamento dos corpos de prova, tanto que sua consistência foi a menor dentre os demais compósitos. Dantas (2013) observou que a incorporação de NS aumentou a viscosidade cinemática das pastas no estado fresco, principalmente para a formulação contendo 1,0% de NS coloidal.

4.2.2 Propriedades no estado Endurecido

4.2.2.1 Resistência à compressão

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias, estão apresentados nas Tabelas 11, 12 e 13, respectivamente. Cada tabela contém os valores da resistência média, o desvio padrão de n-1 amostras, o desvio relativo máximo de cada uma das idades analisadas e a análise estatística para verificar quais diferiram significativamente entre si (os resultados da análise estatística encontram-se no item 4.2.2.1.1 e no ANEXO B) Sendo que o desvio relativo máximo é calculado dividindo-se o valor absoluto da diferença entre a resistência média e a resistência individual que mais se afaste desta média, para mais ou para menos, pela resistência média e multiplicando este quociente por 100, arredondando a porcentagem obtida ao décimo mais próximo.

Quando o desvio relativo máximo excedeu 6%, foi calculado uma nova média, um novo desvio padrão e outro desvio relativo máximo, desconsiderando o valor discrepante.

Tabela 11 – Resistência à compressão aos 3 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	69,92	4,12	1,63	2,33	a
CC_0,5P	70,90	1,88	1,20	1,70	a
CC_0,5D	63,95	4,29	1,88	2,94	b
CC_1,0P	64,78	3,65	1,98	3,05	b
CC_1,0D	62,01	5,10	2,40	3,84	b

Fonte: A autora.

Tabela 12 – Resistência à compressão aos 7 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	78,62	5,26	3,01	3,83	a
CC_0,5P	75,26	2,07	1,24	1,65	a
CC_0,5D	72,31	4,41	3,33	4,61	a
CC_1,0P	74,26	5,54	3,43	4,62	a
CC_1,0D	74,11	6,05	3,21	4,33	a

Fonte: A autora.

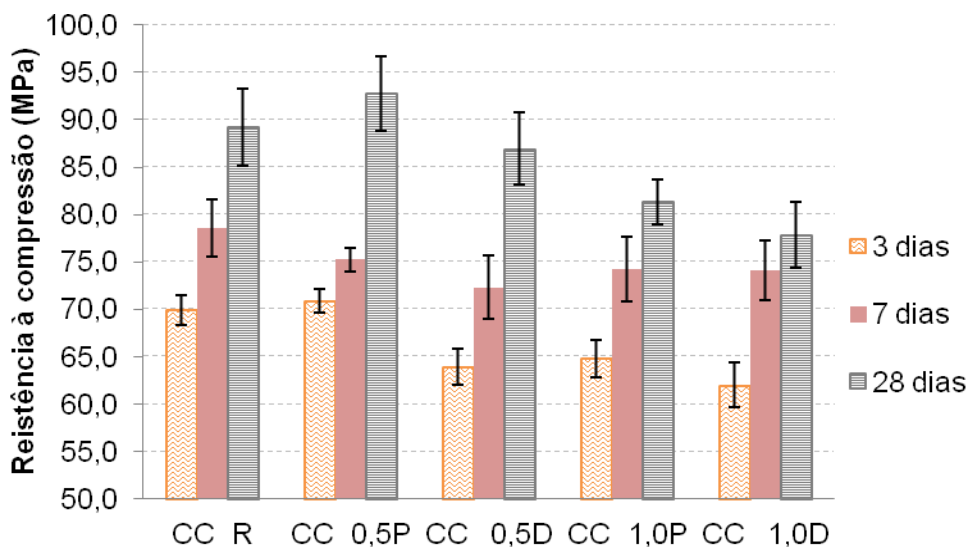
Tabela 13 – Resistência à compressão aos 28 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	89,20	5,78	4,05	4,54	a
CC_0,5P	92,75	4,95	3,96	4,26	a
CC_0,5D	86,92	5,78	3,82	4,40	ab
CC_1,0P	81,31	4,34	2,38	2,93	bc
CC_1,0D	77,88	5,06	3,44	4,42	c

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores de resistência à compressão das três idades analisadas foram graficados e estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 – Gráfico dos valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. Valores médios \pm Sd (n=5).



Fonte: A autora.

Comparando as duas formas de incorporação da NSA verificou-se que os compósitos contendo incorporação em pó (CC_0,5P e CC_1,0P) obtiveram melhores resultados quando comparados aos compósitos contendo NS dispersas em água (CC_0,5D e CC_1,0D). Dantas (2013) não observou diferenças relevantes comparando as mesmas formas de incorporação com teores similares.

Além disso, observou-se que os teores de 1,0% de NSA não obtiveram resultados relevantes quando comparados ao teor de 0,5% (para ambas as formas de incorporação).

Nas idades de 3 e 7 dias observou-se que o único compósito que obteve resistência à compressão superior (1,4%) quando comparado ao de referência foi o CC_0,5P.

Esperava-se que nessas idades os resultados fossem superiores para os compósitos estudados, pois as NS tendem a ser altamente reativas devido a sua elevada superfície específica, e conseqüentemente deveriam melhorar a resistência à compressão, devido às reações pozolânicas. Acredita-se que tal resultado seja decorrente de fatores relacionados à formação de grumos ou ao excesso de partículas finas não hidratadas, que podem prejudicar a reatividade das NS, aumentar a quantidade de vazios e diminuir a água livre necessária para o processo de hidratação do cimento, conforme as pesquisas realizadas por Dantas (2013) e Jittabut et al. (2016).

Comparando os resultados aos 28 dias verificou-se que o único compósito contendo NSA que melhorou a resistência foi o CC_0,5P, aumentando 4,0% em relação à referência.

4.2.2.1.1 Análise estatística

Para identificar a ocorrência de diferenças significativas entre os valores da variável de resposta, os valores das propriedades residuais das amostras, isto é, depois de serem submetidas ao ensaio de resistência à compressão foram analisados pelo método estatístico de Análise da Variância (ANOVA).

A ANOVA foi empregada a fim de verificar se há diferença significativa entre os compósitos com relação a resistência à compressão. A análise das variâncias considerou que quando o p-valor for menor do que 5% (0,05) há diferença significativa.

Foram garantidos o princípio da repetição para avaliar o erro experimental e assim reduzir o efeito de possíveis fatores atuantes no processo. O princípio da causalização (aleatorização) também foi considerado, com o intuito de garantir a validade do estudo. O controle local não foi necessário, pois as unidades experimentais foram consideradas homogêneas. Portanto, a análise estatística utilizada foi o delineamento inteiramente ao acaso (DIC) e foi realizada pelo software estatístico RStudio®.

Para a visualização do comportamento da resistência à compressão dos compósitos cimentícios foi elaborado o box-plot para cada idade de análise.

O teste de normalidade para os dados do experimento foi realizado pelo teste de “Shapiro-wilk”. Enquanto que o teste de homogeneidade das variâncias foi pela aplicação do teste de Bartlett, por ser uma análise sensível em relação a hipótese de normalidade dos dados. Após esses testes foi elaborado a tabela ANOVA e, por fim, o teste Tukey, para verificar a diferença significativa da resistência à compressão dos compósitos cimentícios.

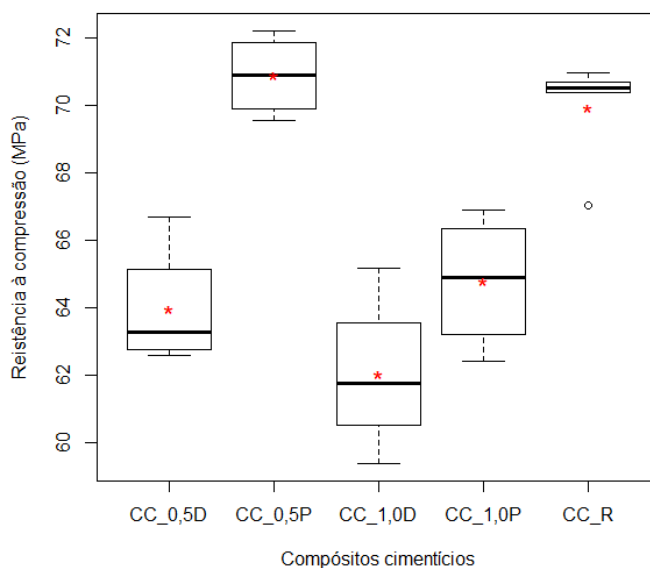
Os resultados da análise estatística dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade estão contidos na Tabela 14 e Figura 39.

Tabela 14 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	69,92	2,65	0,898	0,863	6,887e ⁻⁶	a
CC_0,5P	70,90	1,45				a
CC_0,5D	63,95	3,53				b
CC_1,0P	64,78	3,90				b
CC_1,0D	62,01	5,67				b

Fonte: A autora.

Figura 39 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que a resistência à compressão do CC_R e do CC_0,5P apresentaram maiores diferenças em relação aos demais.

Pelo teste de normalidade verificou-se que o P-Valor é maior do que o nível de significância de 5%, ($P_{valor} > \alpha$), então a amostra provém de uma população normal. No teste de homogeneidade das variâncias, o P_{valor} é maior do que o nível de significância de 5%, $P_{valor} > \alpha$, portanto aceita-se a hipótese de igualdade de variâncias.

Através da análise da ANOVA, como $P_{valor} \leq \alpha$, ao nível de significância de 5%, concluindo que a resistência à compressão dos compósitos cimentícios são diferentes.

Por fim, pelos resultados do teste Tukey, confirmou-se a análise prévia da interpretação do box-plot, sendo que a resistência à compressão do compósito de referência não tem diferença significativa em relação ao CC_0,5P, mas apresenta diferenças significativas em relação aos demais.

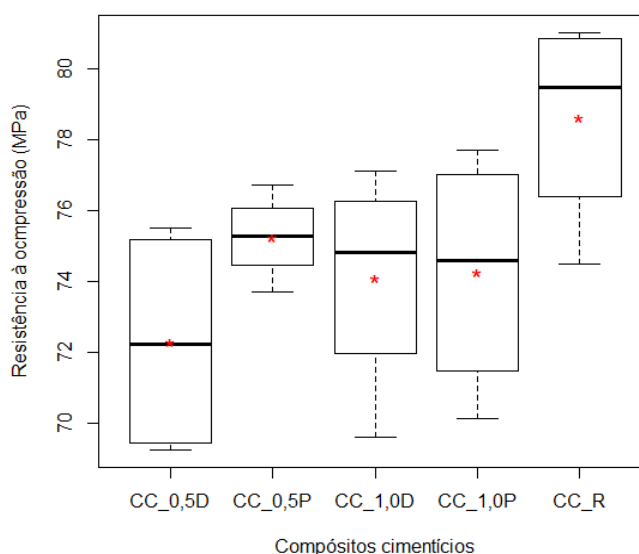
Os resultados da análise estatística dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade estão apresentados na Tabela 15 e o Box-plot na Figura 40.

Tabela 15 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	78,62	9,09	0,099	0,615	0,088	a
CC_0,5P	75,26	1,54				a
CC_0,5D	72,31	11,09				a
CC_1,0P	74,26	11,75				a
CC_1,0D	74,11	10,28				a

Fonte: A autora.

Figura 40 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que o CC_0,5P foi o que apresentou menor variabilidade dos dados dentro todos os compósitos.

Pelo teste de normalidade o P-Valor é maior do que o nível de significância de 5%, verificando que a amostra provém de uma população normal.

No teste de homogeneidade das variâncias, $P_{valor} > \alpha$ ao nível de significância de 5%, portanto aceita-se a hipótese de igualdade de variâncias.

Através da análise da ANOVA, como $P_{valor} > \alpha$, ao nível de significância de 5%, concluindo que a resistência à compressão dos compósitos cimentícios são iguais. Por fim, pelos resultados do teste Tukey, confirmou-se que os valores médios de resistência à compressão aos 7 dias dos compósitos cimentícios não possuem diferenças significativas.

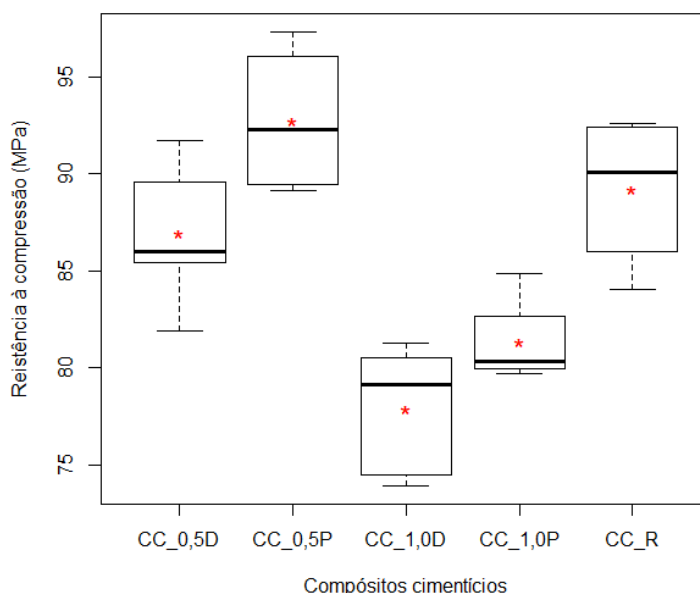
Na Tabela 16 e na Figura 41 estão apresentados os resultados da análise estatística dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade e o Box-plot, respectivamente.

Tabela 16 – Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	89,20	16,38	0,0977	0,928	6,932e ⁻⁵	a
CC_0,5P	92,75	15,64				a
CC_0,5D	86,92	14,60				ab
CC_1,0P	81,31	5,66				bc
CC_1,0D	77,88	11,86				c

Fonte: A autora.

Figura 41 – Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que a resistência à compressão do CC_0,5D, CC_0,5P e do CC_R aparentam serem parecidas, assim como as do CC_1,0D e CC_1,0P.

Pelo teste de normalidade verificou-se que o P-Valor é maior do que o nível de significância de 5%, verificando que a amostra provém de uma população normal. No teste de homogeneidade das variâncias, $P_{valor} > \alpha$, portanto aceita-se a hipótese de igualdade de variâncias.

Através da análise da ANOVA, como $P_{valor} \leq \alpha$, então rejeita-se H_0 , ao nível de significância de 5%, concluindo que os valores médios de resistência à compressão dos compósitos cimentícios aos 28 dias são diferentes.

Por fim, pelos resultados do teste Tukey, percebe-se que a resistência à compressão aos 28 dias dos compósitos CC_0,5P e CC_0,5D não apresentam diferença significativa em relação ao CC_R.

Todos os cálculos realizados pelo software estatístico RStudio® estão contidos no ANEXO B.

4.2.2.2 Absorção de Água

A Tabela 17 apresenta as médias dos resultados da série de corpos de prova ensaiados para o ensaio de absorção e índice de vazios após saturação e após saturação e fervura.

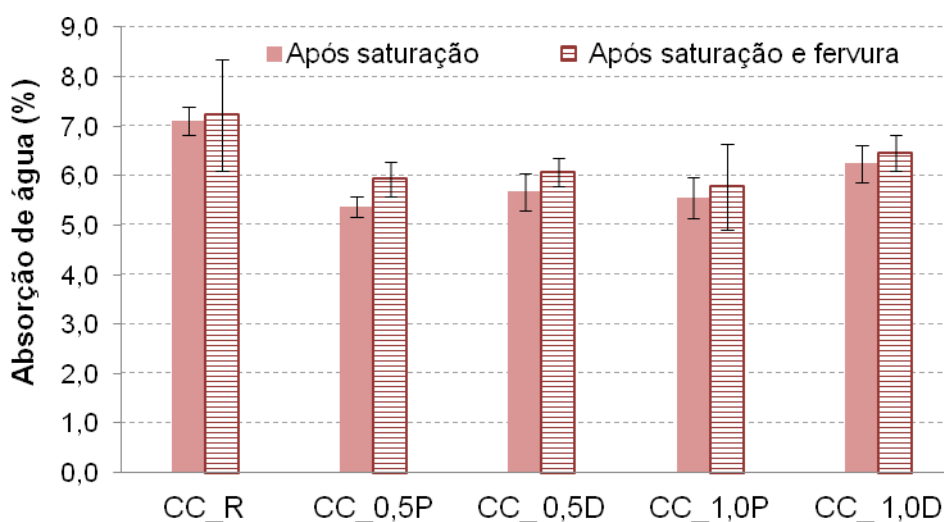
Tabela 17 – Média dos resultados de absorção e índice de vazios obtidos no ensaio de absorção por imersão.

Compósitos	Absorção após saturação (%)	Absorção após saturação e fervura (%)	Índice de vazios após saturação (%)	Índice de vazios após saturação e fervura (%)
CC_R	7,10	7,23	15,38	15,65
CC_0,5P	5,38	5,94	11,87	13,02
CC_0,5D	5,67	6,08	12,47	13,28
CC_1,0P	5,56	5,78	12,04	12,78
CC_1,0D	6,25	6,46	13,46	13,79

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura foram graficados e estão apresentados na Figura 42.

Figura 42 – Gráfico dos valores médios do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).



Fonte: A autora.

Observou-se que todos os compósitos contendo NSA resultaram valores menores de absorção de água quando comparados ao compósito de referência. Tais resultados indicam que possivelmente a incorporação de NSA ocasionou um refinamento da microestrutura, diminuindo os poros permeáveis.

Ao comparar a forma de incorporação da NSA (em pó ou dispersas em água) não foram verificadas diferenças nos resultados, sendo que os compósitos contendo NSA em pó obtiveram menores valores de absorção de água, apontando que possivelmente a quantidade de poros é menor.

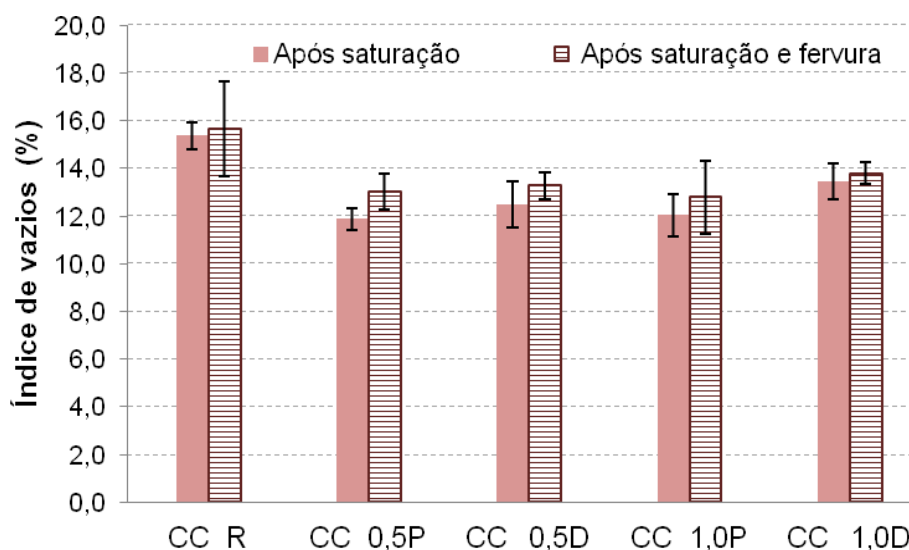
Além disso, não foram observados resultados relevantes ao aumentar o teor de NS de 0,5% para 1,0%.

O compósito CC_0,5P foi o que apresentou melhores resultados de absorção de água, diminuindo aproximadamente 24% e 18% após saturação e após saturação e fervura, respectivamente, quando comparado com a referência. Nogueira et al. (2016) também observou uma diminuição de 29% na absorção de água por saturação, incorporando 0,4% de NS dispersa em policarboxilato em compósitos cimentícios contendo cinza da casaca de arroz.

O compósito CC_1,0P diminuiu 22% da absorção de água após saturação e 12% após saturação e fervura, em relação ao CC_R. Nota-se que o resultado de absorção de água não foi tão relevante ao dobrar a quantidade da NSA. Os autores Li et al. (2017) observaram uma redução de 26,1% na absorção de água (ASTM - C 1585-04) ao incorporar 1% de NS. Khomich et al. (2016) verificaram uma diminuição de 40% na absorção de água, seguindo os procedimentos da norma GOST 12730.5-84, com a incorporação de 1,0% de NS, em relação à referência.

Os valores do índice de vazios após saturação e após saturação e fervura foram graficados e estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 – Gráfico dos valores médios dos índices de vazios referentes a absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).



Fonte: A autora.

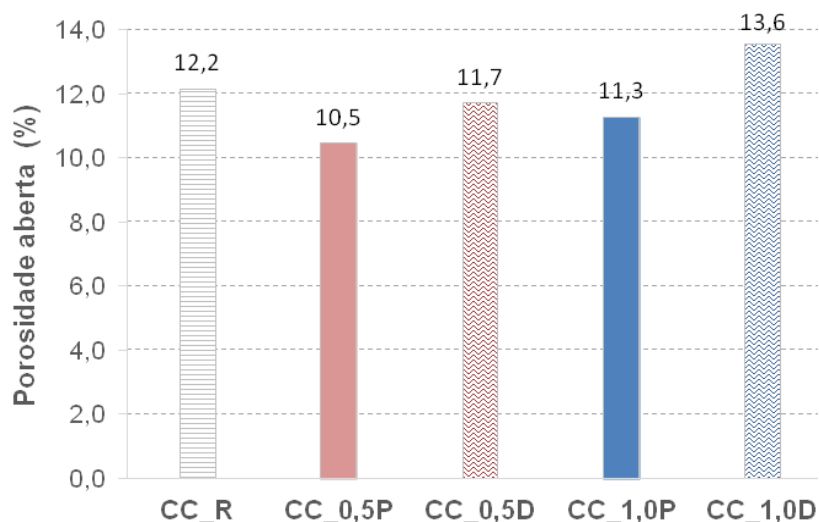
Com relação à forma de incorporação verificou-se que os resultados são semelhantes aos obtidos no ensaio de absorção de água, ou seja, não foi possível verificar diferenças comparando a NSA em pó com a dispersa em água. Além disso, os resultados praticamente não diferiram com o aumento do teor de NSA de 0,5% para 1,0%, para as ambas as formas de incorporação.

Cabe ressaltar que os resultados referentes ao ensaio de absorção de água apresentam um indicativo da porosidade aberta (MASHALY et al., 2018), podendo-se inferir que os poros permeáveis dos compósitos contendo NSA diminuíram, principalmente com a incorporação de 0,5% de NSA em pó. No entanto, com esse ensaio não é possível verificar a distribuição dos poros e se incorporação de NSA diminuiu o tamanho dos poros.

4.2.2.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada aos 7 dias de idade. A porosidade total dos compósitos cimentícios está apresentada na Figura 44. Cabe lembrar que a porosidade averiguada neste ensaio é a porosidade aberta.

Figura 44 – Porosidade total aos 7 dias.



Fonte: A autora.

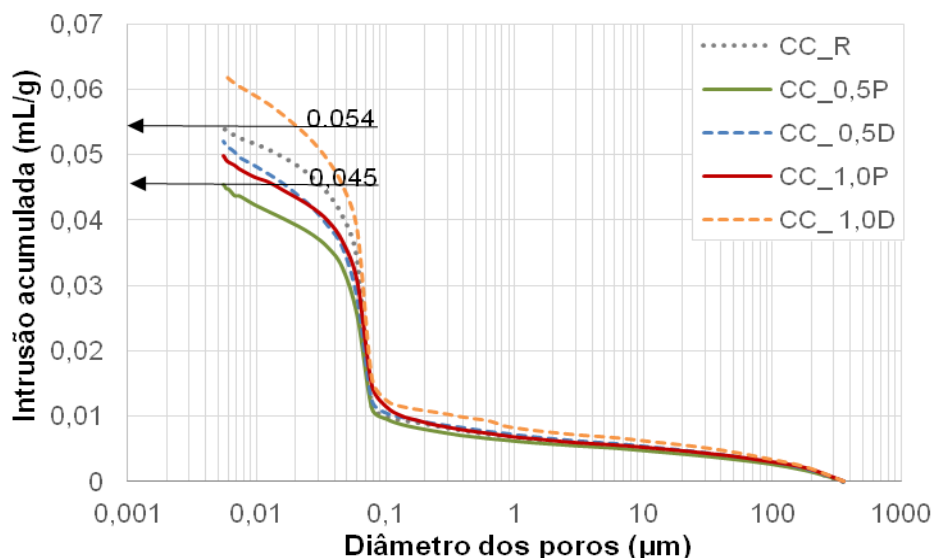
Analisando as duas formas de incorporação da NSA notou-se que a incorporação em pó obteve melhores resultados que a dispersa em água. Pressupõe-se que aglomerações de NSA podem ter sido formadas no momento da preparação da dispersão em água, podendo ter ocasionado em vazios na microestrutura.

O compósito que apresentou o menor valor de porosidade aberta foi o CC_0,5P, tendo reduzido 14,2% em relação ao CC_R.

Observou-se que apenas o compósito CC_1,0D não reduziu o valor de porosidade total quando comparado ao compósito de referência (CC_R). Presume-se que tal resultado pode ser devido: à formação de grumos de NSA, que tendem a aumentar os vazios da matriz, e ao menor índice de consistência, que pode ter dificultado o adensamento das amostras e incorporado ar na moldagem dos corpos de prova.

Para melhorar a análise da porosidade foi elaborado um gráfico, Figura 45, de intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros.

Figura 45 – Gráfico de Intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros.

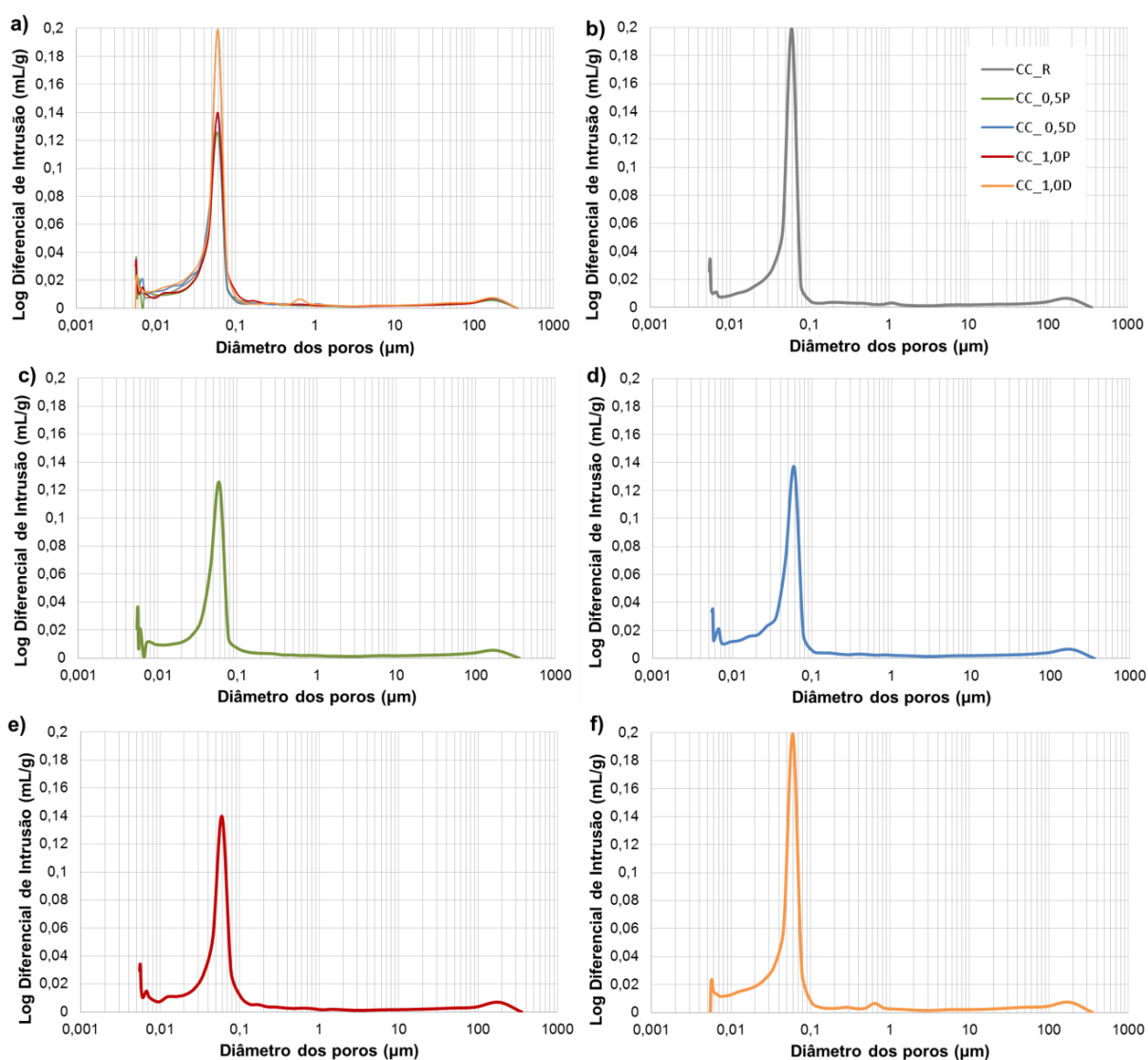


Fonte: A autora.

Analisando os resultados da Figura 45 observou-se uma redução do volume de intrusão acumulada de mercúrio de 0,054 mL/g para 0,045 mL/g quando o teor de 0,5% de NSA em pó foi incorporado, indicando uma redução de 16,3% em relação ao compósito de referência. Quando o teor dobrou para 1,0% de NSA em pó o volume diminuiu de 0,054 mL/g para 0,050 mL/g, reduzindo 8,3% também em relação ao CC_R. Dentre todos os compósitos o CC_1,0D foi o que apresentou o maior volume de intrusão acumulada. Tais resultados indicaram que a incorporação de NSA em pó proporcionou uma redução do volume de poros para os dois teores estudados, diferindo da incorporação de NSA dispersa. Desta forma, verificou-se que forma de incorporação em pó obteve melhores resultados que a dispersa em água.

A fim de melhorar a comparação da porosidade foi analisada a distribuição dos poros na microestrutura, sendo traçados gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros, os quais estão apresentados na Figura 46.

Figura 46 – Gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros dos compósitos do Estudo B.



Fonte: A autora.

Ao analisar as curvas é possível visualizar que a faixa de tamanho de poros que apresentou maior intrusão de mercúrio de todos os compósitos se situa entre $0,05\mu\text{m}$ e $0,08\mu\text{m}$, sendo possível observar que o pico dos compósitos CC_0,5P, CC_0,5D e CC_1,0P diminuiu em relação ao compósito CC_R, indicando uma redução da quantidade de poros para a mesma faixa de tamanho. Além disso, verificou-se que o compósito com 0,5% de NSA em pó foi o que apresentou o menor pico quando comparado à referência.

A partir dos resultados não foi possível observar o deslocamento da curva de distribuição de tamanho de poro para a esquerda, o que indicaria a presença de poros menores com a incorporação de NS, em relação à referência. No entanto,

foram observados que a quantidade de poros diminuiu, corroborando com a pesquisa de Shih et al. (2006).

Em uma análise geral dos resultados obtidos por PIM foi possível verificar que dentre as duas formas de incorporação de NSA na mistura, a incorporação em pó obteve melhores resultados. Além disso, o aumento do teor de 0,5% para 1,0% das NS nas duas formas de incorporação não apresentou resultados expressivos.

4.2.2.4 Análise microestrutural no MEV

Para finalizar as análises do Estudo B os compósitos cimentícios foram submetidos à análise microestrutural no MEV aos 7 e 28 dias de idade. Com o intuito de facilitar a indicação dos produtos de hidratação do cimento, nas micrografias, foram adotadas as seguintes nomenclaturas:

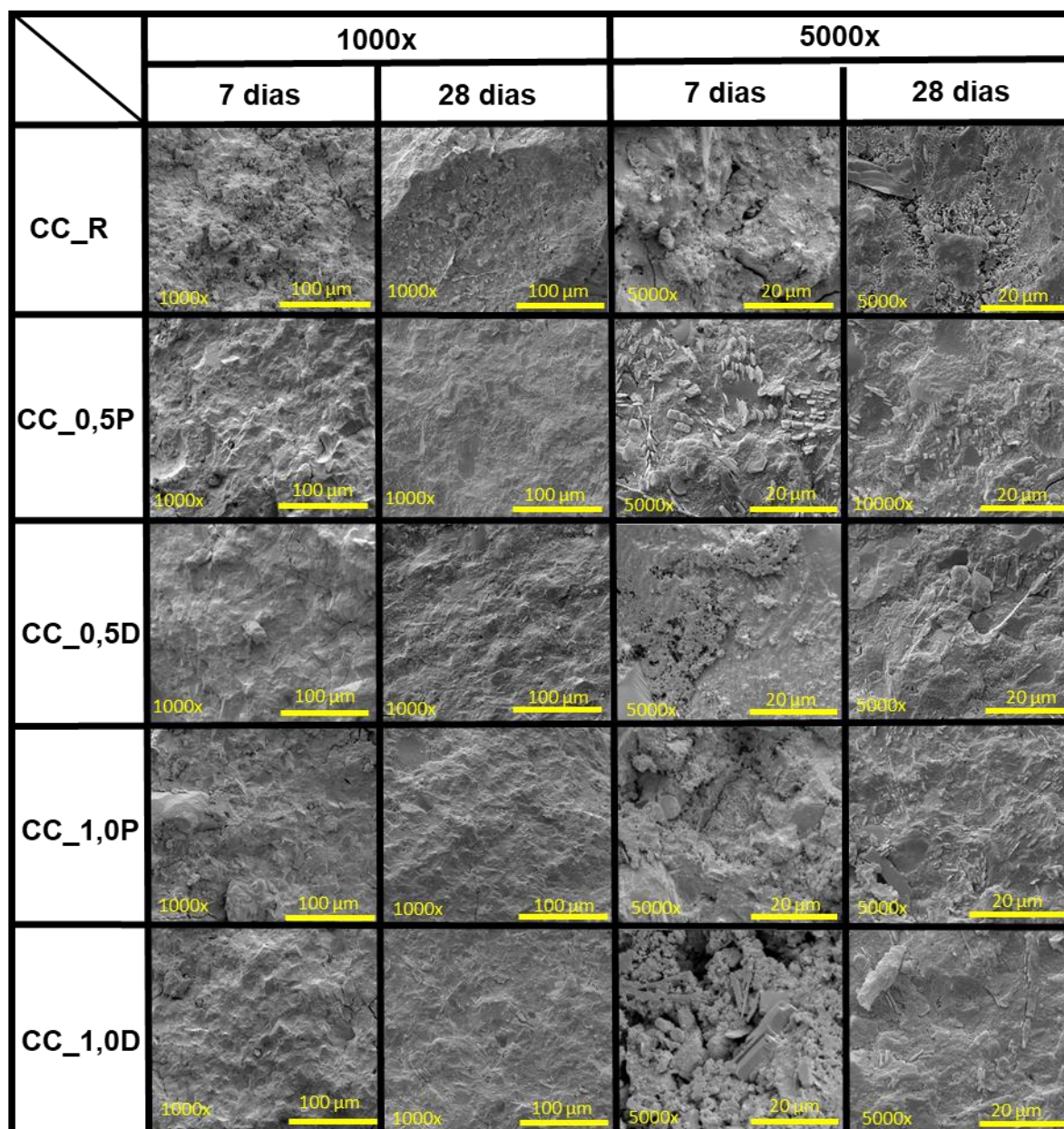
AfT: Agulhas de etringita;

CH: Placas hexagonais de hidróxido de cálcio;

CSH: Gel de fase friboide de C-S-H.

As imagens em MEV foram obtidas com ampliações de 1000x, 5000x e 10000x. Para facilitar a comparação entre as micrografias dos compósitos as imagens foram agrupadas de acordo com os aumentos e idades de análise, apresentadas na Figura 47.

Figura 47 – Comparativo das micrografias com aumento de 1000x e 5000x, aos 7 e 28 dias de idade.

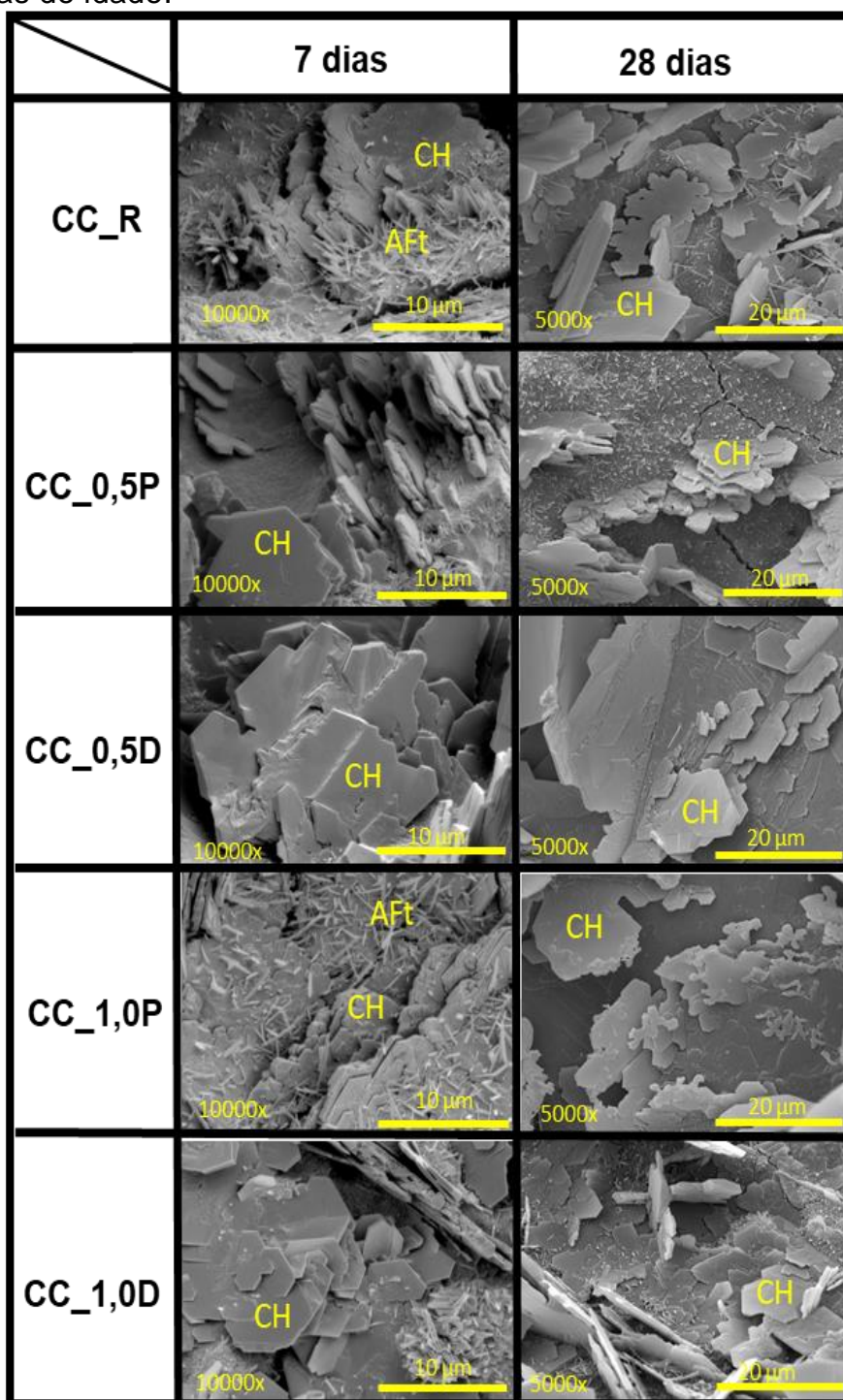


Fonte: A autora.

De modo geral, analisando as micrografias dos compósitos observou-se que ocorreu uma densificação na microestrutura dos compósitos dos 7 para os 28 dias, independente da forma de incorporação. Também é possível visualizar que a incorporação de NSA refinou a microestrutura em comparação ao compósito de referência, corroborando com a pesquisa de Belkowitz e Armentrout (2010), Armentrout (2010), Stefanidou e Papayianni (2012), Jittabut et al. (2016), Hanif et al. (2017) e Nogueira et al. (2018).

Além disso, foram realizadas micrografias no interior dos poros das amostras, com o intuito de identificar quais os compostos de hidratação do cimento. Na Figura 48 estão apresentadas as imagens obtidas no MEV, aos 7 e 28 dias de idade, com os aumentos de 10000x e 5000x, respectivamente.

Figura 48 – Comparativo das micrografias com aumento de 10000x e 5000x, aos 7 e 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Devido ao tamanho dos produtos de hidratação o aumento utilizado nas micrografias aos 28 dias foi menor do que aos 7 dias, pois os cristais formados nos poros eram visivelmente maiores aos 28 dias, não sendo possível gerar uma micrografia apresentando-os com o mesmo aumento da primeira idade.

Analisando as micrografias notou-se a presença de agulhas de Etringita (AFt) somente nas amostras CC_R e CC_1,0P aos 7 dias, e aos 28 dias apenas no compósito de referência (CC_R).

O compósito CC_0,5P apresentou cristais menores de CH e possíveis estruturas fibroides de C-S-H, sendo que o compósito de referência e o compósito contendo 1,0% de NS dispersa foram os que apresentaram as maiores quantidades destes cristais.

As pesquisas de Kontoleon et al. (2012), Hanif et al. (2017), Qing et al. (2007) e Jittabut et al. (2016) verificaram que os compósitos contendo NS apresentaram menores proporções de cristais hexagonais de CH, assim como o compósito CC_0,5P.

4.2.3 Considerações sobre o Estudo B

A partir da análise global dos experimentos realizados no Estudo B, com relação a forma de incorporação, conclui-se que a incorporação em pó obteve melhores resultados. Além disso o compósito contendo 0,5% de NSA em pó foi o que apresentou as melhores propriedades e características macro e microestruturais.

Destaca-se que ao dobrar o teor de NSA (0,5% para 1,0%) não ocorreram melhorias relevantes nos resultados.

4.3 ESTUDO C

O Estudo C teve como finalidade analisar a influência de dois teores (0,5% e 1,0%) para cada uma das NS caracterizadas no Estudo A (NSA e NSB), utilizando a forma de incorporação definida no Estudo B, portanto, as NS foram incorporadas em pó na elaboração da mistura. Na sequência estão apresentados os resultados e discussões dessa última etapa da campanha experimental.

Cabe destacar que o compósito contendo 0,5% de NSA em pó denominado CC_0,5P no Estudo B, será renomeado para CC_0,5A no Estudo C. Enquanto que o

compósito contendo 1,0% de NSA em pó, denominado de CC_1,0P no Estudo B, foi renomeado para CC_1,0A no Estudo C, conforme explicado no item 3.2.3. Essa troca de nomenclatura foi realizada para facilitar a comparação dos compósitos abordados no Estudo C. No entanto, todos os ensaios similares ao Estudo B foram repetidos, exceto o ensaio de resistência à compressão, devido à quantidade de material disponível.

4.3.1 Propriedades no estado Fresco

4.3.1.1 Densidade de massa e Índice de consistência.

Na Tabela 18 estão apresentados os valores de densidade de massa, a relação água/cimentício e o índice de consistência de cada compósito. Vale lembrar que todas as misturas possuem relação água/cimentício fixada em $0,28 \pm 0,005$ e seguiram o mesmo procedimento de mistura.

Tabela 18 – Resultado do Estudo B no estado Fresco.

Compósitos	Densidade de massa (g/cm ³)	Relação água/cimentício	Índice de consistência (mm)
CC_R	2,358	0,280	264
CC_0,5A	2,369	0,280	260
CC_1,0A	2,379	0,281	255
CC_0,5B	2,353	0,280	264
CC_1,0B	2,355	0,281	261

Fonte: A autora.

Observou-se que os valores de densidade de massa não variaram entre os compósitos cimentícios, independente do teor e tipo de NS incorporada.

Cabe destacar que as misturas produzidas contendo 1,0% de NS apresentaram maior dificuldade no adensamento dos corpos de prova.

4.3.2 Propriedades no estado Endurecido

4.3.2.1 Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão foi realizado aos 3, 7 e 28 dias somente para os compósitos contendo NSB, já que este ensaio foi realizado no estudo B para NSA em pó.

Os valores obtidos no ensaio de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias tanto dos compósitos contendo NSA e NSB estão apresentados nas Tabelas 19,20 e 21, respectivamente. Cada tabela contém a resistência média, o desvio padrão de n-1 amostras, o desvio relativo máximo e a análise estatística para verificar quais diferiram significativamente entre si (os resultados da análise estatística encontram-se no item 4.2.2.1.1 e no ANEXO C). Sendo que o desvio relativo máximo foi calculado e considerado da mesma forma que no Estudo B.

Tabela 19 – Resistência à compressão aos 3 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	69,92	4,12	1,63	2,33	a
CC_0,5A	70,90	1,88	1,20	1,70	a
CC_1,0A	64,78	3,65	1,98	3,05	b
CC_0,5B	66,34	2,90	1,56	2,35	bc
CC_1,0B	62,81	2,21	1,17	1,87	c

Fonte: A autora.

Tabela 20 – Resistência à compressão aos 7 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	78,62	5,26	3,01	3,83	a
CC_0,5A	75,26	2,07	1,24	1,65	ab
CC_1,0A	74,26	5,54	3,43	4,62	abc
CC_0,5B	73,15	3,00	1,95	2,67	bc
CC_1,0B	69,66	4,14	1,70	2,45	c

Fonte: A autora.

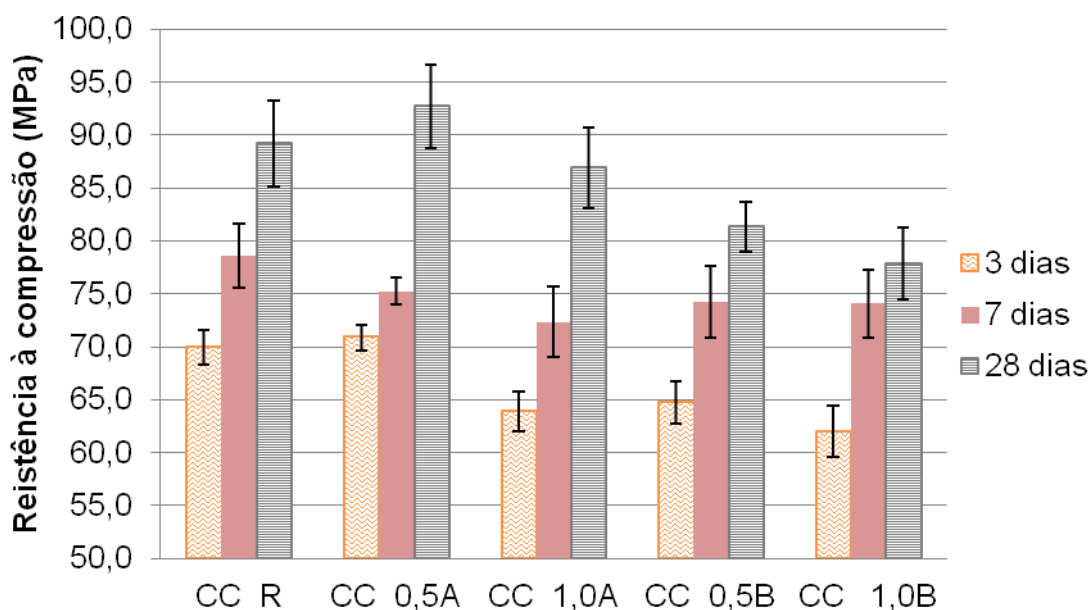
Tabela 21 – Resistência à compressão aos 28 dias.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Desvio relativo máximo (%)	Desvio padrão (MPa)	Coefficiente de variação (%)	Análise estatística Teste Tukey
CC_R	89,20	5,78	4,05	4,54	a
CC_0,5A	92,75	4,95	3,96	4,26	a
CC_1,0A	81,31	4,34	2,38	2,93	b
CC_0,5B	80,89	2,20	1,46	1,81	b
CC_1,0B	75,59	3,87	1,98	2,61	b

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores de resistência à compressão foram graficados e estão apresentados na Figura 49.

Figura 49 – Gráfico dos valores médios de resistência à compressão aos 3, 7 e 28 dias. Valores médios \pm Sd (n=5).



Fonte: A autora.

Analisando os resultados da Figura 49 observou-se que somente o compósito CC_0,5A apresentou valores de resistência à compressão superior ao CC_R, aumentando 1,4% aos 3 dias e 4% aos 28 dias. Tal resultado também foi verificado pelos autores Dantas (2013) e Rao et al. (2015), que também não

obtiveram aumentos significativos na resistência à compressão com a incorporação de NS.

Em relação a evolução da resistência com a idade era esperado que a incorporação das NS, independentemente do tipo e teor, aumentasse os valores, devido principalmente à elevada superfície específica das mesmas. Acredita-se que esse comportamento pode ter ocorrido em virtude de fatores como: à formação de grumos, que podem prejudicar a reatividade das NS; ou pelo excesso de partículas finas não hidratadas na mistura, que poderiam diminuir a água livre necessária para o processo de hidratação do cimento.

Vale destacar que a trabalhabilidade e a consistência dos compósitos cimentícios são outros fatores que podem ter influência nesses resultados, por conta da moldagem dos corpos de provas, sendo que houve uma tendência à formação de vazios durante a moldagem do corpo de prova das misturas contendo 1,0% de NS.

Comparando os dois teores estudados observou-se que o teor de 0,5% resultou em melhores valores de resistência à compressão, quando comparado ao teor de 1%, corroborando com a pesquisa de Stefanidou e Papayianni (2012) e Dantas (2013).

Os autores Li et al. (2004), Shih et al. (2006), Qing et al. (2007), Stefanidou e Papayianni (2012), Garg et al. (2016) e Zhao et al. (2017) estudaram diversos teores e não encontraram uma tendência no comportamento de resistência à compressão com o aumento das porcentagens de NS. Ou seja, não foi observado, necessariamente, um aumento da resistência à compressão com o aumento da porcentagem de NS utilizadas. Desta maneira, pode-se deduzir que existem diversos fatores, além do teor de incorporação, que influenciam nos resultados de resistência à compressão, como por exemplo: tamanho, reatividade e dispersão das NS, a composição do compósito cimentício e sua consistência, sendo importante estudar a interdependência desses fatores com a resistência à compressão.

4.3.2.1.1 Análise estatística

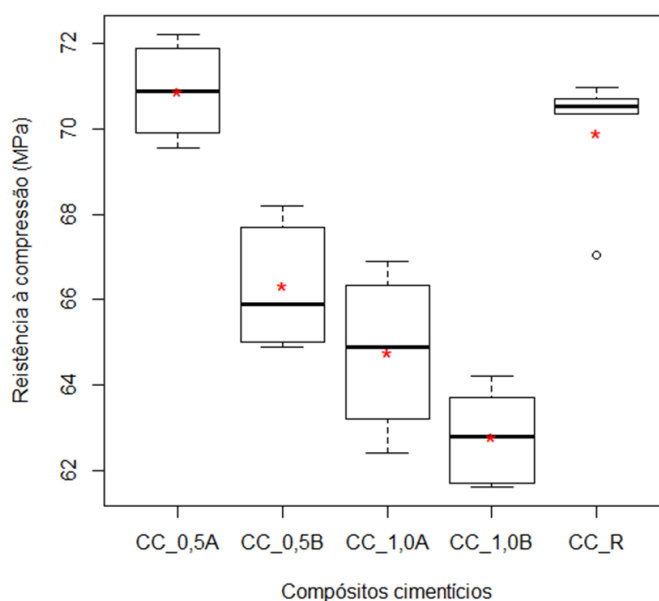
A análise estatística foi realizada da mesma forma como no Estudo B, os resultados referentes aos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade estão contidos na Tabela 22 e na Figura 50.

Tabela 22– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	69,924	2,648	0,313	0,884	6,817e ⁻⁷	a
CC_0,5A	70,897	1,448				a
CC_1,0A	64,775	3,906				b
CC_0,5B	66,340	2,343				bc
CC_1,0B	62,800	1,355				c

Fonte: A autora.

Figura 50– Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que a resistência à compressão do CC_R e do CC_0,5A apresentaram maiores diferenças em relação aos demais.

Pelo teste de normalidade verificou-se que o P-Valor é maior do que o nível de significância de 5%, ($P_{valor} > \alpha$), então a amostra provém de uma população normal. No teste de homogeneidade das variâncias, $P_{valor} > \alpha$, ao nível de significância de 5%, então não há evidências para rejeitar a hipótese de igualdade de variâncias.

Pela análise da ANOVA, como $P_{valor} \leq \alpha$, ao nível de significância de 5%, concluindo que a resistência à compressão dos compósitos cimentícios aos 3 dias são diferentes. Por fim, pelos resultados do teste Tukey, verificou-se que os valores médios de resistência à compressão do CC_0,5A não tem diferença significativa em relação ao CC_R.

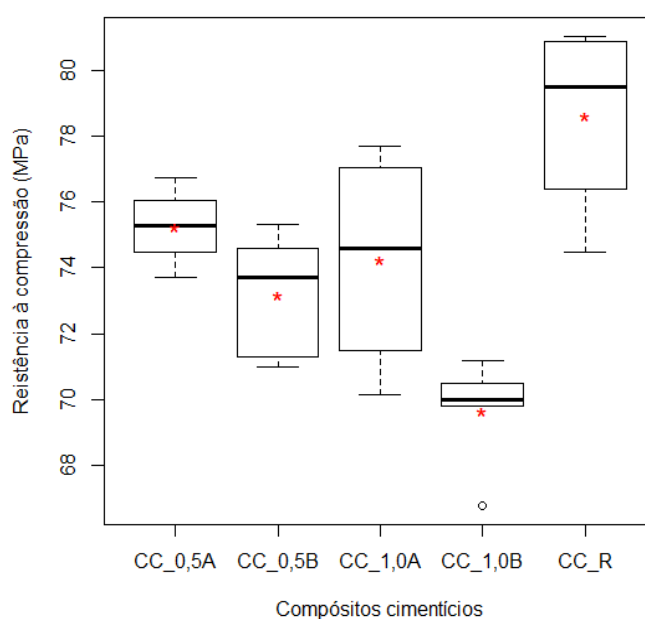
Os resultados da análise estatística dos dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade estão apresentados na Tabela 23 e o Box-plot na Figura 51.

Tabela 23– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	78,622	9,088	0,319	0,440	$5,492e^{-4}$	a
CC_0,5A	75,255	1,537				ab
CC_1,0A	74,257	11,754				abc
CC_0,5B	73,180	3,767				bc
CC_1,0B	69,660	2,848				c

Fonte: A autora.

Figura 51– Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que o CC_1,0B foi o que apresentou menor variabilidade dos dados dentro todos os compósitos.

Pelo teste de normalidade verificou-se que $P_{valor} > \alpha$, ao nível de significância de 5%, então a amostra provém de uma população normal. No teste de homogeneidade das variâncias, o P_{valor} é maior do que o nível de significância de 5%, aceitando-se H_0 , portanto as variâncias são iguais.

Pela análise da ANOVA, como $P_{valor} \leq \alpha$, ao nível de significância de 5%, concluindo que a resistência à compressão dos compósitos cimentícios aos 7 dias são diferentes. Por fim, pelos resultados do teste Tukey, verificou-se que os compósitos contendo NSA não apresentaram diferenças significativas em relação à referência, enquanto que os compósitos contendo NSB diminuíram significativamente a resistência à compressão aos 7 dias de idade.

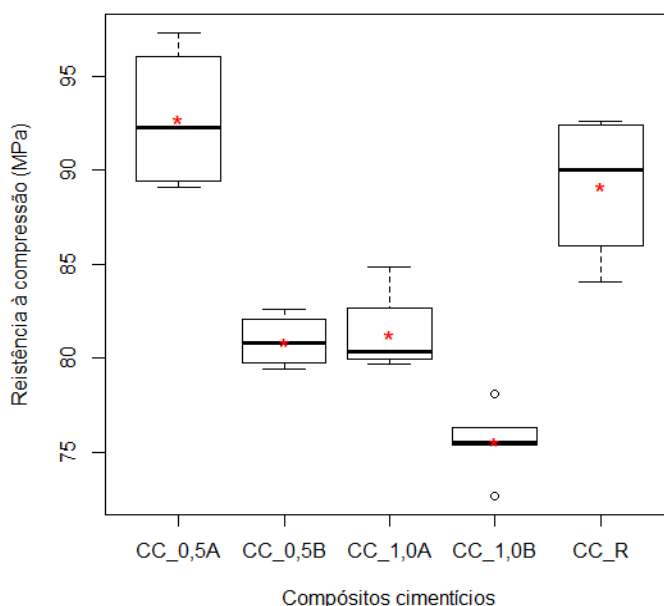
Na Tabela 24 e Figura 52 estão apresentados os resultados da análise estatística dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade e o Box-plot, respectivamente.

Tabela 24– Análise estatística para os dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.

Compósitos	Resistência média (MPa)	Variância (MPa)	Teste de normalidade (p-valor)	Teste de homogeneidade (p-valor)	ANOVA (p-valor)	Teste Tukey
CC_R	89,195	16,377	0,911	0,381	1,122e ⁻⁶	a
CC_0,5A	92,745	15,642				a
CC_1,0A	81,307	5,663				b
CC_0,5B	80,900	2,047				b
CC_1,0B	75,600	3,800				b

Fonte: A autora.

Figura 52– Box-plot dos dados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Pode-se visualizar pelo Box-plot que a resistência à compressão do CC_0,5B, CC_1,0A apresentaram valores próximos e o CC_1,0B foi o que apresentou menor variabilidade nos dados.

Pelo teste de normalidade o P-Valor é maior do que o nível de significância de 5%, verificando que a amostra provém de uma população normal. No teste de homogeneidade das variâncias, $P_{valor} > \alpha$, aceitando-se a hipótese de igualdade de variâncias.

Através da análise da ANOVA, como $P_{valor} \leq \alpha$, ao nível de significância de 5%, concluindo que os valores médios de resistência à compressão dos compósitos cimentícios aos 28 dias são diferentes. Por fim, pelos resultados do teste Tukey, percebe-se o CC_0,5A não apresentou diferença significativa em relação ao CC_R, já os CC_1,0P e CC_1,0D diminuíram significativamente o valor de resistência à compressão aos 28 dias.

Todos os cálculos realizados pelo software estatístico RStudio® estão contidos no ANEXO C.

4.3.2.2 Absorção de Água

Na Tabela 25 estão apresentadas as médias dos resultados do ensaio de absorção e índice de vazios.

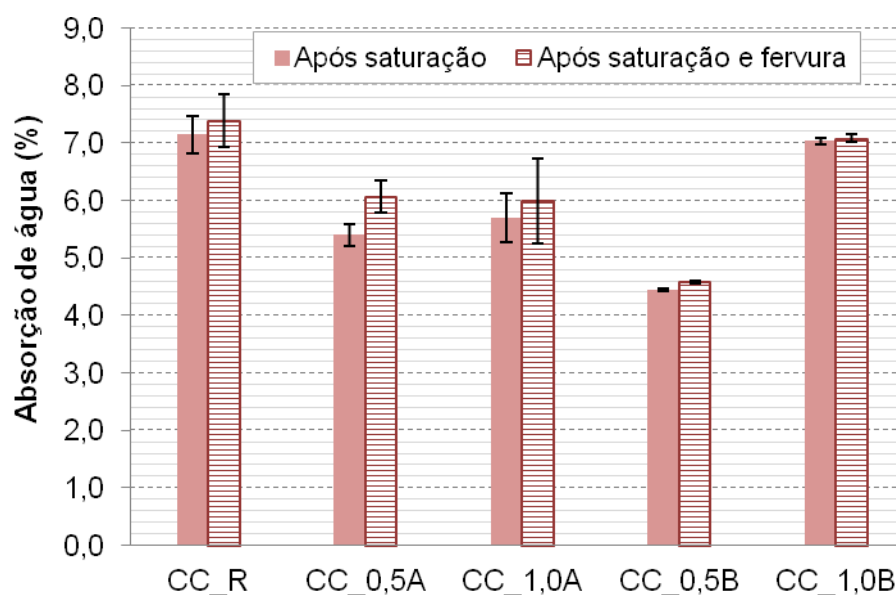
Tabela 25 – Média dos resultados de absorção e índice de vazios.

Compósitos	Absorção após saturação (%)	Absorção após saturação e fervura (%)	Índice de vazios após saturação (%)	Índice de vazios após saturação e fervura (%)
CC_R	7,14	7,39	15,84	16,34
CC_0,5A	5,40	6,07	11,89	13,31
CC_1,0A	5,70	5,99	12,34	13,20
CC_0,5B	4,44	4,58	9,87	10,14
CC_1,0B	7,04	7,08	15,17	15,26

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura foram graficados e estão apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Gráfico dos valores médios do ensaio de absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).



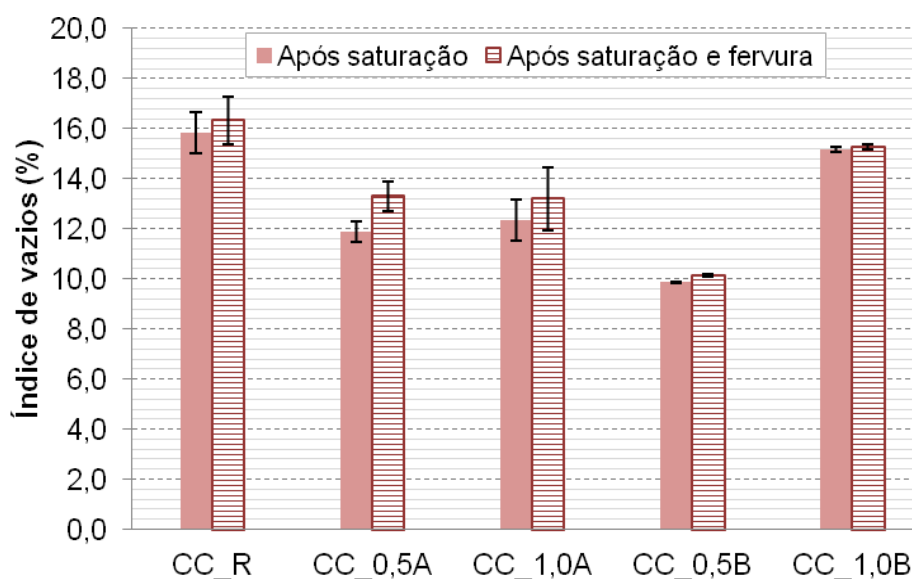
Fonte: A autora.

Analisando os resultados observou-se que todos os compósitos contendo NS resultaram em menores valores de absorção de água quando comparados ao compósito de referência, indicando que a incorporação influenciou no refinamento da microestrutura, diminuindo os poros permeáveis, considerando que o ensaio de absorção de água analisa somente a porosidade aberta.

Ao comparar os dois teores estudados de NS verificou-se que os valores de absorção de água foram menores para o teor de 0,5%, sendo que o compósito CC_0,5A e CC_0,5B reduziram em relação ao compósito de referência em 24,2% e 38% da absorção de água após saturação, e 17,8% e 38% de absorção de água após saturação e fervura, respectivamente.

Para uma melhor análise dos resultados do ensaio de absorção de água, os valores do índice de vazios após saturação e após saturação e fervura foram graficados e estão apresentados na Figura 54.

Figura 54 – Gráfico dos valores médios dos índices de vazios referentes a absorção de água após saturação e após saturação e fervura. Valores médios \pm Sd (n=3).



Fonte: A autora.

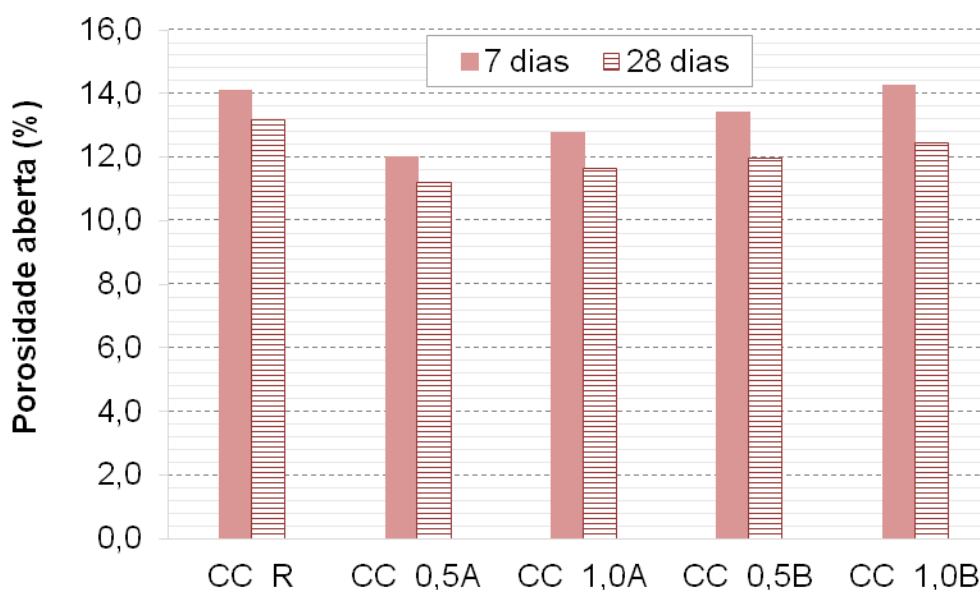
Em uma análise geral verificou-se que os resultados são semelhantes aos obtidos no ensaio de absorção de água, ou seja, comparando o mesmo teor de NSA e NSB observou-se a mesma tendência, sendo que os compósitos contendo 0,5% de NS apresentaram os menores valores de índice de vazios.

Vale destacar que o resultado do ensaio de absorção de água é um indicativo da porosidade aberta (MASHALY et al., 2018), pois não é possível verificar a distribuição dos poros. Ou seja, pode-se inferir que os poros permeáveis dos compósitos contendo as NS diminuíram.

4.3.2.3 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio

A porosimetria por intrusão de mercúrio foi realizada aos 7 e 28 dias de idade, Figura 55. Cabe lembrar que a porosidade averiguada neste ensaio é a porosidade aberta.

Figura 55 – Porosidade total aos 7 e 28 dias.



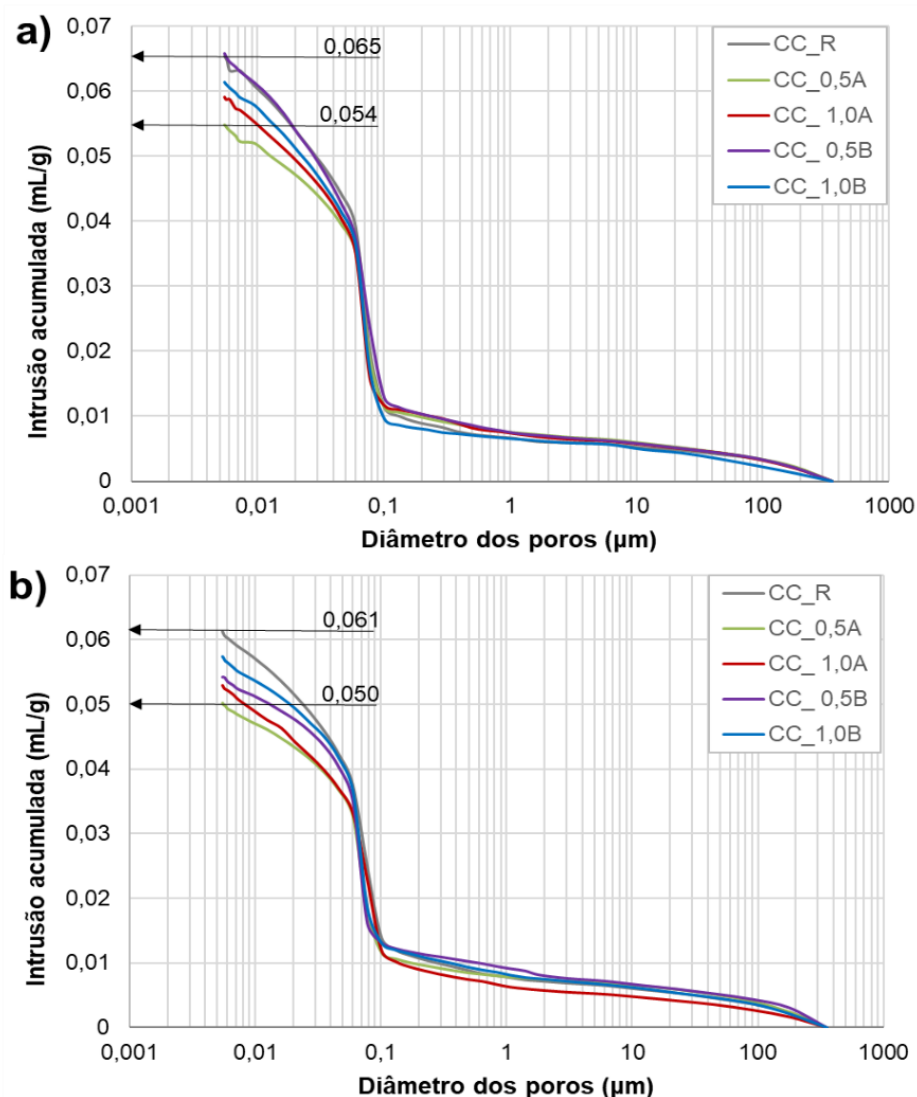
Fonte: A autora.

Observando os resultados percebeu-se que a porosidade aberta de todos os compósitos diminuiu dos 7 para os 28 dias de idade. Analisando as duas NS notou-se que a incorporação de NSA obteve menores valores de porosidade aberta do que a NSB. Dentre todos os compósitos, a amostra de CC_0,5A obteve os melhores resultados, reduzindo aproximadamente 15% aos 7 e 28 dias, em relação ao CC_R.

Ao comparar os dois teores estudados, notou-se que os compósitos contendo 0,5%, de ambas as NS, obtiveram menores valores de porosidade aberta do que os compósitos com 1,0%. O fato da porosidade não ter diminuído com o aumento do teor de NS pode ser decorrente: da formação de grumos das nanopartículas, que podem aumentar os vazios da matriz; da consistência, que dificultou o adensamento das amostras.

Para melhorar a análise da porosidade foi elaborado um gráfico, Figura 56, de intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros para ambas as idades analisadas.

Figura 56 – Gráfico de Intrusão acumulada versus o diâmetro dos poros. (a) aos 7 de idade e (b) aos 28 dias.



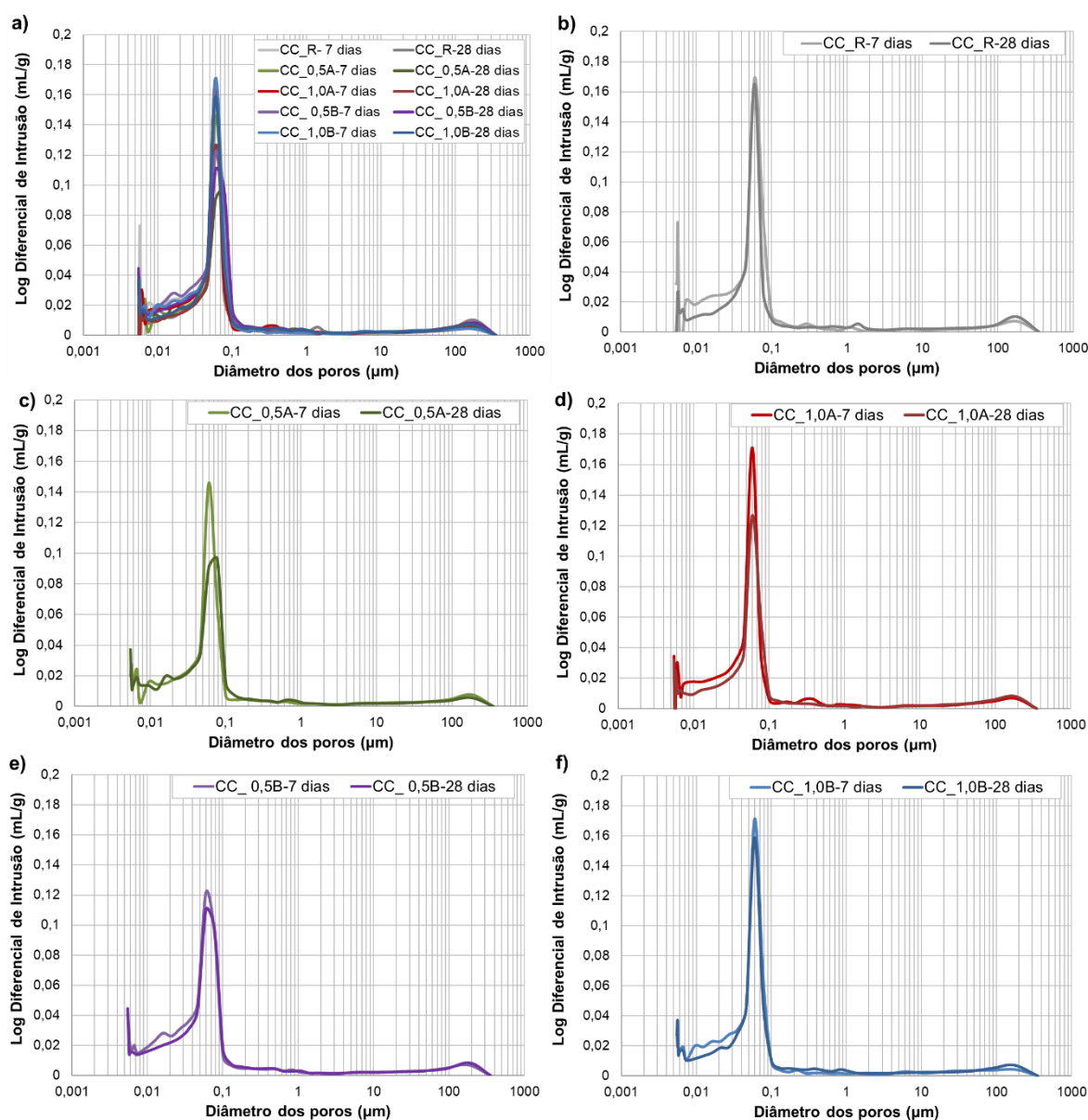
Fonte: A autora.

Analisando os resultados da Figura 56 observou-se uma redução do volume de intrusão acumulado de mercúrio, aos 7 dias de idade, de 0,065mL/g para 0,054mL/g quando o teor de 0,5% de NSA foi incorporado, enquanto que aos 28 dias reduziu de 0,061mL/g para 0,050mL/g. Ou seja, ocorreu uma redução de 16,9% e 18,0% em relação ao compósito de referência, aos 7 e 28 dias respectivamente.

Comparando os dois teores estudados, percebeu-se que os compósitos contendo 0,5% de ambas as NS obtiveram menores valores de volume de intrusão acumulado de mercúrio. Além disso, notou-se que o volume de intrusão acumulada é menor para os compósitos contendo NSA.

A fim de melhorar a comparação da porosidade foi analisada a distribuição dos poros na microestrutura, sendo traçados gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros, os quais estão apresentados na Figura 57.

Figura 57 – Gráficos do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros dos compósitos do Estudo C aos 7 e 28 dias.



Fonte: A autora.

Observando as curvas da Figura 57 notou-se que a faixa de tamanho de poros que apresentou maior intrusão de mercúrio de todos os compósitos se situa entre $0,04\mu\text{m}$ e $0,08\mu\text{m}$, tanto aos 7 como aos 28 dias, sendo possível visualizar que o pico dos compósitos cimentícios reduziram dos 7 para os 28 dias, indicando uma redução da quantidade de poros para a mesma faixa de tamanho, com exceção do

CC_R. Ademais, percebe-se que os picos dos compósitos contendo 0,5% de NS também reduziram, nessa mesma faixa de tamanho de poros, em relação a referência, nas duas idades analisadas.

Ao comparar as duas NS estudadas, percebeu-se que os resultados seguiram a mesma tendência, sendo que o teor de 0,5% apresentou melhores resultados quando comparado ao teor de 1,0%. Além disso, verificou-se que o compósito com 0,5% de NSA foi o que apresentou o menor pico aos 28 dias quando comparado à referência.

A partir dos resultados não foi possível observar o deslocamento da curva de distribuição de tamanho de poro para a esquerda, o que seria um indicativo da presença de poros menores pela incorporação de NS, assim como observado no Estudo B.

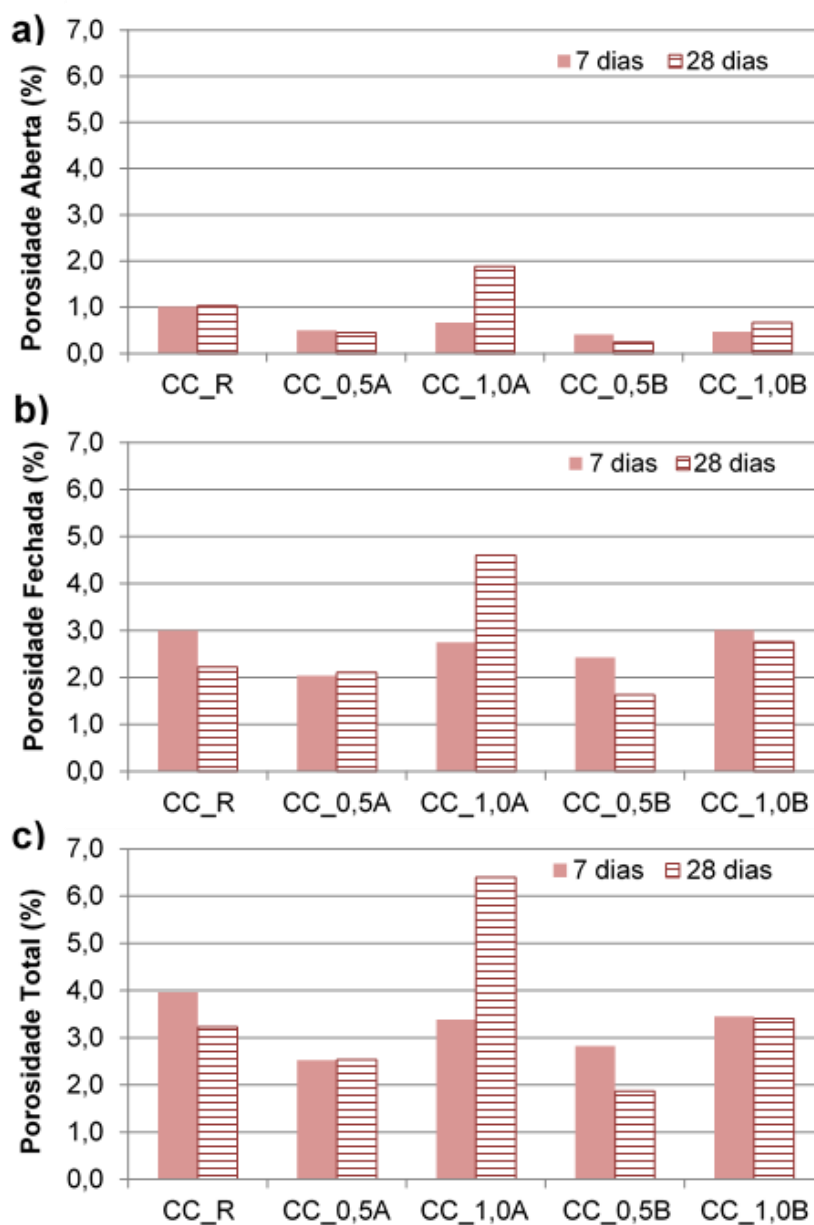
Por fim, em uma análise geral dos resultados obtidos por PIM foi possível verificar que o aumento do teor de 0,5% para 1,0% das NS não apresentou resultados expressivos.

4.3.2.4 Microtomografia computadorizada de raios-X (μ -CT)

O ensaio de μ -CT foi realizado aos 7 e 28 dias de idade. Cabe lembrar que a resolução espacial definida na μ -CT depende do tamanho da amostra medida. Sendo que quanto menor a amostra menor a resolução espacial que se pode utilizar e, conseqüentemente, poros menores serão observados na amostra. As dimensões das amostras estudadas foram de 10x10x50 mm e as bordas foram descartadas. A resolução espacial foi de 7 μ m.

Os resultados da porosidade aberta, fechada e total dos compósitos cimentícios estão apresentadas na Figura 58.

Figura 58 – Resultados de porosidade aberta (a), fechada (b) e total (c) aos 7 e 28 dias de idade, com resolução espacial de 7 μ m.



Fonte: A autora.

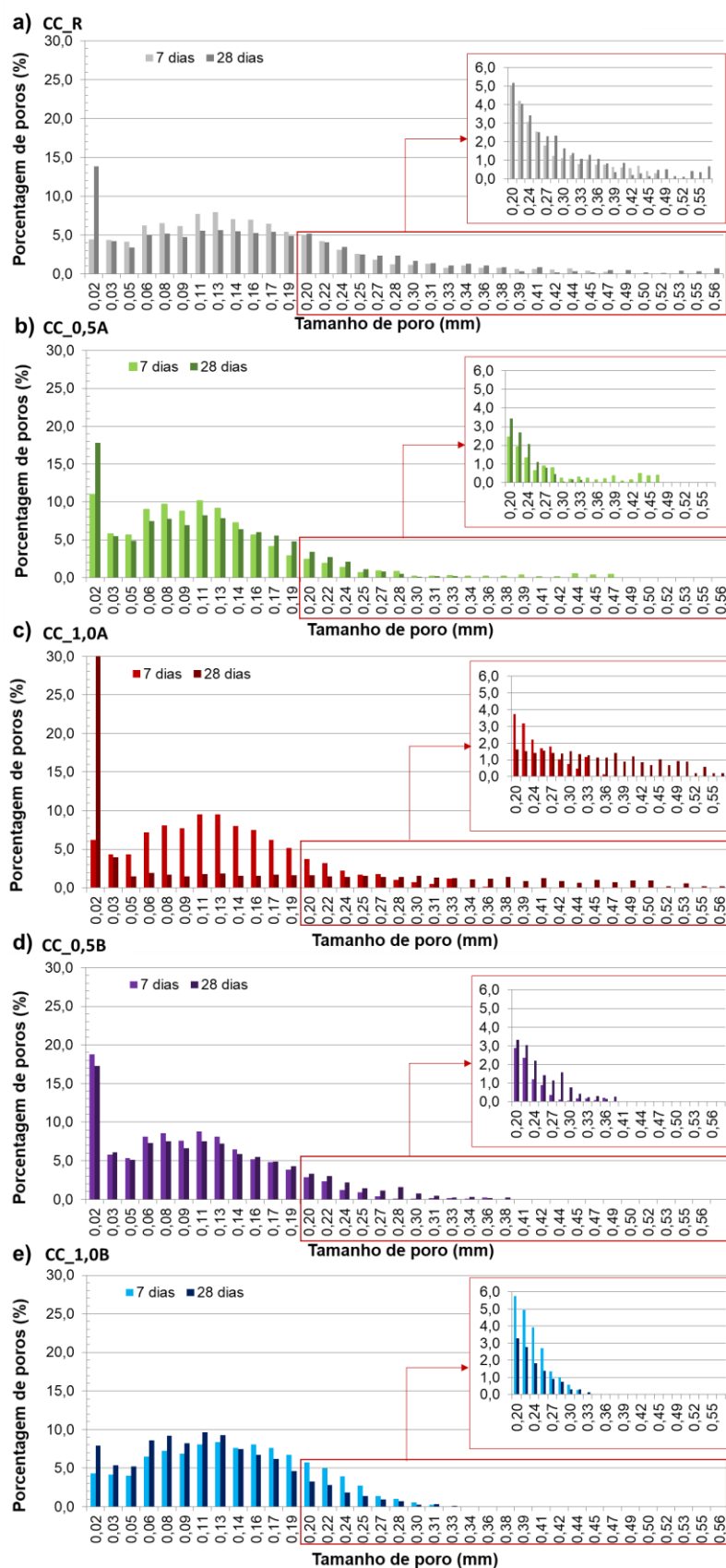
Analisando os resultados da Figura 58, aos 7 dias de idade, notou-se que todos os compósitos com incorporação de NS obtiveram menores valores de porosidade aberta, fechada e total, quando comparados à referência. Aos 28 dias essa mesma tendência foi observada, exceto para o CC_1,0A. Além disso, ao comparar os valores de porosidade aberta e fechada aos 7 e 28 dias, para uma mesma amostra, percebeu-se que os valores são próximos, excetuando-se o CC_1,0A. Tal ocorrência pode estar relacionada ao fato de a amostra analisada aos

7 dias ser diferente da amostra analisada aos 28 dias, portanto, por mais que elas tenham sido moldadas seguindo os mesmos procedimentos e métodos, o arranjo microestrutural pode não ser semelhante e poros maiores decorrentes da moldagem podem estar presentes na amostra.

Ademais, observou-se que ao dobrar o teor de NSA e NSB a diferença de porosidade das amostras não foi expressiva, pois a porosidade dos compósitos contendo 0,5% de NS é menor do que as que possuem 1,0%. Desta forma, verificou-se que o compósito CC_0,5A reduziu a porosidade total em 36,5% e 21,3%, aos 7 e 28 dias, em relação ao compósito de referência, enquanto que o CC_0,5B reduziu a mesma em 28,8% e 42%, respectivamente.

Por fim, para complementar a análise, foram realizados estudos do percentual de poros, em cada tamanho de poro, aos 7 e 28 dias. No Gráfico da Figura 59 estão apresentados os resultados dos poros presentes nas amostras dos compósitos cimentícios estudados.

Figura 59 – Percentual de poros aos 7 e 28 dias de idade, (a) CC_R, (b) CC_0,5A, (c) CC_1,0A, (d) CC_0,5B, (e) CC_1,0B.



Fonte: A autora.

Analisando os resultados da Figura 59 observou-se que os compósitos contendo NS apresentaram menores porcentagens de poros de tamanhos maiores em relação à referência, possivelmente devido ao refinamento da microestrutura decorrente da incorporação das NS. Destaca-se que as amostras contendo 0,5% de NS praticamente não apresentaram porcentagens de tamanhos de poros maiores que 0,28 mm, o que as diferenciam dos demais compósitos.

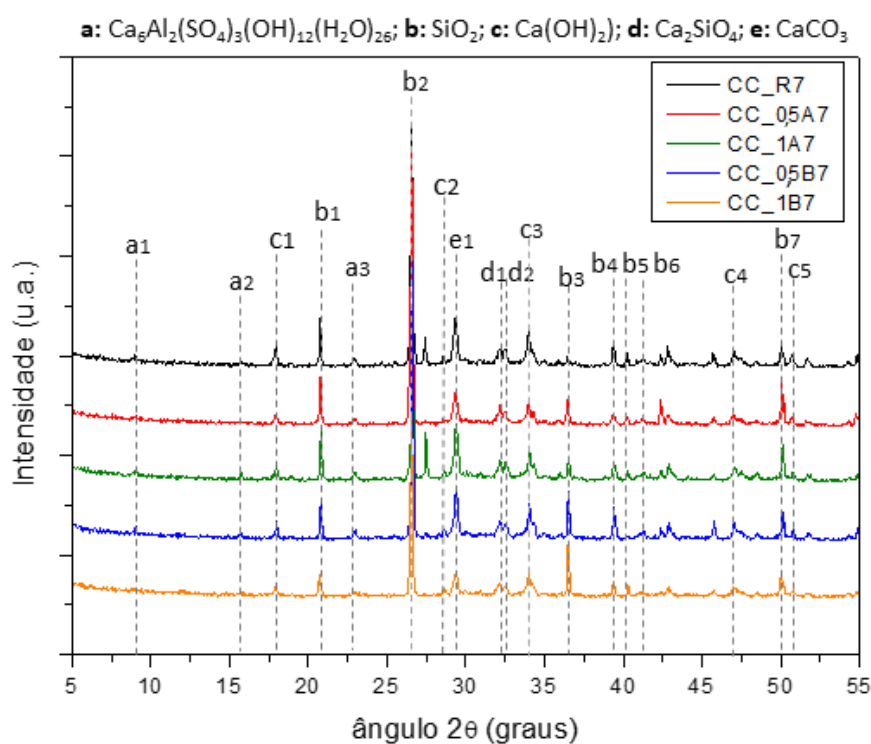
Além disso, é possível visualizar que a porcentagem dos poros de tamanho 0,02 mm aumentou dos 7 para os 28 dias, para a maioria dos compósitos. Acredita-se que tal resultado seja decorrente das reações de hidratação, em que os poros maiores tendem a diminuir, mas não necessariamente fechar. Desta forma, percebe-se o aumento de poros de 0,02 mm, mas também a redução de poros maiores em outras faixas de tamanho.

Por fim, cabe mencionar que aos 28 dias de idade a amostra CC_1,0A não apresentou resultados com a mesma tendência dos demais. Acredita-se que tal resultado pode ser decorrente de algum erro na moldagem da amostra analisada.

4.3.2.5 Difração de raios-X (DRX)

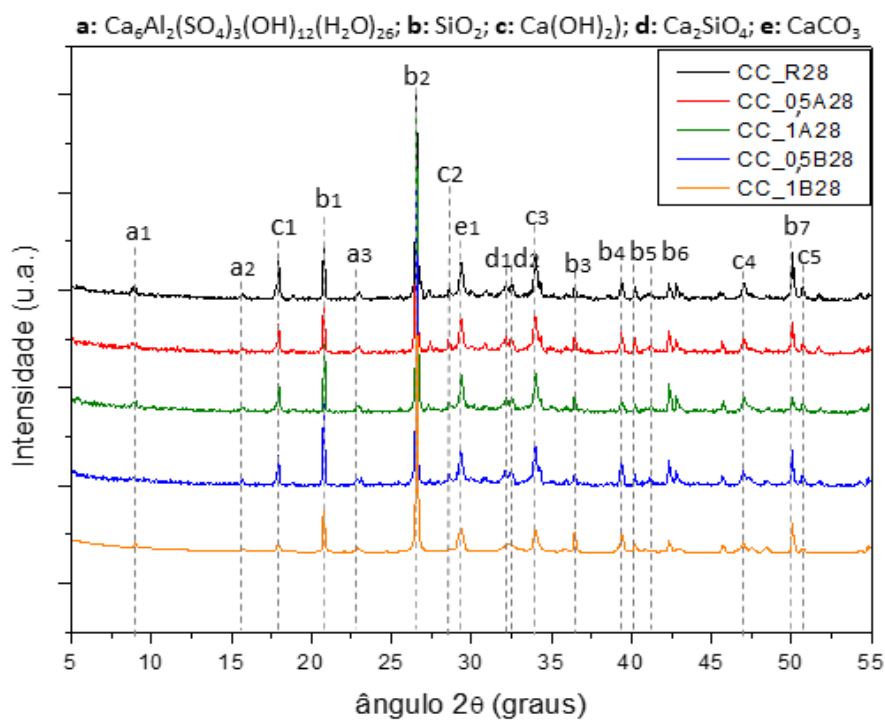
Os difratogramas dos compósitos cimentícios, realizados aos 7 e 28 dias estão apresentados nas Figura 60 e 61 (os difratogramas individuais estão no ANEXO D). Foram realizados a identificação de fases cristalográficas e o refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld, que fornece a quantificação em porcentagem de massa entre as fases cristalinas de cada amostra, sendo que o refinamento de um difratograma foi considerado “satisfatoriamente refinado” quando o coeficiente de qualidade de ajuste GOF (*goodness of fit*) ficou abaixo de 5. As Tabela 26 e 27 apresentam os valores dos percentuais em massa de cada fase cristalina presente em cada amostra e os respectivos coeficientes de ajuste GOF aos 7 e 28 dias, respectivamente. Os cartões de informações cristalográficas utilizados foram: 16331_SiO₂, 15471_Ca(OH)₂, 81097_Ca₂(SiO₄), 155395_Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂(H₂O)₂₆ e 18164_CaCO₃.

Figura 60 – Difratoformas de raios-X dos compósitos cimentícios aos 7 dias de idade.



Fonte: A autora.

Figura 61 – Difratoformas de raios-X dos compósitos cimentícios aos 28 dias de idade.



Fonte: A autora.

Tabela 26 – Concentração em percentual de massa das fases cristalinas presentes nos compósitos cimentícios e o respectivo GOF, aos 7 dias de idade.

Amostras	Fases Cristalinas (massa %)					GOF
	SiO ₂	Ca(OH) ₂	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	CaCO ₃	
CC_R	39,8	11,0	24,8	6,8	17,6	4,59
CC_0,5A	54,7	5,7	20,6	4,6	14,4	3,71
CC_1,0A	37,8	7,3	24,2	6,5	24,1	4,54
CC_0,5B	46,3	8,2	21,0	5,2	19,3	4,23
CC_1,0B	47,8	9,9	22,5	4,8	15,0	3,92

Fonte: A autora.

Tabela 27 – Concentração em percentual de massa das fases cristalinas presentes nos compósitos cimentícios e o respectivo GOF, aos 28 dias de idade.

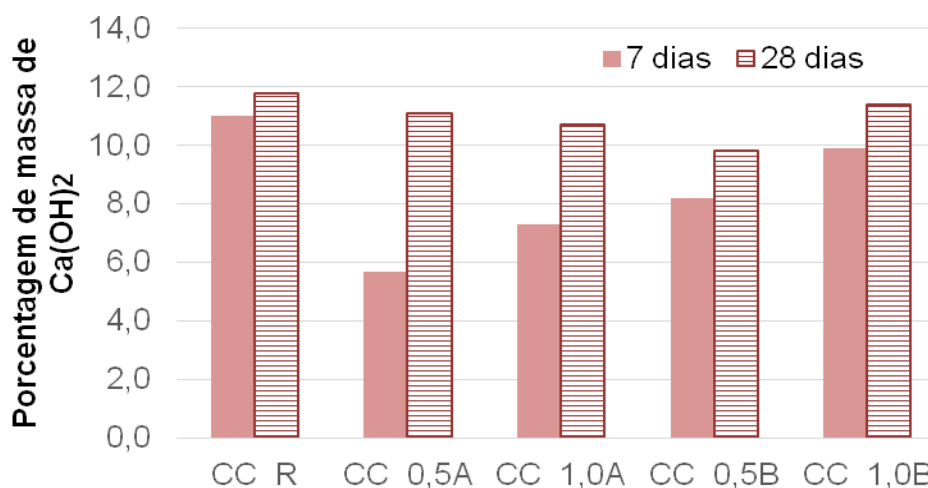
Amostras	Fases Cristalinas (massa %)					GOF
	SiO ₂	Ca(OH) ₂	Ca ₂ SiO ₄	Ca ₆ Al ₂ (SO ₄) ₃ (OH) ₁₂ (H ₂ O) ₂₆	CaCO ₃	
CC_R	44,2	11,8	22,7	6,9	14,4	4,17
CC_0,5A	40,8	11,1	24,8	8,3	15,0	3,97
CC_1,0A	49	10,7	17,6	7,7	15,0	4,28
CC_0,5B	49,9	9,8	19,8	5,6	14,9	3,87
CC_1,0B	42,3	11,4	24,2	6,3	15,8	4,04

Fonte: A autora.

Analisando a Figura 60 e 61 observou-se que os difratogramas revelaram a presença de cinco fases cristalinas em todas as amostras dos compósitos cimentícios: dióxido de silício (SiO₂), hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂), silicato de cálcio (Ca₂(SiO₄)), Etringita (Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂(H₂O)₂₆) e carbonato de cálcio (CaCO₃), em que os principais picos referentes à essas fases cristalinas foram indicados nas figuras. Essas fases cristalinas também foram verificadas nas pesquisas de Kontoleon et al. (2012) e Dantas (2013).

A fim de facilitar a comparação dos percentuais de massa das fases cristalinas de hidróxido de cálcio, os valores foram graficados e estão apresentados na Figura 65.

Figura 62 – Percentuais de massa das fases cristalinas de hidróxido de cálcio.



Fonte: A autora.

Analisando os resultados da Figura 62 verificou-se que aos 7 dias todos os compósitos contendo NS apresentaram menores quantidades de CH em relação à referência, principalmente os compósitos contendo 0,5% de NS. Como era esperado nas primeiras idades devido ao potencial reativo das NS. Aos 28 dias o comportamento é similar, porém a redução em relação ao CC_R é discreta.

4.3.2.6 Análise microestrutural no MEV

A análise microestrutural no MEV foi realizada aos 7 e 28 dias de idade, com o intuito de indicar os produtos de hidratação do cimento. Nas micrografias, foram adotadas as seguintes nomenclaturas para as principais fases do processo de hidratação do cimento visualmente presentes nas amostras:

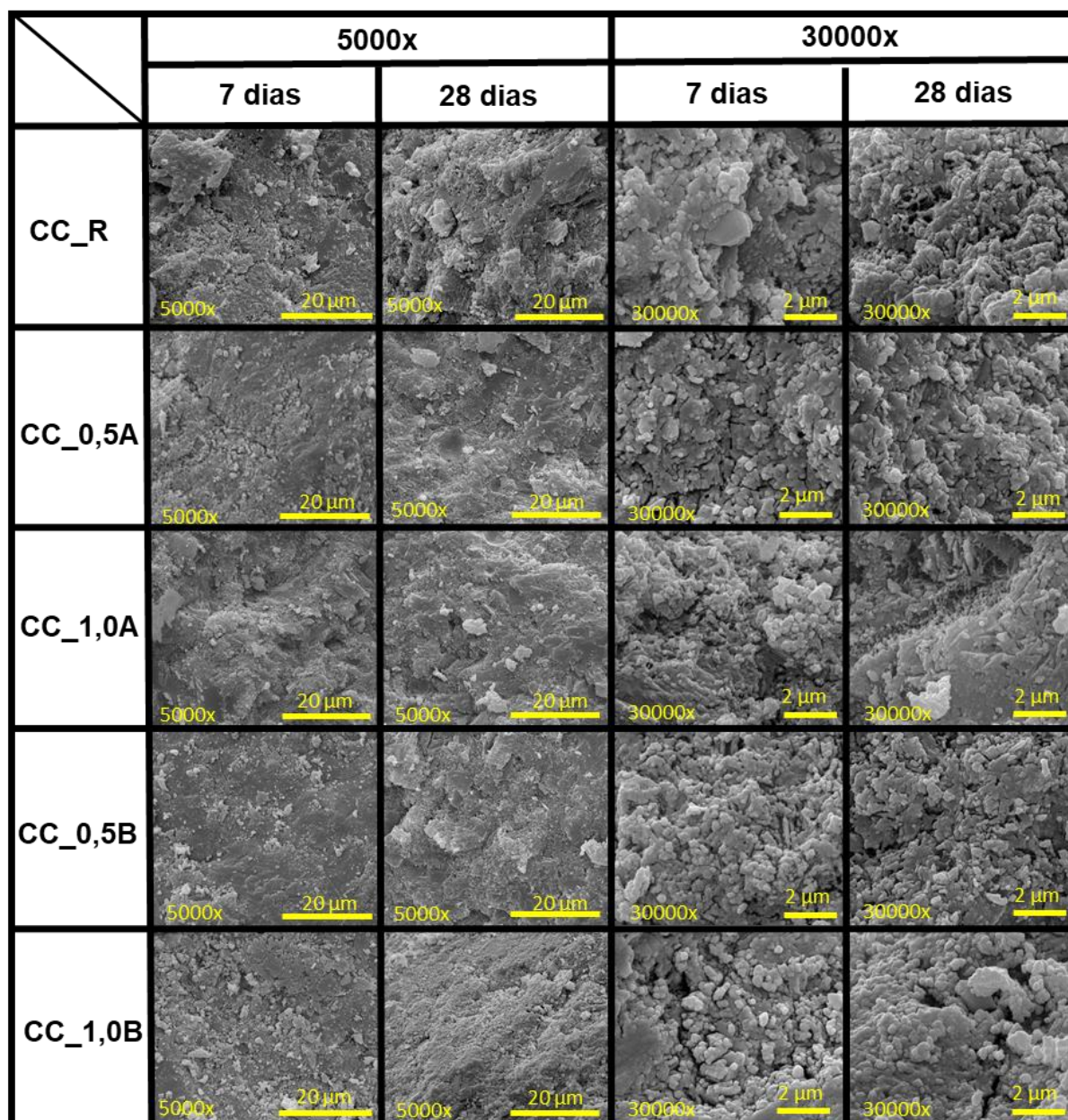
AfT: Agulhas de etringita;

CH: Placas hexagonais de hidróxido de cálcio;

CSH: Gel de fase friboide de C-S-H.

Para facilitar a comparação entre as micrografias dos compósitos, as imagens foram agrupadas de acordo com os aumentos de 5000x e 30000x e idades de análise, Figura 63. As micrografias com aumento de 10000x encontram-se no ANEXO E.

Figura 63 – Comparativo das micrografias com aumento de 5000x e 30000x, aos 7 e 28 dias de idade.



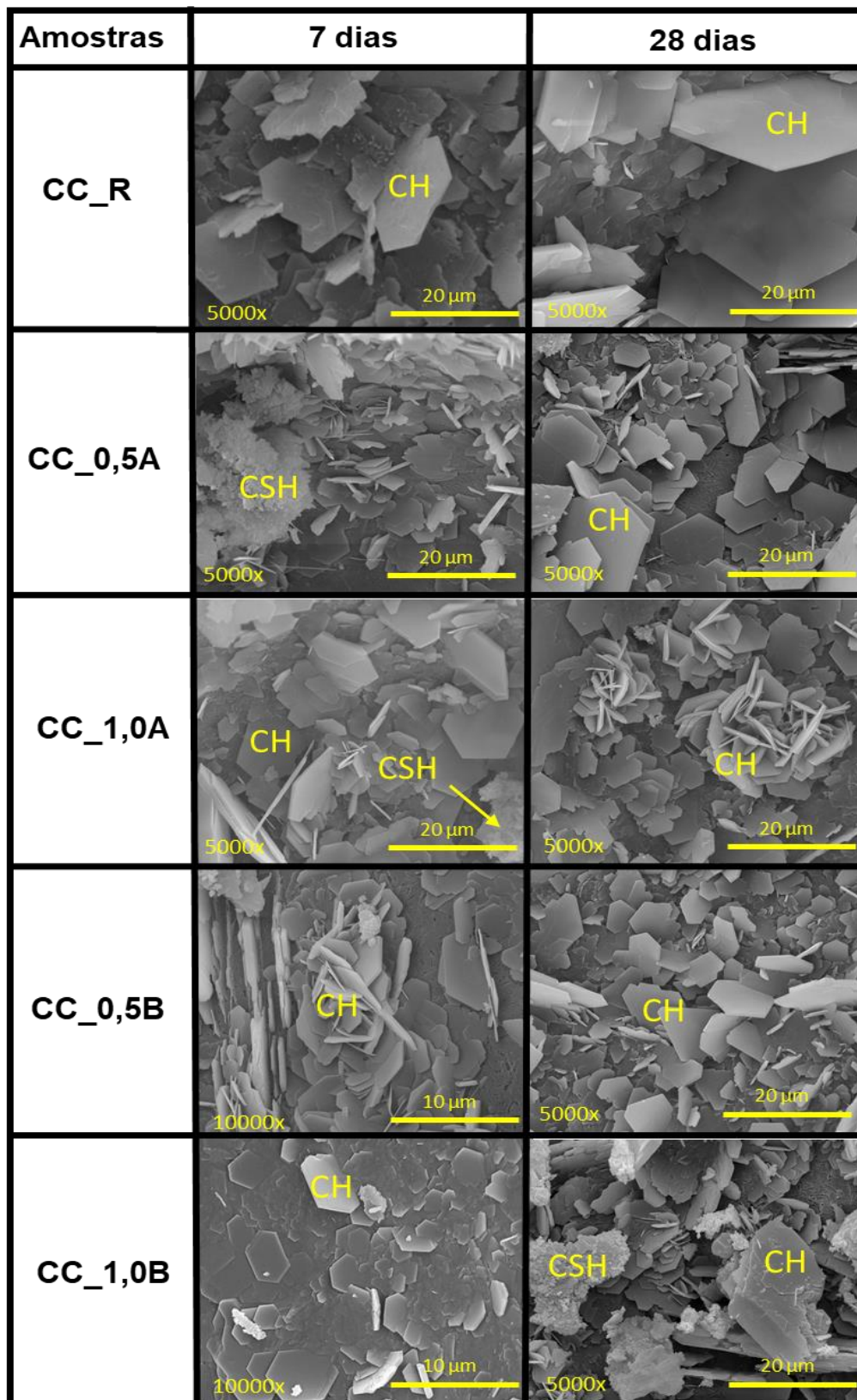
Fonte: A autora.

De modo geral, analisando as micrografias da superfície dos compósitos cimentícios observou-se que a incorporação de NS refinou a microestrutura, em comparação ao compósito de referência aos 7 e 28 dias de idade, corroborando com as pesquisas de Belkowitz e Armentrout (2010), Armentrout (2010), Stefanidou e Papayianni (2012), Jittabut et al. (2016), Hanif et al. (2017) e Nogueira et al. (2018). Além disso, visualizou-se que as micrografias dos compósitos contendo o teor de

0,5% de NSA e NSB apresentaram microestrutura mais densa quando comparados aos demais compósitos.

Foram realizadas micrografias do interior dos poros das amostras, com o intuito de verificar a presença de compostos de hidratação do cimento. Na Figura 64 estão apresentadas as imagens obtidas no MEV, aos 7 e 28 dias de idade, com os aumentos de 5000x e 10000x, dependendo do tamanho dos cristais presentes nas amostras.

Figura 64 – Comparativo das micrografias dos compósitos aos 7 e 28 dias de idade.



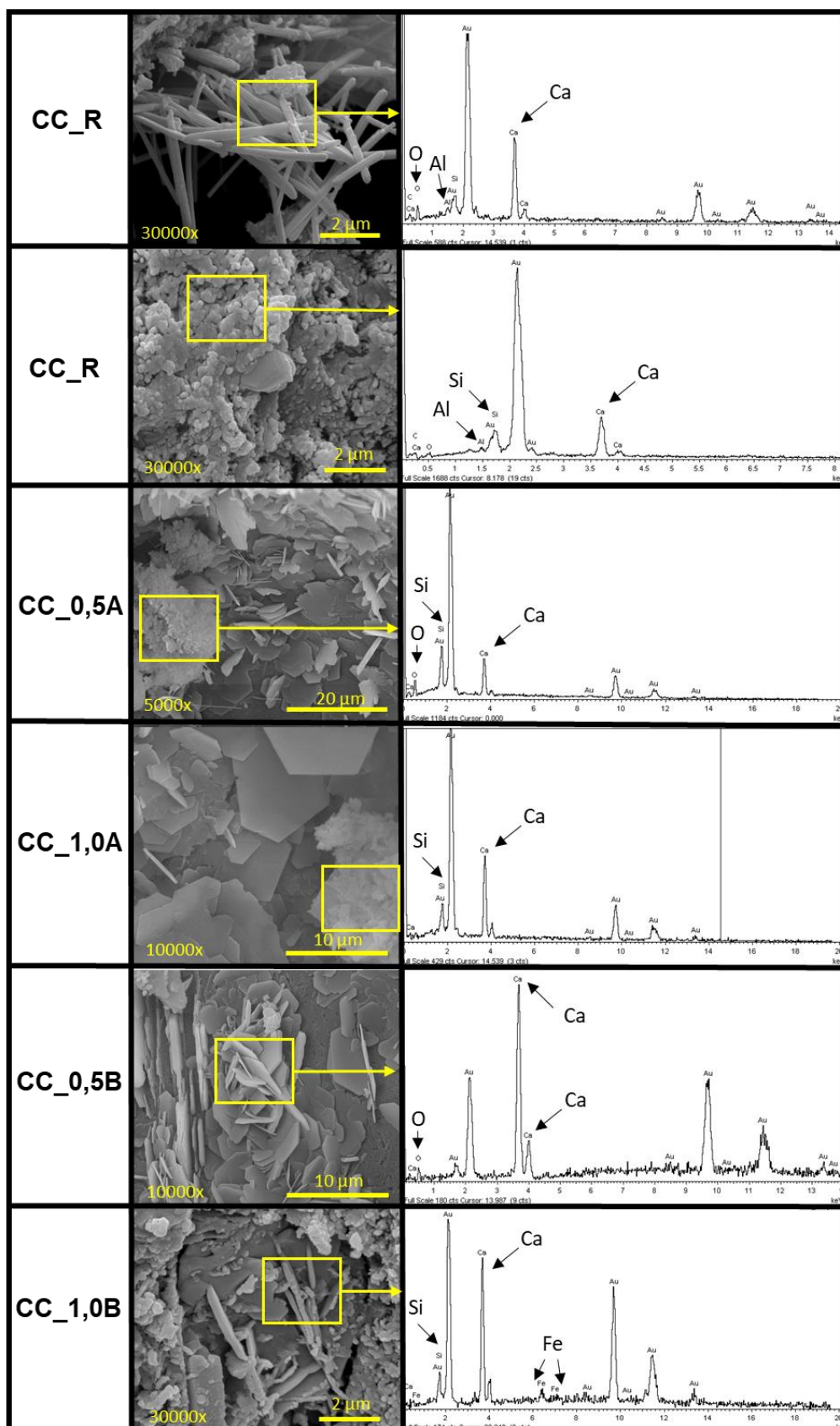
Fonte: A autora.

Analisando as micrografias (Figura 64) visualizou-se a presença de cristais hexagonais de CH em todos os compósitos cimentícios, aos 7 e 28 dias. Além disso, estruturas fibroides, possivelmente CSH, também foram registradas nos compósitos CC_0,5A, CC_0,5B e CC_1,0B. Lembrando que o CSH é um produto de hidratação mais resistente que o CH, além de ser a principal fase relacionada ao desempenho mecânico dos compósitos.

Cabe ressaltar que Kontoleon et al. (2012), Hanif et al. (2017), Qing et al. (2007) e Jittabut et al. (2016) também verificaram a presença de cristais de CH nas amostras contendo NS, em menor proporção em relação à amostra de referência.

Para complementar a análise, as amostras foram submetidas ao ensaio de energia dispersiva (EDX) aos 7 dias, em que o resultado apresenta um gráfico de picos com os elementos químicos presentes naquele ponto analisado. Na Figura 65 estão apresentados os espectros de alguns dos cristais presentes nas amostras estudadas, sendo que o ponto analisado no ensaio de EDX foi demarcado nas figuras. Cabe ressaltar que os picos de ouro são devido a preparação da amostra para a análise em MEV.

Figura 65 – Espectro de EDX dos compósitos cimentícios aos 7 dias.



Fonte: A autora.

Observando a Figura 65 visualizou-se no CC_R possíveis cristais de etringita (Aft) ou trissulfoaluminato de cálcio ($C_3A.3CSH_32$), que é um dos compostos resultantes da hidratação do cimento Portland. Na análise de EDX verificou-se picos de cálcio, oxigênio, alumínio e picos menores de carbono e silício, porém acredita-se que o silício seja proveniente do composto de CSH que se encontra adjunto com as agulhas de etringita. Kontoleon et al. (2012) verificou a presença de cálcio, oxigênio, alumínio e enxofre, para agulhas de etringita.

No segundo ponto analisado da microestrutura do CC_R, foram detectados pelo EDX picos de cálcio, silício, alumínio e pequenos picos de carbono e oxigênio.

Analisando os resultados do possível composto de CSH presente na amostra do CC_0,5A e CC_1,0A, foram verificados picos de cálcio, silício e oxigênio, corroborando com a pesquisa de Kontoleon et al. (2012). Já para o CC_0,5B, visualizou-se cristais com morfologia semelhante ao de hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$) e foram detectados no EDX picos de cálcio e oxigênio. Por fim, na área da microestrutura do CC_1,0B foram observados picos referentes a cálcio, silício e ferro.

4.3.2.7 Ataque ácido HCl - Método de Miranda (1995)

Os valores de perda de massa dos compósitos cimentícios obtidos a partir do ensaio de ataque ácido, pelo método de Miranda (1995), estão apresentados na Tabela 28. Vale ressaltar que, de uma forma geral, o hidróxido de cálcio (CH) é a fase prioritariamente consumida na reação de ataque ácido (MIRANDA, 1995), conseqüentemente, quanto mais CH presente no compósito maior será a perda de massa.

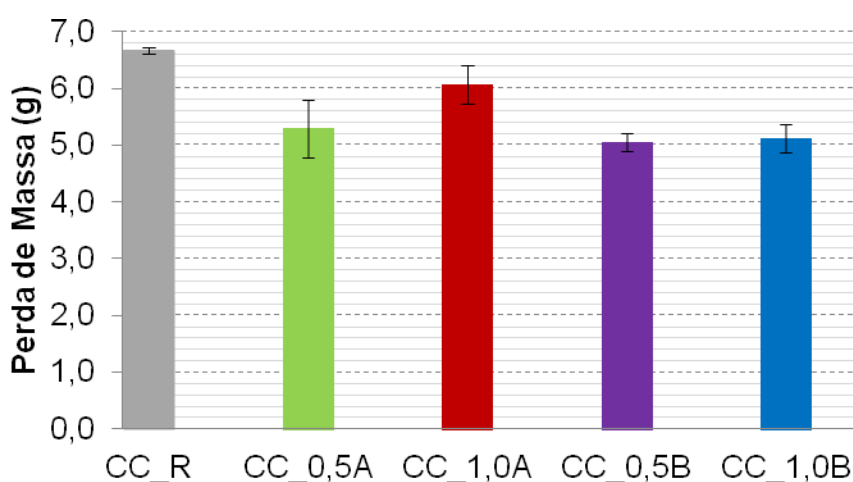
Tabela 28 – Resultados do ensaio de ataque ácido pelo método de Miranda (1995).

Compósitos	Massa (g)		Perda de massa (g)	Média (g)	Desvio Padrão (g)
	Antes	Depois			
CC_R	221,31	214,70	6,61	6,67	0,05
	213,45	206,75	6,70		
	215,67	208,98	6,69		
CC_0,5A	222,59	217,88	4,71	5,30	0,51
	224,61	218,96	5,65		
	223,45	217,92	5,53		
CC_1,0A	218,87	212,43	6,44	6,07	0,34
	221,99	216,02	5,97		
	220,34	214,55	5,79		
CC_0,5B	216,66	211,61	5,05	5,06	0,16
	217,53	212,63	4,90		
	217,12	211,90	5,22		
CC_1,0B	220,10	214,76	5,34	5,12	0,25
	225,69	220,85	4,84		
	223,25	218,08	5,17		

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores médios da perda de massa dos compósitos cimentícios foram graficados e estão apresentados na Figura 66.

Figura 66 – Gráfico dos valores médios de perda de massa. Valores médios \pm Sd (n=3).



Fonte: A autora.

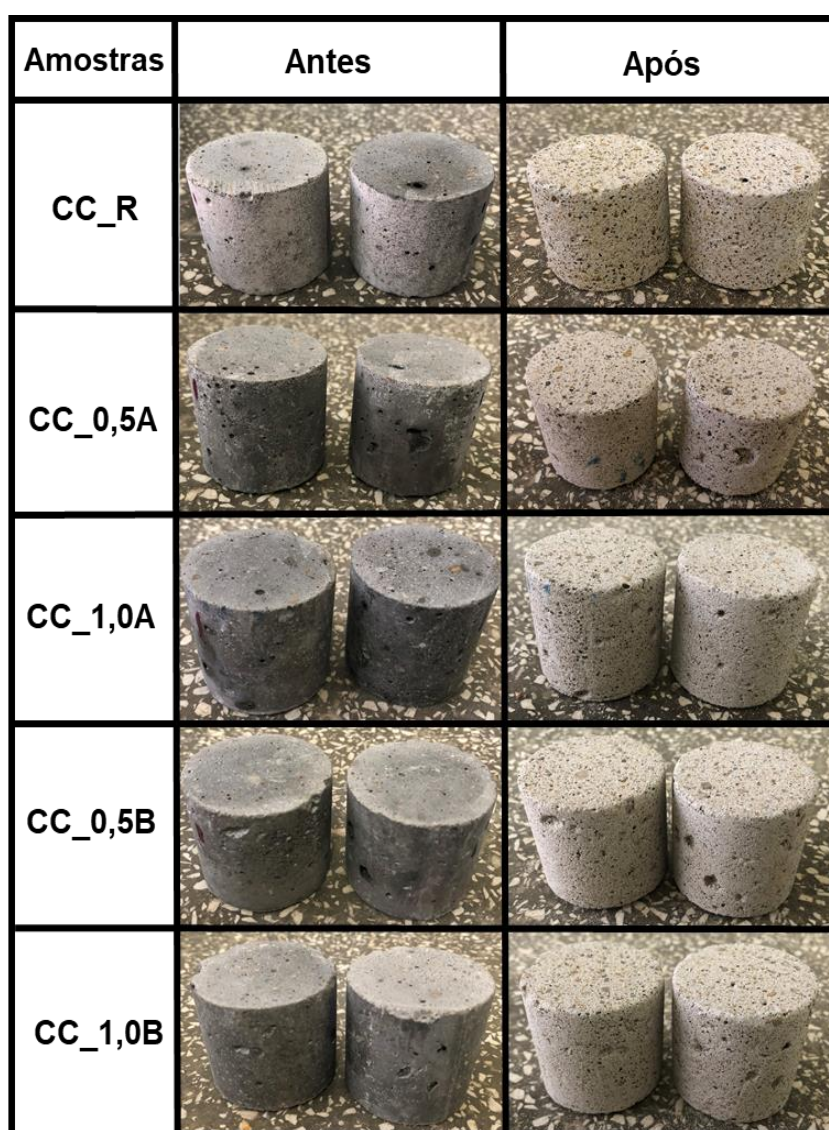
Ao analisar a perda de massa das amostras verificou-se que a incorporação de NS minimizou o efeito do ataque ácido, que pode ser verificado pela diminuição

da perda de massa, possivelmente decorrente da menor presença de CH, devido às reações provenientes das NS durante o processo de hidratação do cimento. Conforme pode ser observado no ensaio de DRX (Figura 62) os compósitos contendo NS apresentaram menores porcentagens de CH, em relação à referência.

Além disso, o aumento do teor de 0,5% para 1,0% de NS não resultou em melhorias expressivas.

Para realizar a inspeção visual das amostras algumas imagens dos corpos de prova, antes e após a exposição em ambiente ácido, foram obtidas e estão apresentadas no quadro comparativo da Figura 67.

Figura 67 – Comparativo das imagens obtidas antes e após ao ataque ácido.



Fonte: A autora.

De um modo geral, todos os compósitos cimentícios mudaram de cor após o ataque ácido, apresentando aspecto esbranquiçado. Além disso, percebeu-se que as amostras esboroaram (esfarelaram). No entanto, visualmente não foi possível notar grandes diferenças entre os compósitos contendo NS e à referência.

4.3.2.8 Ataque ácido HCl - Método da ASTM C 267/2012.

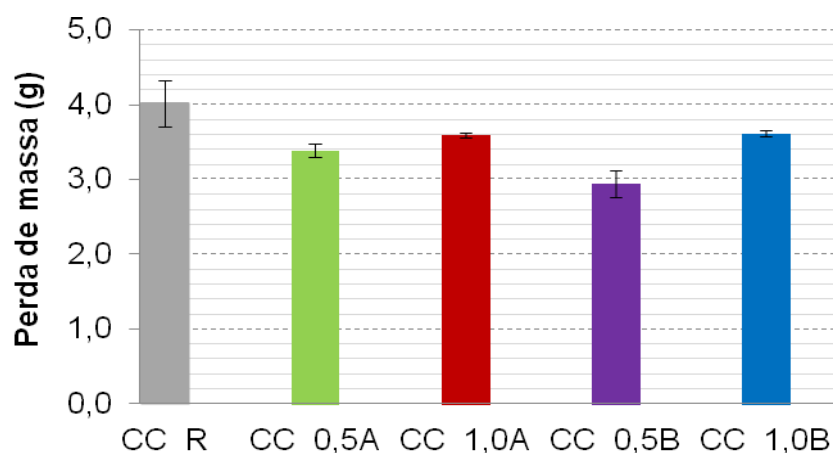
O ensaio de ataque ácido realizado segundo a ASTM C 267/2012 foi realizado no período de 56 dias e os resultados estão apresentados na Tabela 29.

Tabela 29 – Resultados do ensaio de ataque ácido segundo a ASTM C 267/2012 com exposição em ambiente ácido por 56 dias.

Compósitos	Massa (g)		Perda de massa (g)	Média (g)	Desvio Padrão (g)
	Antes	Depois			
CC_R	228,51	224,79	3,72	4,02	0,31
	225,76	221,75	4,01		
	223,54	219,20	4,34		
CC_0,5A	223,21	219,72	3,49	3,39	0,09
	223,57	220,23	3,34		
	224,04	220,71	3,33		
CC_1,0A	211,94	208,33	3,61	3,60	0,03
	216,42	212,86	3,56		
	221,28	217,66	3,62		
CC_0,5B	225,42	222,69	2,73	2,94	0,19
	225,18	222,15	3,03		
	224,55	221,48	3,07		
CC_1,0B	215,58	211,96	3,62	3,62	0,04
	219,49	215,91	3,58		
	223,01	219,36	3,65		

Fonte: A autora.

Para facilitar a análise dos resultados os valores médios da perda de massa dos compósitos cimentícios foram graficados e estão apresentados na Figura 68.

Figura 68 – Gráfico dos valores médios de perda de massa. Valores médios \pm Sd (n=3).

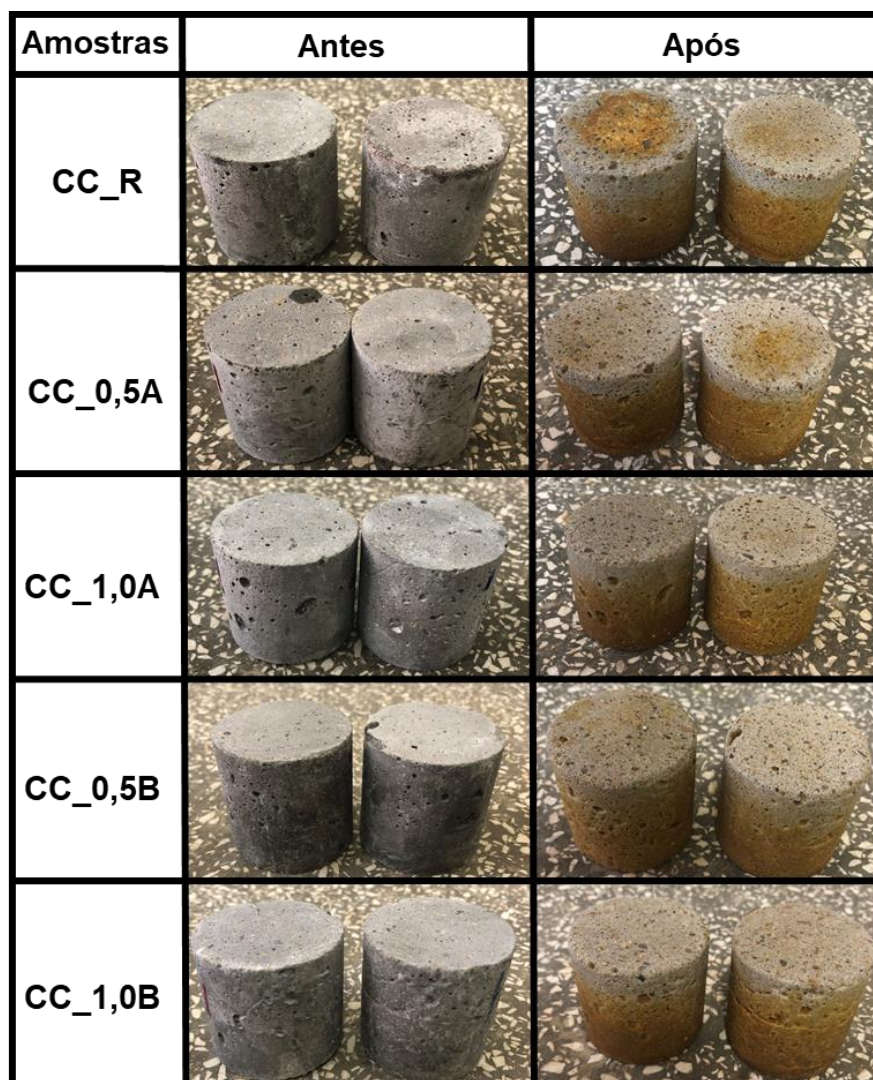
Fonte: A autora.

Analisando os resultados após o ataque ácido verificou-se que todos os compósitos contendo NS apresentaram menores valores de perda de massa, assim como no ataque rápido, indicando que possivelmente essas amostras possuam menores quantidades de CH, visto que essa fase é prioritariamente consumida na reação quando os compósitos são expostos em meio ácido. Desta forma, presume-se que maiores quantidades de reações pozolânicas ocorreram devido à presença de NS. No ensaio de DRX os compósitos contendo NS apresentaram menores porcentagens de CH em relação à referência, fundamentando a menor perda de massa ocorrida.

Ademais, nos compósitos contendo os teores de 0,5% o ataque ácido foi menos prejudicial quando comparados aos compósitos com os teores de 1,0%. minimizaram o aumento do teor de 0,5% para 1,0% de NS não resultou em melhorias expressivas.

Para realizar a inspeção visual das amostras algumas imagens dos corpos de prova, antes e após a exposição em ambiente ácido, foram obtidas e estão apresentadas no quadro comparativo da Figura 69.

Figura 69 – Comparativo das imagens obtidas antes e após ao ataque ácido.



Fonte: A autora.

Em uma análise geral, todos os compósitos cimentícios apresentaram coloração acobreada após o ataque ácido e, diferentemente do ataque rápido, não se tornaram esboroáveis. Além disso, não foi possível notar diferenças visuais entre os compósitos cimentícios.

4.3.3 Considerações sobre o Estudo C

A partir da análise global dos experimentos realizados no Estudo C verificou-se que de uma maneira geral os compósitos contendo NS apresentaram melhorias na em relação à referência, principalmente para o teor de 0,5% de NSA e NSB.

A porosidade foi quantificada por PIM e μ -CT, e o ensaio de absorção de água forneceu indicativo da porosidade aberta. Observou-se que em todos esses

ensaios a incorporação de NS indicou um refinamento da microestrutura, principalmente para o teor de 0,5% de NS. Além disso, no ensaio de PIM foi possível notar que, no gráfico do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros, o pico da faixa de tamanho de poros entre $0,04\mu\text{m}$ e $0,08\mu\text{m}$ diminuiu ao comparar o CC_0,5A e o CC_0,5B com o compósito de referência, indicando menor quantidade de poros nessa faixa de tamanho.

A análise microestrutural em MEV demonstrou a densificação dos compósitos cimentícios contendo NS, principalmente para os teores de 0,5%. Ademais, o ataque ácido foi minimizado nas amostras contendo NS, possivelmente devido a menor presença de CH, identificada no ensaio de DRX.

No entanto, a incorporação de NS não foi significativa para a resistência à compressão, o que é referendado na análise estatística.

Cabe destacar que o compósito contendo o teor de 0,5% de NSA foi o que apresentou as melhores propriedades e características macro e microestruturais. Observando-se que ao dobrar o teor de NSA (0,5% para 1,0%) não ocorreram melhorias relevantes nos resultados, assim como verificado no Estudo B.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho buscou analisar a influência da incorporação de nanopartículas de sílica no comportamento macro e microestrutural de compósitos cimentícios, a partir da verificação da resistência à compressão, das características microestruturais e da exposição em ambientes agressivos. Ademais, foram comparadas duas formas de incorporação de nanopartículas de sílica, estudou-se dois tipos de nanopartículas de sílica comerciais e a porosidade foi quantificada por PIM e μ -CT, e o ensaio de absorção de água também forneceu um indicativo da porosidade aberta.

A partir da caracterização das NS estudadas verificou-se que a NSA apresentou maior área superficial, de 314,5 m²/g, em relação à NSB. Constatou-se pelo ensaio de DRX que ambas NS são predominantemente amorfas. Além disso, a elevada capacidade de reação pozolânica dessas nanopartículas foi verificada pelo ensaio de Chapelle modificado.

Com relação à forma de incorporação, analisada no Estudo B, a NS em pó obteve melhores resultados quando comparada à dispersa em água, sendo que o compósito contendo 0,5% de NSA em pó foi o que apresentou as melhores propriedades e características macro e microestruturais. Com relação à microestrutura, a incorporação de NS refinou a microestrutura e diminuiu a porosidade dos compósitos cimentícios. Porém, com relação à macroestrutura, no que se refere a resistência à compressão, a incorporação de NS não melhorou significativamente essa propriedade, pela análise estatística.

A partir da análise dos experimentos realizados com a NSA e NSB, no Estudo C, verificou-se que, de uma maneira geral, os compósitos contendo NS apresentaram melhorias nas propriedades e características microestruturais em relação à referência, principalmente para o teor de 0,5%. No entanto, estatisticamente a incorporação de NS não apresentou melhorias significativas na propriedade macroestrutural de resistência à compressão.

Em todos os ensaios de porosidade (Estudo C) observou-se que a incorporação de NS resultou em um refinamento da microestrutura. Na análise por PIM o compósito contendo 0,5% de NSA reduziu a porosidade aberta em

aproximadamente 15% aos 7 e 28 dias, sendo possível notar que, no gráfico do Log diferencial de intrusão versus o diâmetro dos poros, o pico da faixa de tamanho de poros entre 0,04 μ m e 0,08 μ m diminuiu quando comparado com a referência, indicando a presença de menor quantidade de poros nessa faixa de tamanho. No ensaio de μ -CT a porosidade total do CC_0,5A diminuiu em 36,5% e 21,3%, aos 7 e 28 dias, respectivamente, em relação ao compósito de referência. No ensaio de absorção de água verificou-se uma redução de 24,2% ao comparar com a referência. Cabe destacar que diferentes métodos de determinação da porosidade dos materiais cimentícios podem resultar em valores distintos de porosidade, pois cada método utiliza um procedimento e possui limitações intrínsecas ao ensaio.

A análise microestrutural em MEV demonstrou a densificação dos compósitos cimentícios, principalmente para os teores de 0,5%. Com relação ao ataque ácido, a deterioração dos corpos de prova foi minimizada nas amostras contendo NS, possivelmente devido a menor presença de CH, identificada no ensaio de DRX.

Em uma análise global dos dados coletados, considerando a delimitação desta pesquisa, constatou-se que os melhores resultados foram obtidos para o teor de 0,5% de ambas as NS e que os compósitos contendo NSA se destacaram em relação aos compósitos com a NSB.

Por fim, conclui-se que as NS influenciam nas propriedades e características macro e microestruturais, sendo que o teor de incorporação, tamanho, reatividade e dispersão das NS podem interferir nos resultados obtidos, assim como a composição da mistura e sua consistência. Desta forma, é necessário estudar a interdependência desses fatores.

5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As nanopartículas de sílica têm grande potencial para aprimorar as características e propriedades macro e microestruturais dos compósitos cimentícios, porém, por ser um material de interesse acadêmico relativamente recente, ainda existem lacunas a serem preenchidas no conhecimento sobre o tema. Dessa forma, uma série de estudos ainda devem ser realizados para melhor compreender seu comportamento na matriz cimentícia com relação às propriedades e características macro e microestruturais. Na sequência estão listadas algumas sugestões:

- Verificar a incorporação de micro e nanopartículas de sílica combinadas na matriz de cimento;
- Avaliar outros teores de incorporação de NS;
- Estudar o efeito do tamanho das nanopartículas;
- Verificar a influência nos compósitos de outras técnicas de dispersão de NS;
- Analisar o comportamento da resistência mecânica em idades mais avançadas;
- Investigar se a influência das NS no estado fresco interfere nas propriedades mecânicas.

BIBLIOGRAFIA

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM C1585-04**. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes. ASTM International, 2004.

_____. **ASTM C267-01**, Standard Test Methods for Chemical Resistance of Mortars, Grouts, and Monolithic Surfacing and Polymer Concretes, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11768**: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT. 2011.

_____. **NBR 13276**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação do índice de consistência. Rio de Janeiro: ABNT. 2016.

_____. **NBR 13278**: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos - Determinação da densidade de massa e do teor de ar incorporado. Rio de Janeiro: ABNT. 2005.

_____. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro: ABNT. 1997.

_____. **NBR 9778**: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica. Rio de Janeiro: ABNT. 2005.

_____. **NBR NM 248**: Agregados - Determinação da composição granulométrica. Rio de Janeiro: ABNT. 2011.

_____. **NBR NM 30**: Agregado miúdo - Determinação da absorção de água. NBR NM 30. Rio de Janeiro: ABNT. 2001.

_____. **NBR NM 45**: Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios. Rio de Janeiro: ABNT. 2006.

_____. **NBR NM 52**: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro: ABNT. 2009.

_____. **NBR 15895**: Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado. Rio de Janeiro: ABNT. 2010.

AGGARWAL, Paratibha; SINGH, Rahul Pratap; AGGARWAL, Yogesh. Use of nano-silica in cement based materials - A review. **Cogent Engineering**, v. 2, n. 1, p. 1078018, 2015.

ALDEA, C.M.; YOUNG, F.; WANG, K.; SHAH, S.P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.465-472, 2000.

ALONSO, C.; FERNÁNDEZ, Lorenzo. Dehydration and rehydration processes of cement paste exposed to high temperature environments. **Journal of materials science**, v. 39, n. 9, p. 3015-3024, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - **ASTM**, C. 1585-04. Standard test method for measurement of rate of absorption of water by hydraulic-cement concretes. ASTM International, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1202-17a**, Standard Test Method for Electrical Indication of Concrete's Ability to Resist Chloride Ion Penetration, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017 **Durabilidade do Concreto**. São Paulo: Ibracon, 2005.

ANTONIASSI, J. L. **A difração de Raios-X com o método Rietveld aplicada a baixitas de porto trombetas**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da USP, São Paulo, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 05733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro: ABNT. 1991.

ATTARD, George S.; GLYDE, Joanna C.; GÖLTNER. Liquid-crystalline phases as templates for the synthesis of mesoporous silica. **Nature**, v. 378, n. 6555, p. 366, 1995.

BALBINO, Thiago Gabriel Ferreira. **Avaliação da durabilidade de argamassas e pastas de cimentos do tipo Portland preparados com um clínquer contendo resíduo de bauxita como matéria-prima**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, 2012.

BEAUDOIN, J. J.; FELDMAN, R. F.; TUMIDAJSLI, P. J. Pore structure of hardened Portland cement pastes and its influence on properties. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 5, p. 224-236, 1994.

BELINI, U. L.; TOMAZELLO FILHO, M.; CASTRO, V. D.; MUNIZ, G. D.; LASSO, P. R. O.; VAZ, C. M. P. Microtomografia de raios X (microCT) aplicada na caracterização anatômica da madeira de folhosa e de conífera. **Floresta e Ambiente**, v. 18, n. 1, p. 1-7, 2011.

BELKOWITZ, Jon; ARMENTROUT, Daniel. AN INVESTIGATION OF NANO SILICA (SiO₂) IN THE CEMENT HYDRATION PROCESS. National Ready Mixed Concrete Association. **Concrete Sustainability Conference**, 2010.

BELKOWITZ, Jonathan S. **An investigation of nano silica in the cement hydration process**. Tese (Doutorado) - University of Denver, 2009.

BERGNA, H. E.; ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and applications**, CRC Press, 2006.

BERRA, M.; CARASSITI, F.; MANGIALARDI, T.; PAOLINI, A. E.; SEBASTIANI, M. Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 35, n. 0, p. 666-675, 2012.

BHATTY, Javed I.; REID, Kenneth J. Use of thermal analysis in the hydration studies of a type 1 portland cement produced from mineral tailings. **Thermochimica acta**, v. 91, p. 95-105, 1985.

BIRICIK, Hasan; SARIER, Nihal. Comparative study of the characteristics of nano silica-, silica fume-and fly ash-incorporated cement mortars. **Materials Research**, v. 17, n. 3, p. 570-582, 2014.

BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., BÖRJESSON, L., PANAS, I. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. **Chemical Physics Letters**, v. 392, n. 1-3, p. 242-248, 2004.

BOUXSEIN, M. L., BOYD, S. K., CHRISTIANSEN, B. A., GULDBERG, R. E., JEPSEN, K. J., MÜLLER, R. Guidelines for assessment of bone microstructure in rodents using micro-computed tomography. **Journal of bone and mineral research**, v. 25, n. 7, p. 1468-1486, 2010.

BROWN, P.H.; SHY, D.; AND SKALNY, J. **Porosity/Permeability Relationships**. In: Skalny, J. and Mindess, Materials Science of Concrete II, The American Ceramic Society, Inc., pp.73-109, 1991.

CALLISTER, WILLIAM. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª ed. Salt Lake City: [s.n.], 1999. 624

CASTRO, A. L.; PANDOLFELLI, V. C. Conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil. **Revista Cerâmica**, São Paulo, v. 55, 2009.

CORDEIRO, G. C. **Utilização das cinzas ultrafinas do bagaço de cana de açúcar e da casca de arroz como aditivos minerais em concretos**. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2006.

CYR, MARTIN; LAWRENCE, PHILIPPE; RINGOT, ERICK. Efficiency of mineral admixtures in mortars: quantification of the physical and chemical effects of fine admixtures in relation with compressive strength. **Cement and concrete research**, v. 36, n. 2, p. 264-277, 2006.

DA NÓBREGA, Ana Cecília Vieira et al. Ataque ácido em compósitos portland/polímeros para poços de petróleo: mecanismos de ação. **4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás**, 2007.

DA SILVA, I. B. X-ray Computed Microtomography technique applied for cementitious materials: A review. **Micron**, v. 107, p. 1-8, 2018.

DANTAS, M. H. D. O. **Avaliação dos efeitos da nano sílica em pó e coloidal em pasta de cimento Portland**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Caruaru, 2013.

DATOO, Mahmood Husein. **Mechanics of fibrous composites**. Springer Science & Business Media, 2012.

DE SENSALÉ, Gemma Rodríguez. Effect of rice-husk ash on durability of cementitious materials. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 9, p. 718-725, 2010.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DIAMOND, S. Mercury porosimetry: An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.1517-1525, 2000.

DINTEN, C. A. M. **Contribuição da adição de sílicas nas propriedades do concreto**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, p. 133, 2000.

DUARTE, L. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Sistema de Energia Dispersiva (EDS) no Estudo de Gemas: exemplos brasileiros difração de raios X. **Pesquisas em Geociências**, v. 30, n. 2, p. 3-15, 2003.

DULLIEN, F. A. L. **Porous Media - Fluid transport and pore structure**. Academic Press, New York, 1979.

DURAN, A.; NAVARRO-BLASCO, I.; FERNÁNDEZ, J. M.; ALVAREZ, J. I. Long-term mechanical resistance and durability of air lime mortars with large additions of nanosilica. **Construction and Building Materials**, v. 58, p. 147-158, 2014.

DÚRAN, N. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. Artliber, 2006.

FORDHAM, C. J.; SMALLEY, I. J. A simple thermogravimetric study of hydrated cement. **Cement and concrete research**, v. 15, n. 1, p. 141-144, 1985.

GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K.; GROSO, A.; STAMPANONI, M.; MARGARITONDO, G. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 360-368, 2007.

GARG, Rishav; BANSAL, Manjeet; AGGARWAL, Yogesh. Strength, rapid chloride penetration and microstructure study of cement mortar incorporating micro and nano silica. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 11, p. 3697-3713, 2016.

GARG, Rishav; BANSAL, Manjeet; AGGARWAL, Yogesh. Strength, rapid chloride penetration and microstructure study of cement mortar incorporating micro and nano silica. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 11, p. 3697-3713, 2016.

GINEBRA, M. P.; DRIESSENS, F. C. M.; PLANELL, J. A. Effect of the particle size on the micro and nanostructural features of a calcium phosphate cement: a kinetic analysis. **Biomaterials**, v. 25, n. 17, p. 3453-3462, 2004.

GLEIZE, P. J. P. **Nanociência e Nanotecnologia dos Materiais Cimentícios**. 1º. ed. São Paulo: Ibracon, v. 2, 2007. 1659-1685 p.

GOLDSTEIN J.I.; NEWBURY D. E.; ECHIL P; Joy DC; Romig Jr AD; Lyman CE; Fiori C; Lifshin E. **Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis**. New York: Plenum Press; 1992.

GUIMARÃES, J. P. F. Sinergia entre a Nanosílica e a Sílica Ativa na produção de concreto. **Tecnosil**. São Paulo, p. 1 - 72. 2014.

HANIF, Asad et al. Properties improvement of fly ash cenosphere modified cement pastes using nano silica. **Cement and Concrete Composites**, v. 81, p. 35-48, 2017.

HENCHE, D. **Composto cimentício de alta resistência com adição de nanotubo de carbono**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, p. 223. 2013.

HOSSEINI, P.; HOSSEINPOURPIA, R.; PAJUM, A.; KHODAVIRDI, M. M.; IZADI, H., VAEZI, A. Effect of nano-particles and aminosilane interaction on the performances of cement-based composites: An experimental study. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 113-124, 2014.

IBRAHIM, RAHEL KH; HAMID, ROSZILAH; TAHA, MOHD RAIHAN. Fire resistance of high-volume fly ash mortars with nanosilica addition. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 779-786, 2012.

ILER, Ralph K. **Chemistry of Silica--Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry**. Wiley-Interscience, 866 pag, 1979.

JITTABUT, P.; PINITSOONTORN, S.; THONGBAI, P.; AMORNKITBAMRUNG, V., Chindaprasirt, P. Effect of Nano-silica Addition on the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Cement Composites. **Chiang Mai Journal of Science**, v. 43, n. 5, p. 1159-1169, 2016.

JO, B. W. et al. Characteristics of cement mortar with nano- SiO₂ particles. **Cement and Concrete Composites**, v. 21, n. 6, p. 1351-1355, 2007.

Jo, B. W., Kim, C. H., Tae, G. H., Park, J. B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction and building materials**, v. 21, n. 6, p. 1351-1355, 2007.

JR MATTANA, A.; R. M. M. COSTA, M. **Avaliação da estrutura interna por microtomografia em pastas cimentícias**. IX Simpósio Brasileiro de Tecnologia de Argamassas, Minas Gerais, 2011.

KHOMICH, V. A.; EMRALIEVA, S. A.; TSYGULEVA, M. V. Nanosilica modifiers for cement mortars. **Procedia Engineering**, v. 152, p. 601-607, 2016.

KONG, D., SU, Y., DU, X., YANG, Y., WEI, S., SHAH, S. P. Influence of nano-silica agglomeration on fresh properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 557-562, 2013.

KONTOLEONTOS, F., TSAKIRIDIS, P. E., MARINOS, A., KALOIDAS, V., KATSIOTI, M. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 347-360, 2012.

LI, H.; XIAO, H. G.; YUAN, J.; OU, J. Microstructure of cement mortar with nanoparticles. **Composites Part B: Engineering**, v. 35, n. 2, p. 185-189, 2004.

Li, L. G., Zhu, J., Huang, Z. H., Kwan, A. K. H., Li, L. J. Combined effects of micro-silica and nano-silica on durability of mortar. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 337-347, 2017.

LIMA, I.; APPOLONI, C.; DE OLIVEIRA, L.; LOPES, R. T. Caracterização de materiais cerâmicos através da microtomografia computadorizada 3D. **Revista Brasileira de Arqueometria, Restauração e Conservação**, v. 1, n. 2, p. 22-27, 2007.

LIN, K. L.; CHANG, W. C.; LIN, D. F.; LUO, H. L.; TSAI, M. C. Effects of nano-SiO₂ and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar. **Journal of Environmental Management**, v. 88, n. 4, p. 708-714, 2008.

LTIFI, M.; GUEFRECH, A.; MOUNANGA, P.; KHELIDJ, A. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 900-905, 2011.

MALLMANN, P. F. **Concreto de pós reativos: Adição de nanosílica**. Monografia - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 2013.

MANZUR, Tanvir. **Nano-modified cement composites and its applicability as concrete repair material**. Phd thesis (University of Texas at Arlington, 2011).

MASHALY, Ahmed O.; SHALABY, Basel N.; RASHWAN, Mohammed A. Performance of mortar and concrete incorporating granite sludge as cement replacement. **Construction and Building Materials**, v. 169, p. 800-818, 2018.

MAURÍCIO, A.; PEREIRA, M.; FLORES-COLEN, I.; SILVA, L.; FONTES, A. Microtomografia computadorizada de raios x aplicada ao estudo de argamassas. **Congresso Português de Argamassa e Etics**. Portugal, 2012.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto, Estrutura, Propriedades e Materiais**. 1^o. ed. São Paulo: PINI, 2014.

MIRANDA, C. R. **Estudo da Resistência do Cimento ao Ataque de Soluções Ácidas**. Dissertação (Mestrado em Ciência em Química) - Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 1995.

MIRANDA, C. R. Study of cement resistance to the attack of acid solutions. In: **International Symposium on Oilfield Chemistry**. Society of Petroleum Engineers, 1997.

MORAVIA, W. G., OLIVEIRA, C. A. S., GUMIERI, A. G., VASCONCELOS, W. L. Caracterização microestrutural da argila expandida para aplicação como agregado

em concreto estrutural leve (Microstructural evaluation of expanded clay to be used as lightweight aggregate in structural concrete). **Cerâmica**, v. 52, n. 322, p. 193-199, 2006.

NASCIMENTO FILHO, V. **Técnicas analíticas nucleares de Fluorescência de raios X por dispersão de energia e por reflexão total**. Lab. de Instrumentação Nuclear – CENA, p. 63. 1999.

NAZARI, Ali; RIAHI, Shadi. The effects of SiO₂ nanoparticles on physical and mechanical properties of high strength compacting concrete. **Composites Part B: Engineering**, v. 42, n. 3, p. 570-578, 2011.

NELSON, James A.; YOUNG, J. F. Additions of colloidal silicas and silicates to Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 7, n. 3, p. 277-282, 1977.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Tecnologia do Concreto Propriedades do Concreto**. 2^o. ed. Porto Alegre: Bookman, 2013.

NILI, M.; EHSANI, A.; SHABANI, K. Influence of Nano-SiO₂ and Microsilica on concrete performance. International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies. **Anais - Special Technical Proceedings**, Ancona, 2010.

NOGUEIRA, G. S. F.; SCHWNATES-CEZARIO, N., SOUZA, I. C. CAVALEIRO, C. D.; PORTO, M. F.; TORALLES, B. M. Incorporação de nanossílica em compósitos cimentícios. **Revista Matéria**, v. 23, n.03, 2018.

NOGUEIRA, G. S. F.; SCHWNATES-CEZARIO, N.; SANDOVAL, G. B.; TORALLES, B. M. Incorporation of micro and nanoparticles of silica in cementitious composites. **IOSR Journal of Engineering (IOSRJEN)**, v. 6, p. 11-18, 2016.

NOGUEIRA, Geovana S. Ferreira. **A influência da incorporação de nano e micropartículas de sílica em compósitos cimentícios**. 2016. 108 páginas. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

NORDTEST METHOD NT BUILD, **Nord Test**. 443. Concrete, hardened: accelerated chloride penetration, v. 11, 1995.

PACHECO-TORGAL, F.; MIRALDO, S.; DING, Y.; LABRINCHA, J. A. Targeting HPC with the Help of Nanoparticles. **Construction and Building Materials**. v. 38, p. 365–370, 2013.

PEREIRA, A.; LEIDERMAN, R.; ALMEIDA, R.; BAGUEIRA, R. Experiências na engenharia da UFF com micro tomografia de raios-X. **Revista Interdisciplinar de Pesquisa em Engenharia-RIPE**, v. 2, n. 11, p. 18-33, 2017.

PEREIRA, G. R.; ROCHA, H. S.; CALZA, C.; ANJOS, M. J.; PEREZ, C. A.; LOPES, R. T. Imaging system for XRF microtomography at LNLS-Brazil. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 56, n. 3, p. 1426-1429, 2009.

PEREIRA, G. R.; ROCHA, H. S.; CALZA, C.; ANJOS, M. J.; PEREZ, C. A.; LOPES, R. T. Imaging system for XRF microtomography at LNLS-Brazil. **IEEE Transactions on Nuclear Science**, v. 56, n. 3, p. 1426-1429, 2009.

PINEDA, T.; HOTZA, D.; SOARES, C.; CASAS, A.; RAMIREZ, M.; CORTÉS, V. Biotransformação da cinza da casca de arroz em nanopartículas de sílica mediante *Fusarium oxysporum*. **Revista Matéria**, v. 17, n. 1, p. 946-954, 2012.

QIAO, S. Z.; LIU, J.; QING LU, G. Synthetic Chemistry of Nanomaterials. Pp. 479-506. Modern Inorganic Synthetic Chemistry. **Elsevier**, Amsterdam, 2011.

QING, Y.; ZENAN, Z.; DEYU, K.; RONGSHEN, C. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and building materials**, v. 21, n. 3, p. 539-545, 2007.

QUARCIONI, V. A.; CHOTOLI, F. F.; COELHO, A. C. V.; CINCOTTO, M. A. Indirect and direct Chapelle's methods for the determination of lime consumption in pozzolanic materials. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 1-7, 2015.

QUEIROZ JÚNIOR, M. I. **Avaliação da adição de Nanosílica e silicato de sódio em pastas de cimento para poços de petróleo com baixo gradiente de fratura**. Dissertação (Mestrado em Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 108, 2013.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology: principles, techniques and applications. **Elsevier**, 2000.

RAO, S.; A, P.; DE BRITO, J. Experimental study of the mechanical properties and durability of self-compacting mortars with nano materials (SiO₂ and TiO₂). **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 508-517, 2015.

RATO, Vasco Nunes da Ponte Moreira. **Influência da microestrutura morfológica no comportamento de argamassas**. Tese (Doutorado) - Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências e tecnologia, Lisboa, 2006.

RÊGO, J. H. S.; NEPOMUCENO, A. A.; FIGUEIREDO, E. P.; HASPARYK, N. P. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56-68, 2015.

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

RUPASINGHE, M.; SAN NICOLAS, R.; MENDIS, P.; SOFI, M.; NGO, T. Investigation of strength and hydration characteristics in nano-silica incorporated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 80, p. 17-30, 2017.

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

SATO, Neide Matiko Nakata. **Análise da porosidade e de propriedades de transporte de massa em concretos**. Tese (Doutorado) -Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.

SCHMITT, M. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SCHWANTES-CEZARIO, Nicole; NOGUEIRA, Geovana terrFerreira; TORALLES, Berenice Martins. Biocimentação de compósitos cimentícios mediante adição de esporos de *B. subtilis* AP91. **Revista de Engenharia Civil IMED**, v. 4, n. 2, p. 142-158, 2017.

SCIDA, K.; STEGE, P. W.; HABY, G.; MESSINA, G. A.; GARCÍA, C. D., Recent applications of carbon-based nanomaterials in analytical chemistry: Critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 691, p.6-17, 2011.

SCRIVENER, K. L. Nanotechnology and cementitious materials. In: **Nanotechnology in Construction 3**. Springer, Berlin, Heidelberg, p. 37-42, 2009.

SEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Effect of nanosilica and microsilica on microstructure and hardened properties of cement pastes and mortars. **Advances in applied ceramics**, v. 109, n. 2, p. 104-110, 2010. (A)

SEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L.; FERREIRA, V. M.; LABRINCHA, J. A. Mortars with nano-SiO₂ and micro-SiO₂ investigated by experimental design. **Construction and Building Materials**, v. 24, n. 8, p. 1432-1437, 2010. (B)

SEFF, L.; LABRINCHA, J. A.; FERREIRA, V. M., HOTZA, D.; REPETTE, W. L. Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 2487-2491, 2009.

SHIH, Jeng-Ywan; CHANG, Ta-Peng; HSIAO, Tien-Chin. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. **Materials Science and Engineering: A**, v. 424, n. 1-2, p. 266-274, 2006.

SILVA, D.A. **Efeitos dos polímeros HEC e EVA na microestrutura de pastas de cimento Portland**. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2001.

SINGH, L. P.; AGARWAL, S. K.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHARMA, U., AHALAWAT, S. Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. **Nanomaterials and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 44-51, 2011.

SINGH, L. P.; KARADE, S. R.; BHATTACHARYYA, S. K.; YOUSUF, M. M., AHALAWAT, S. Beneficial role of nanosilica in cement-based materials—A review. **Construction and Building Materials**, v. 47, p. 1069-1077, 2013.

SINGH, Lok P.; BHATTACHARYYA, Sriman K.; AHALAWAT, Saurabh. Preparation of size controlled silica nano particles and its functional role in cementitious system. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 10, n. 11, p. 345-352, 2012.

SOBOLEV, K., FLORES, I., HERMOSILLO, R., TORRES-MARTÍNEZ, L. M. Nanomaterials and nanotechnology for high-performance cement composites. **Proceedings of ACI session on nanotechnology of concrete: recent developments and future perspectives**, p. 91-118, 2006.

SOBOLEV, K.; FLORES, I.; TORRES-MARTINEZ, L. M.; VALDEZ, P. L.; ZARAZUA, E.; CUELLAR, E. L. Engineering of SiO₂ nanoparticles for optimal performance in nano cement-based materials. **Nanotechnology in construction**, Springer, Berlin, Heidelberg, p. 139-148., 2009.

SOBOLEV, K.; GUTIÉRREZ, M. F. How nanotechnology can change the concrete world: Part 2. **American Ceramic Society Bulletin**, Westerville, Ohio, EUA, vol. 84, n. 11, pp. 16-19. 2005.

SOUZA FILHO, Antonio G.; TERRONES, Mauricio. Properties and applications of doped carbon nanotubes. In: **BCN Nanotubes and Related Nanostructures**. Springer, New York, NY, p. 223-269, 2009

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

STOCK, Stuart R. **Microcomputed tomography: methodology and applications**. CRC press, 2008.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Ed. Thomas Telford, 1997.

TOBON, Jorge I.; PAYÁ, Jordi; RESTREPO, Oscar J. Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 92-97, 2015.

TOBÓN, Jorge Iván; BAENA, Oscar Jaime Restrepo; BERNABEU, Jorge Juan Payá. Adición de nanopartículas al cemento Portland. **Dyna**, v. 74, n. 152, p. 277-291, 2007.

TORABIAN ISFAHANI, F., REDAELLI, E., LOLLINI, F., LI, W., BERTOLINI, L. Effects of nanosilica on compressive strength and durability properties of concrete with different water to binder ratios. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2016, 2016.

USSR STATE COMMITTEE FOR STANDARDS - **GOST 12730.5-84**. Concrete: Standard method for the determination of permeability for water. Russian, 1984.

WEBB, P. A. **An introduction to the physical characterisation of materials by mercury intrusion porosimetry with emphasis on reduction and presentation of experimental data**. Georgia: Micromeritics Instrument Corp, 2001.

YU, R; SPIESZ, P; BROWERS, H. (2014). Effect of nano-silica on the hydration and microstructure development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with low binder amount. **Construction and Building Materials**, v. 65, p. 140-150, 2014.

ZAHEDI, Mahboubeh; RAMEZANIANPOUR, Ali Akbar; RAMEZANIANPOUR, Amir Mohammad. Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration. **Construction and Building Materials**, v. 78, p. 354-361, 2015.

ZARBIN, Aldo JG. Química de (nano) materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZHAO, L.; GUO, X.; LIU, Y.; GE, C.; GUO, L.; SHU, X.; LIU, J. Synergistic effects of silica nanoparticles/polycarboxylate superplasticizer modified graphene oxide on mechanical behavior and hydration process of cement composites. **RSC Advances**, v. 7, n. 27, p. 16688-16702, 2017.

ANEXOS

ANEXO A – Relatório do ensaio de Chapelle Modificado contido no Estudo A.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Apucarana
Diretoria de Relações Empresariais e Comunitarias
Núcleo de Inovação Industrial



Procedimento nº 10 /2019

Apucarana, 8 de fevereiro de 2019.

Prezado Senhor (a),

Segue o resultado da análise de acordo com a norma ABNT NBR 15895:2010.

Amostras	Resultado (mg de Ca(OH) ₂ /g)
Pó de bosalto	0,0
Nano Silica B	1971,5 ± 36,3
Nano sílica A	1809,5 ± 14,6
Escória	0,0

Desde já agradecemos pela preferencia e nos colocamos à disposição.

Atenciosamente,

Núcleo de Inovação Industrial
UTFPR – Câmpus Apucarana

ANEXO B – Análises estatística realizadas no RStudio® da resistência à compressão dos compósitos cimentícios do Estudo B.

1. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.

```
> bartlett.test(resist~trat)
      Bartlett test of homogeneity of variances

data:  resist by trat
Bartlett's K-squared = 1.2918, df = 4, p-value = 0.8628

> shapiro.test(mod$res)
      Shapiro-wilk normality test

data:  mod$res
w = 0.97827, p-value = 0.8986

> mod<-aov(resist~trat)
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
trat   4 254.569   63.642   18.77 6.887e-06 ***
Residuals 16  54.249    3.391
---
> LTukey(mod)
      TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level:  0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient:  2.769647 %

Independent variable: trat
Factors Means
CC_0,5P 70.8975 a
CC_R   69.924  a
CC_1,0P 64.775  b
CC_0,5D 63.9475 b
CC_1,0D 62.01   b
```

2. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.

```

> bartlett.test(resist~trat)

Bartlett test of homogeneity of variances

data: resist by trat
Bartlett's K-squared = 2.6681, df = 4, p-value = 0.6148

> shapiro.test(mod$res)

shapiro-wilk normality test

data: mod$res
W = 0.91996, p-value = 0.0989

> mod<-aov(resist~trat)
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value Pr(>F)
trat   4  86.858  21.7144   2.4816 0.08838 .
Residuals 15 131.255   8.7503

> LTukey(mod)

TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level: 0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient: 3.94879 %

Independent variable: trat
Factors Means
CC_R      78.6225 a
CC_0,5P   75.255  a
CC_1,0P   74.2575 a
CC_1,0D   74.11   a
CC_0,5D   72.3125 a

```

3. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.

```

> bartlett.test(resist~trat)

Bartlett test of homogeneity of variances

data: resist by trat
Bartlett's K-squared = 0.87879, df = 4, p-value = 0.9276

> shapiro.test(mod$res)

shapiro-wilk normality test

data: mod$res
W = 0.92525, p-value = 0.09772

> mod<-aov(resist~trat)
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
trat   4  634.70  158.676  12.323 6.932e-05 ***
Residuals 17 218.89   12.876

> LTukey(mod)

TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level: 0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient: 4.205859 %

Independent variable: trat
Factors Means
CC_0,5P  92.745  a
CC_R     89.195  a
CC_0,5D  86.92  ab
CC_1,0P  81.3075 bc
CC_1,0D  77.878  c

```

ANEXO C – Análises estatística realizadas no RStudio® da resistência à compressão dos compósitos cimentícios do Estudo C.

1. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 3 dias de idade.

```
> bartlett.test(resist~trat)

Bartlett test of homogeneity of variances

data: resist by trat
Bartlett's K-squared = 1.1658, df = 4, p-value = 0.8837

> shapiro.test(mod$res)

Shapiro-wilk normality test

data: mod$res
W = 0.95142, p-value = 0.313

> mod<-aov(resist~trat)
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
trat    4  213.303   53.326  23.159 6.817e-07 ***
Residuals 18  41.446    2.303
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

> LTukey(mod)

TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level: 0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient: 2.269208 %

Independent variable: trat
Factors Means
CC_0,5A 70.8975 a
CC_R    69.924  a
CC_0,5B 66.34  b
CC_1,0A 64.775  bc
CC_1,0B 62.8   c
```

2. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 7 dias de idade.

```
> bartlett.test(resist~trat)

Bartlett test of homogeneity of variances

data: resist by trat
Bartlett's K-squared = 3.7531, df = 4, p-value = 0.4404

> shapiro.test(mod$res)

Shapiro-wilk normality test

data: mod$res
W = 0.95026, p-value = 0.3196

> mod<-aov(resist~trat)
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
trat    4  189.5   47.376   8.6046 0.0005492 ***
Residuals 17  93.6    5.506
---
Signif. codes:  0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

> LTukey(mod)

TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level: 0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient: 3.173344 %

Independent variable: trat
Factors Means
CC_R    78.6225 a
CC_0,5A 75.255  ab
CC_1,0A 74.2575 abc
CC_0,5B 73.18  bc
CC_1,0B 69.66  c
```

3. Análise estatística dos resultados de resistência à compressão aos 28 dias de idade.

```
> bartlett.test(resist~trat)

      Bartlett test of homogeneity of variances

data:  resist by trat
Bartlett's K-squared = 4.191, df = 4, p-value = 0.3808
> shapiro.test(mod$res)

      Shapiro-Wilk normality test

data:  mod$res
W = 0.97904, p-value = 0.9109
> anova(mod)
Analysis of Variance Table

Response: resist
      Df Sum Sq Mean Sq F value    Pr(>F)
trat    4  829.87  207.468   24.701 1.122e-06 ***
Residuals 16  134.39    8.399
> LTukey(mod)

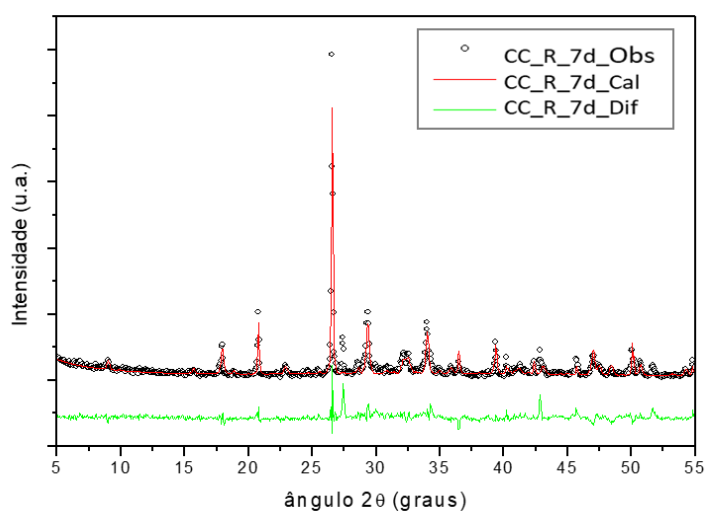
      TUKEY TEST TO COMPARE MEANS

Confidence level: 0.95
Dependent variable: resist
Variation Coefficient: 3.468691 %

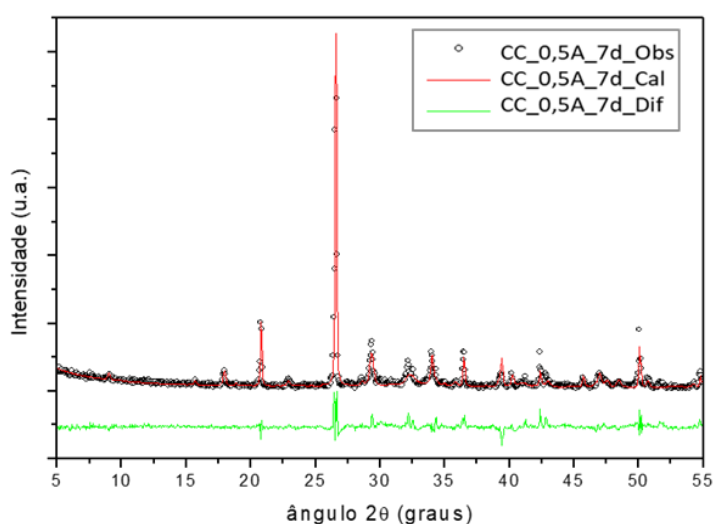
Independent variable: trat
Factors Means
CC_0,5A 92.745 a
CC_R    89.195 a
CC_1,0A 81.3075 b
CC_0,5B 80.9    b
CC_1,0B 75.6    b
```

ANEXO D – Difractogramas individuais dos compósitos cimentícios obtidos no ensaio de difração de raios-X, dos quais Obs = difratograma medido, Calc = difratograma calculado e Dif = diferença entre Obs e Calc.

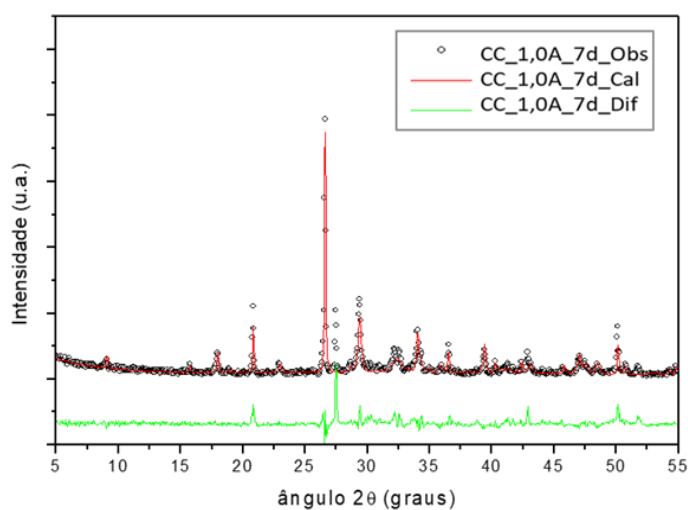
1. Difractograma de raios-X do compósito CC_R aos 7 dias de idade.



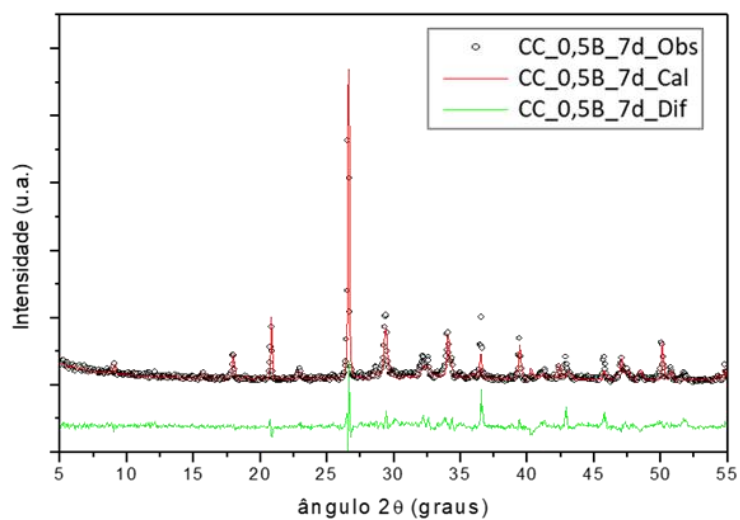
2. Difractograma de raios-X do compósito CC_0,5A aos 7 dias de idade.



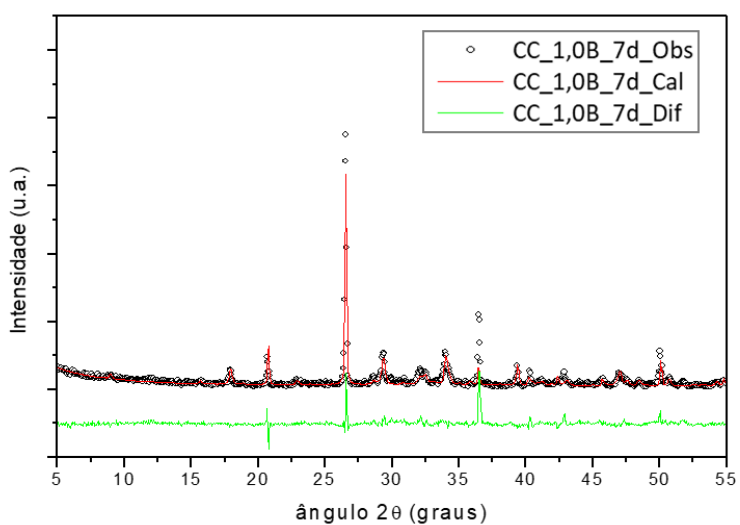
3. Difractograma de raios-X do compósito CC_1,0A aos 7 dias de idade.



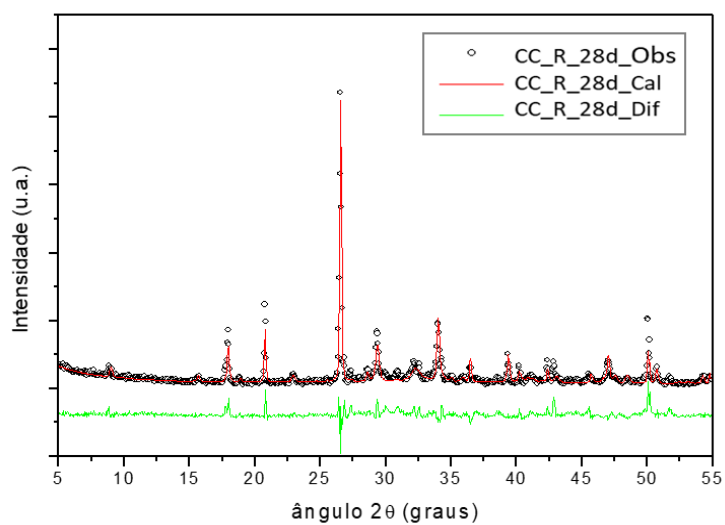
4. Difratoograma de raios-X do compósito CC_0,5B aos 7 dias de idade.



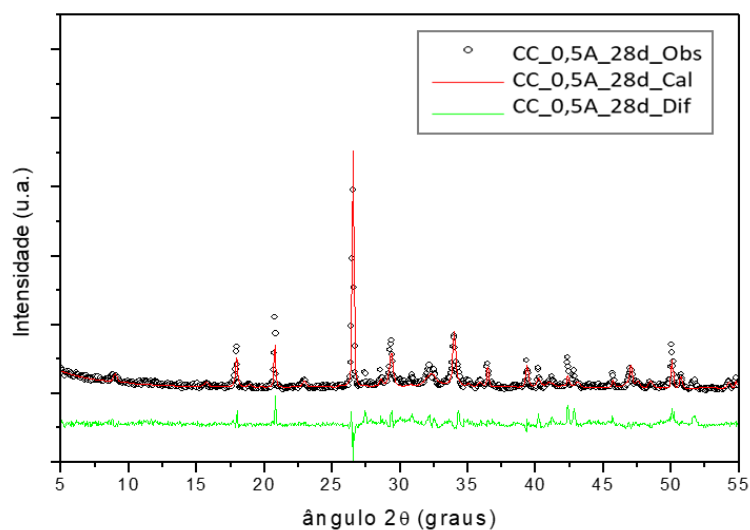
5. Difratoograma de raios-X do compósito CC_1,0B aos 7 dias de idade.



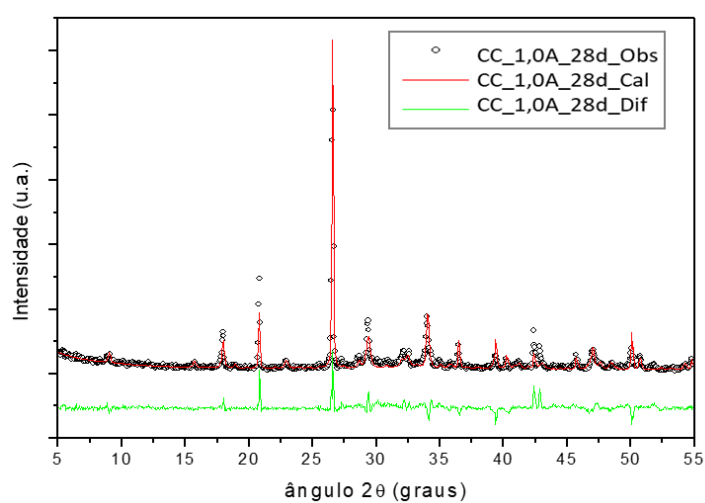
6. Difratoograma de raios-X do compósito CC_R aos 28 dias de idade.



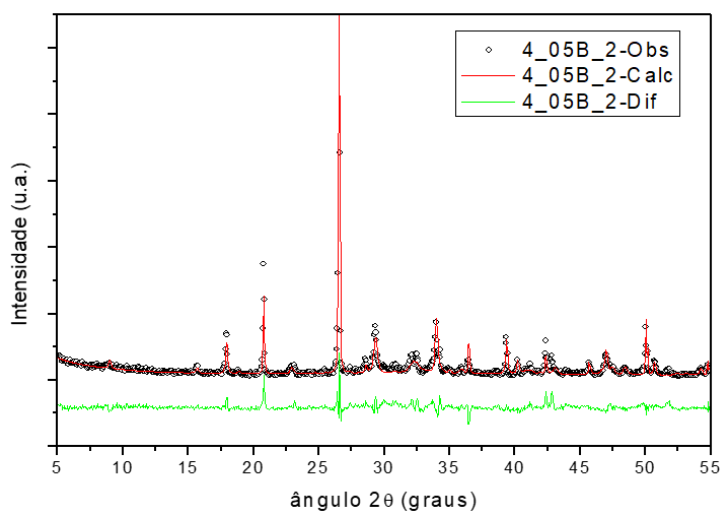
7. Difratoograma de raios-X do compósito CC_0,5A aos 28 dias de idade.



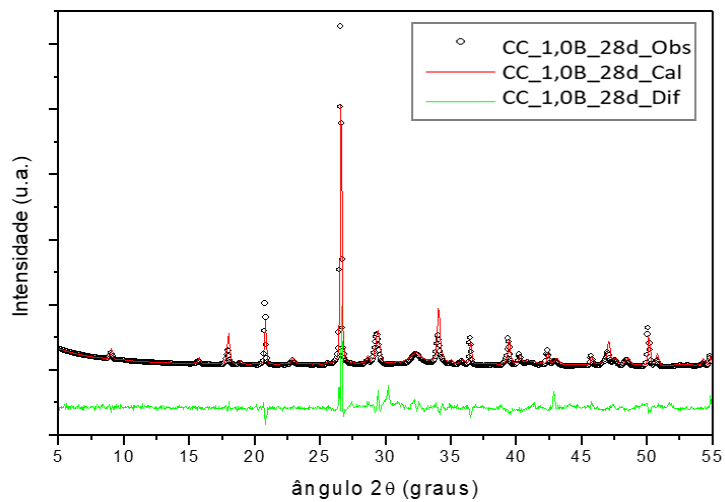
8. Difratoograma de raios-X do compósito CC_1,0A aos 28 dias de idade.



9. Difratoograma de raios-X do compósito CC_0,5B aos 28 dias de idade.

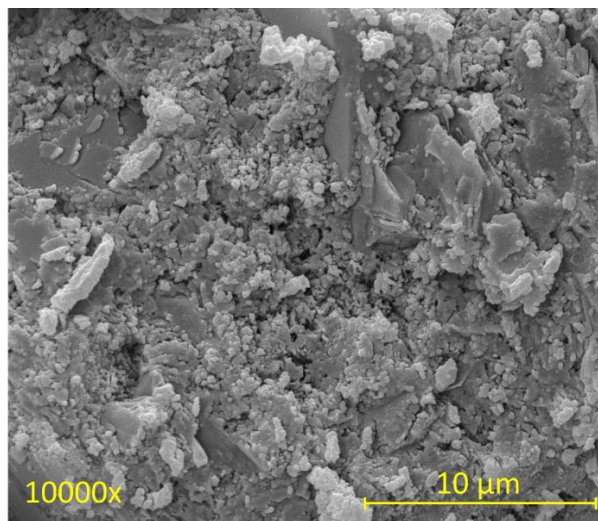


10. Difratoograma de raios-X do compósito CC_1,0B aos 28 dias de idade.

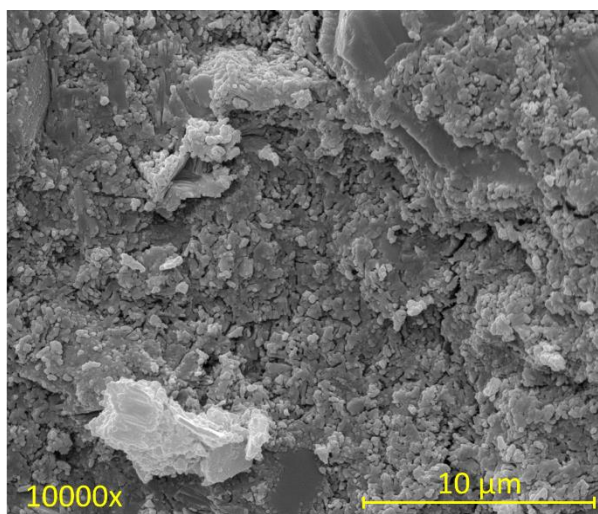


ANEXO E – Micrografias dos compósitos cimentícios do Estudo C com aumento de 10000x aos 7 e 28 dias.

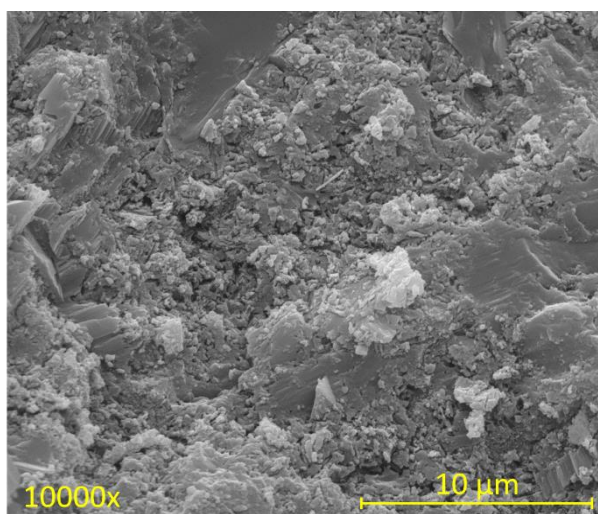
1. CC_R – 7 dias.



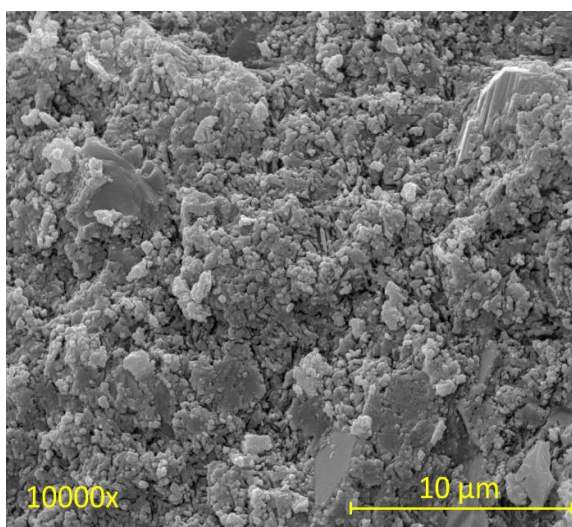
2. CC_0,5A – 7 dias.



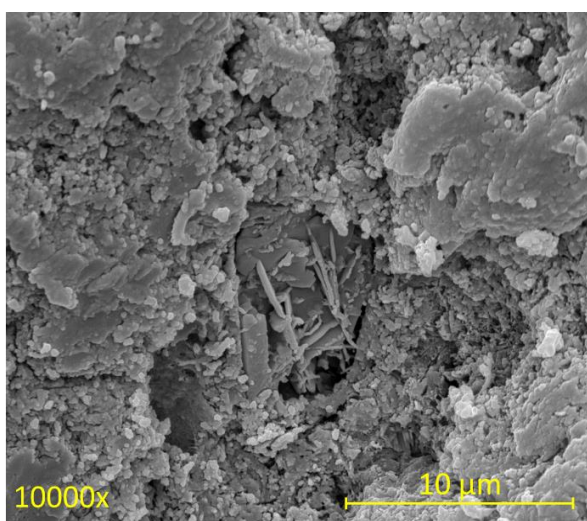
3. CC_1,0A – 7 dias.



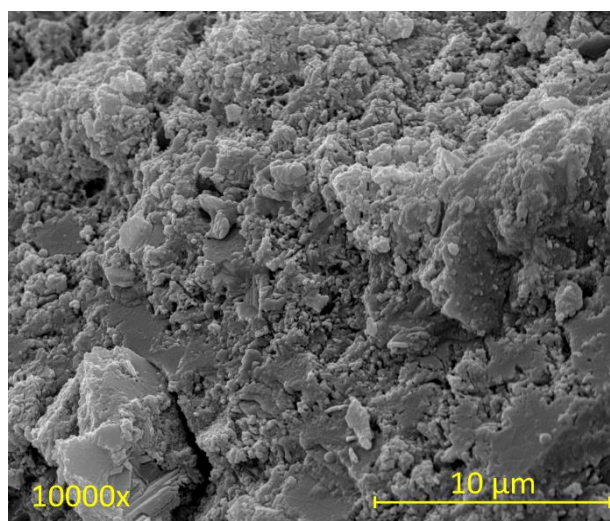
4. CC_0,5B – 7 dias.



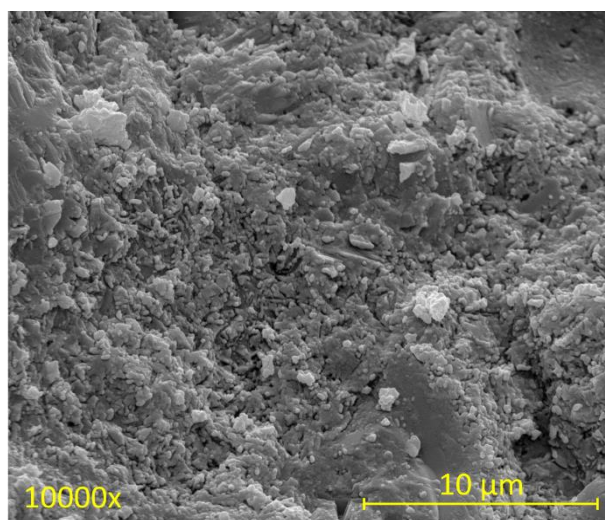
5. CC_1,0B – 7 dias.



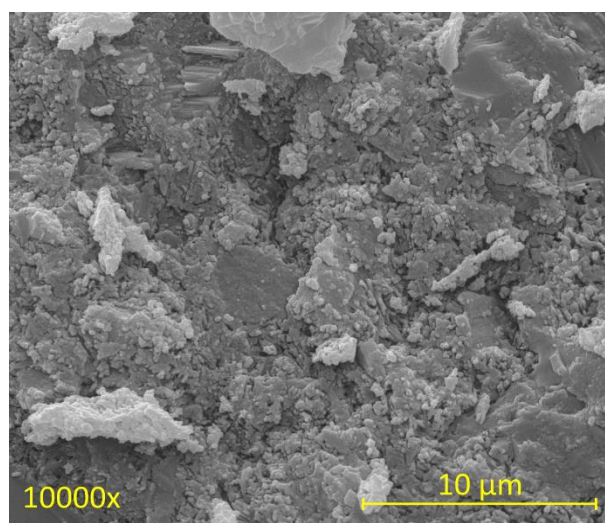
6. CC_R – 28 dias.



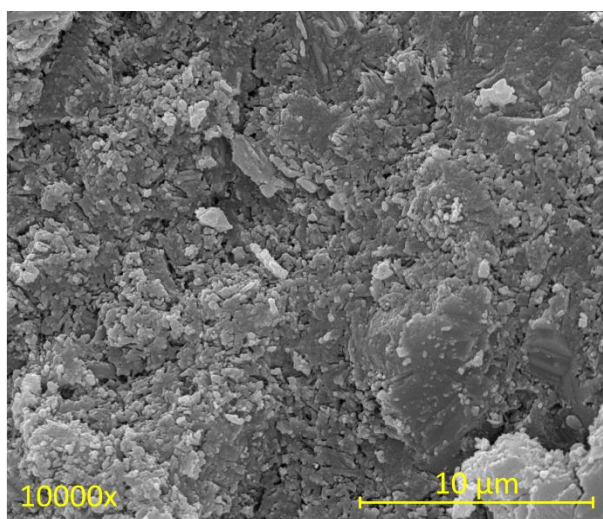
7. CC_0,5A – 28 dias.



8. CC_1,0A – 28 dias.



9. CC_0,5B – 28 dias.



10. CC_1,0B – 28 dias.

