



CENTRO UNIVERSITÁRIO DE BRASÍLIA – UnICEUB
PROGRAMA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

ANA LAURA ULHÔA GONÇALVES
WAGNER SERPA PORTO

ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOSSÍLICA COLOIDAL AOS MATERIAIS
CIMENTÍCIOS

BRASÍLIA

2019



ANA LAURA ULHÔA GONÇALVES

WAGNER SERPA PORTO

**ESTUDO DA APLICAÇÃO DE NANOSSÍLICA COLOIDAL AOS MATERIAIS
CIMENTÍCIOS**

Relatório final de pesquisa de Iniciação Científica
apresentado à Assessoria de Pós-Graduação e
Pesquisa.

Orientação: Dra. Elis Regina Lima Siqueira

BRASÍLIA

2019

Agradecimentos

Primeiramente, agradecemos à Deus por ter nos ajudado ao longo dessa jornada.

À nossa orientadora Elis Regina Lima Siqueira, que nos convidou e nos ajudou pacientemente no desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do laboratório do UniCEUB, Diandra, Francisco, Glauco, Regis e Ricardo.

Aos alunos, Gabriela, Joel e Millena.

Ao UniCEUB, pelo apoio e incentivo dado aos alunos participantes.

À Tecnosil, por ter fornecido o material utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Dentre as principais patologias relativas ao concreto está a corrosão dos vergalhões de aço, resultante da ação de agentes agressivos que tem entrada facilitada na superfície metálica pela porosidade do material, gerando o rompimento e enfraquecimento das armaduras. A adição de sílica em escalas nano e micro ao cimento podem elevar seu desempenho e agregar valor ao produto final do concreto, aumentando consideravelmente sua resistência mecânica e reduzindo sua porosidade. Utilizar esse elemento é uma das formas de se estimular a hidratação do cimento, gerando uma maior densificação da matriz da pasta cimentícia, aumentando a resistência e a durabilidade dos concretos, argamassas e pastas. Associado a densificação do material, está a redução da porosidade, o que contribui para a diminuição da corrosão dos vergalhões de aço e a formação de fissuras, o que também promove aumento da vida útil de toda estrutura, criando um material denso e possível de ser aplicado com mais segurança. O objetivo desse trabalho é avaliar as alterações do concreto sob ação das partículas de sílica ativa e nanossílica quando comparadas ao concreto sem adições, determinando resistência à compressão axial e diametral e índice de absorção de água. Todos os procedimentos realizados atenderam às normas NBR 7222:2011, NBR 7215:1997, NBR 9778:2005 e NBR 6118:2014 relativas ao concreto de alta resistência. Os resultados encontrados foram consideravelmente satisfatórios comparados ao grupo controle, sendo uma alternativa para produzir concretos com elevadas propriedades mecânicas, gerando segurança e durabilidade, além de contribuir positivamente no setor ecológico, visto que a sílica é um material proveniente de reaproveitamento de resíduos industriais.

Palavras-Chave: Concreto. Nanotecnologia. Resistência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Materiais empregados para a moldagem dos corpos de provas	12
Figura 2 - Corpos de prova após retifica de sua superfície	13
Figura 3 - Corpo de prova sendo ensaiado axialmente para determinação da resistência	13
Figura 4 - Corpo de prova sendo ensaiado diametralmente para determinação da resistência	14
Figura 5 - Corpo de prova sendo pesado na balança hidrostática	16
Figura 6 - Corpo de prova durante o processo de fervura	17
Figura 7 - Ensaio de compressão diametral	18
Figura 8 - Ensaio de compressão axial	18
Figura 9 – Corpo de provas rompido pelo ensaio de compressão diametral	22
Figura 10 – Corpo de provas rompido pelo ensaio de compressão axial	22
Figura 11 - Gráfico estatístico em relação a massa específica saturada e seca	23
Figura 12 - Gráfico estatístico em relação aos dados do índice de vazios e índice de absorção de água	23
Figura 13 - Gráfico estatístico em relação aos dados da resistência a compressão diametral do grupo controle e do grupo com adição de nanossílica entre 1 e 28 dias	24
Figura 14 - Gráfico estatístico em relação aos dados de compressão axial	24
Figura 15 - Resultados de DRX da amostra controle aos 28 dias	25
Figura 16 - Resultados de DRX do corpo de prova com sílica ativa aos 28 dias	25
Figura 17 - Resultados de DRX do corpo de prova com nanossílica, aos 28 dias	26
Figura 18 - Resultados de DRX do corpo de prova com nanossílica e sílica ativa, aos 28 dias.....	26

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resistência média a compressão diametral em função dos dias de cura (Nanossílica x Grupo Controle x Sílica Ativa)	19
Gráfico 2 - Resistência média a compressão axial em função dos dias de cura (Nanossílica x Grupo Controle x Sílica Ativa)	20
Gráfico 3 - Índice de absorção de água em função do tempo	21

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	9
2.1 Objetivo Geral	9
2.2 Objetivos Específicos	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS	11
4.1 Cimento Portland	11
4.2 Agregado miúdo	11
4.3 Água	11
4.4 Nanossílica	11
4.5 Sílica ativa	12
5. METODOLOGIA	12
5.1 Moldagem e cura dos corpos de provas	12
5.2 Resistência a compressão axial	13
5.3 Resistência a compressão diametral	14
5.4 Índice de absorção de água	15
5.5 Índice de vazios	16
5.6 Massa específica	17
5.7 Análise estatística	17
5.8 Difratomia de Raios X	18
6. ANÁLISES E DISCUSSÕES	18
6.1 Resistência à compressão axial e diametral	18
6.2 Índice de absorção de água e índice de vazios	21
6.3 Massa específica	23
6.4 Comparações gerais	23
6.5 Difratomia de Raios X	25
7. CONCLUSÃO	27
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

1. INTRODUÇÃO

As argamassas e concretos produzidos atualmente são uma mistura de água, cimento, agregados e aditivos, que são capazes de alterar significativamente as características dos produtos finais. Por isso, o desempenho de um elemento cimentício depende diretamente da seleção criteriosa dos componentes envolvidos na sua confecção e de suas proporções. Levando em consideração a elevada incidência de patologias associadas a porosidade do concreto objetiva-se o uso de aditivos que gerem melhorias nas condições do material. A adição de nanossílica, por exemplo, agrega valor ao produto final do concreto, podendo aumentar a resistência mecânica uma vez que reduz a porosidade e produz silicato de cálcio hidratado.

Dentre as patologias ocasionadas em estruturas de concreto armado, a corrosão do aço é responsável por cerca de 62%. Essa corrosão é causada, pois o concreto é um material poroso e elementos corrosivos como água, íons cloreto, oxigênio, entre outros, conseguem se infiltrar, atingindo as barras de aço e ocasionando a corrosão. Os produtos resultantes da corrosão fazem que haja um aumento de volume na superfície da barra aço, onde o concreto que está em volta da barra é submetido a uma força de tração sofrendo fissuras, afetando a estabilidade estrutural do componente. Esta condição apresentada pode ser bastante perigosa, podendo ocasionar acidentes graves.

Dentre os problemas referentes às estruturas no Brasil, destacam-se o desmoronamento do Palace II no Rio de Janeiro, da arquibancada do Estádio Fonte Nova em Salvador, da ponte do Rio Jacuí no Rio Grande do Sul, do prédio Real Classic em Belém, dentre vários outros que, como esses, resultaram em vítimas fatais.

Um exemplo relevante de acidente causado por patologia ocasionada devida a oxidação das barras de aço do concreto armado foi queda do viaduto da galeria dos estados em Brasília, onde ocorreu a infiltração crônica de água no concreto aliado a falta de manutenção, esses dois fatores combinados acarretaram na queda do viaduto.

A nanossílica adicionada ao concreto pode evitar a situação descrita acima, devido ao fato de que o ganho de resistência mecânica vem da necessidade de se evitar patologias além de diminuir os custos da manutenção obtendo um concreto de alto desempenho. Logo, a nanossílica adicionada ao concreto é capaz de reduzir a porosidade, aumentar a densidade e facilitar a hidratação, e conseqüentemente melhorando a resistência mecânica.

Li e colaboradores (2004) constataram, em seu estudo referente as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais, que a resistência à compressão dessas argamassas aumentou significativamente com a incorporação de nanopartículas. Sendo que, as resistências aumentaram proporcionalmente à quantidade de nanopartículas adicionadas.

O aumento da resistência pode ser explicado por três motivos principais:

- Quando as nanopartículas são uniformemente dispersas na pasta de cimento, elas agem como um núcleo de ligação forte ao cimento hidratado, o que é favorável para a resistência mecânica;

- As nanopartículas presentes entre os produtos hidratados irão impedir o crescimento de cristais, tais como o Ca(OH)_2 (hidróxido de cálcio), o que favorece a resistência mecânica;
- As nanopartículas preencherão os poros da pasta de cimento, tornando-a mais densa e aumentando, assim, a resistência.

Utilizar as nanopartículas de SiO_2 é uma das formas de se estimular a hidratação do cimento, devido à capacidade do elemento de fornecer grandes superfícies reativas, que podem atuar como pontos de nucleação e assim estimular as reações de hidratação. As nanopartículas de SiO_2 também têm um grande potencial para reagir com o hidróxido de cálcio das pastas de cimento para formar C-S-H adicional por meio da reação pozolânica.

As variações nas propriedades do cimento ocorrem pois, quando as nanopartículas de sílica são dispersas uniformemente, elas agem como um forte núcleo de ligação com o cimento hidratado, impedindo o crescimento de cristais (como o CaOH^2 ou hidróxido de cálcio) aumentando então sua resistência mecânica. Isso ocorre devido à capacidade das nanopartículas de preencherem os poros da pasta de cimento, tornando-a mais densa.

Partículas de nanossílica ou nano- SiO_2 , podem ocupar os pequenos espaços existentes entre as partículas de gel do C-S-H, atuando como um microfíler das partículas de cimento. Além disso, através das reações pozolânicas com o hidróxido de cálcio, principalmente, ocorre maior formação de C-S-H e, como resultado, uma maior densificação da matriz da pasta de cimento, o que aumenta a resistência e a durabilidade dos concretos, argamassas e pastas.

Associado a densificação do material, está a redução da porosidade, o que contribui para a diminuição da corrosão dos vergalhões de aço e a formação de fissuras, o que também promove aumento da vida útil de toda estrutura, criando um material denso e possível de ser aplicado com mais segurança.

No presente projeto, serão analisadas as alterações mecânicas e físicas do concreto sob ação das partículas de nanossílica quando comparado ao concreto sem adições. Para isso, o procedimento será dividido em fases, primeiramente será feito a produção da argamassa e determinação do índice de desempenho com cimento Portland, posteriormente será feita a avaliação da microestrutura das pastas de cimento hidratadas. Todo o processo, desde a confecção da argamassa até seu produto final, foi baseado e orientado pelas normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). No caso do projeto, as principais normas adotadas serão: NBR 7222:2011, NBR 7215:1997, NBR 9778:2005 e NBR 6118:2014 relativas ao concreto de alta resistência.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Estudar os efeitos nas propriedades físicas e mecânicas da adição de nanossílica e sílica ativa em substituição parcial ao cimento para a confecção de argamassa para produção final de concreto de alta resistência.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar a resistência mecânica a tração e compressão da argamassa com adição de nanossílica conforme as normas NBR NM 67, NBR 9833, NBR NM 9, NBR 10342 e NBR 5752 da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas);
- Avaliar a hidratação das pastas através da identificação de hidróxido de cálcio por DRX;
- Caracterizar a porosidade e avaliar a distribuição do tamanho dos poros nas pastas, pois a estrutura porosa exerce influência sobre a permeabilidade e resistência mecânica do concreto.
- Verificar a influência da adição de nanossílica ao produtos de hidratação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Wagner et al., (1994) constatou em seu estudo que a incorporação de 1,5% de nanossílica a pasta de cimento causou uma redução de permeabilidade do mesmo, onde que Sobolev, (2005) em seu estudo constatou através de ensaios de absorção de água e microscopia, que a adição de material silicoso ao concreto baixou a porosidade o suficiente para aumentar a sua durabilidade e vida útil.

Tao ji, (2005) comprovou através do ensaio de permeabilidade que o concreto com adição de nanossílica possui menor permeabilidade a água doce do que o concreto normal. Cardenas et al. (2006) constatou em seu estudo que as nanopartículas reduzem a permeabilidade da pasta de cimento endurecido, através reações químicas.

Em seu estudo Cervellati et al. (2006) utilizou a nanossílica com o tamanho de 20 nm e nanoalumina de tamanho 2nm para produzir partículas dispersas em fluidos com o objetivo de criar nanopartículas coloidais e observou que o tratamento de cinco minutos com cinco volts de potência aplicada durante um período de quinze segundos é suficiente para conduzir nanopartículas no sistema de poros do concreto, onde que os coeficientes de permeabilidade para cada pasta foram reduzidos em até três ordens de magnitude para melhorar as propriedades endurecidas do concreto.

G. Quercia, H. Brouwers (2010) constataram em seu estudo referente a adição de nanossílica a misturas de concreto que a adição de nanossílica ao concreto diminui os poros e reduzem a permeabilidade do concreto endurecido, tais conclusões foram obtidas através de testes de porosimetria por intrusão de mercúrio e análises estruturais do concreto por diferentes técnicas microscopia eletrônica, onde foi revelada que a estrutura do concreto com microsílica em comparação ao concreto comum e mais uniforme e compacta possibilitando uma relação matriz agregado bem mais intensa.

Land e Stephan (2015) descrevem a influência de nanopartículas sobre a hidratação do cimento com nanossílica em comparação com a hidratação do cimento puro. Uma das formas de se estimular a hidratação do cimento é a utilização de nanopartículas de SiO_2 . Elas fornecem grandes superfícies reativas, que podem atuar como pontos de nucleação e assim estimular as reações de hidratação. As nanopartículas de SiO_2 também têm um grande potencial para reagir com o hidróxido de cálcio das pastas de cimento para formar C-S-H adicional por meio da reação pozolânica.

Singh et al. (2015) descrevem a aplicação de nanossílica em sistemas cimentícios no sentido de melhorar a resistência mecânica, principalmente em idades iniciais. A aceleração ocorre durante a hidratação do C3S, devido à formação de pontos de nucleação.

Singh et al. (2015) analisaram a hidratação do C3S puro e com incorporação de nanossílica. Os autores observaram, por meio da microscopia eletrônica de varredura com microanálise de raio X, que no estágio inicial da hidratação do C3S a relação Ca / Si do C-S-H é muito alta e vai diminuindo ao longo da hidratação. Com a incorporação de nanossílica o C-S-H formado tem baixa relação Ca / Si.

Khaloo et al. (2016), ao estudarem concretos de alta resistência com dois tipos de nanossílica, com valores diferentes de superfície específica, observaram por meio da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio a diminuição da porosidade total e do diâmetro médio de poros nas amostras com nanossílica em relação à amostra referência.

4. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS

4.1 Cimento Portland

Segundo a NBR 11578:1991, o cimento é um aglomerante hidráulico que tem singularidade de alcançar altas resistências em idades baixas e altas, fator destacado pelo maior grau de finura dos grãos. Sua maior resistência inicial se dá devido ao aumento na quantidade de sulfato de cálcio na produção do clínquer, o que ocasiona maior reatividade no produto final. O material optado também possui baixa relação água/cimento, menor tempo de pega e boa convergência com aditivos. O cimento utilizado no presente estudo foi o CP II F40 (cimento Portland composto com fíler da marca Tocantins).

4.2 Agregado Miúdo

Os agregados miúdos para concreto de alta resistência foram cautelosamente selecionados. Para que haja menor demanda de água, os mesmos devem ser arredondados, com baixa quantidade de argila e silte, granulometria uniforme, favorecendo a trabalhabilidade do concreto. Tais agregados devem possuir módulo de finura entre 2,7 e 3,0. Além da areia normal de solo brasileiro, adota-se a areia de origem quartzosa, padrão para todos os laboratórios nacionais que executam ensaios de cimento Portland, fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT).

4.3 Água

Segundo a NBR 6118:2014, a água para concretos de alta resistência, embora em menor quantidade, deve aderir as mesmas condições aceitáveis para concreto convencional, logo, sendo potável e proveniente das companhias públicas de abastecimento. Nessa perspectiva,

a água de amassamento utilizada na pesquisa foi da Companhia de Saneamento Ambiental do Distrito Federal – CAESB.

4.4 Nanossílica

A nanossílica é um material que pode apresentar o tamanho de suas partículas menores do que 100nm, sendo caracterizada como partículas de dióxido de silício, extraída na indústria através do procedimento de troca iônica.

A adição de nanossílica em materiais cimentícios é vista com bastante interesse pela tecnologia de produção de CADs (concretos de alta resistência) e CUADs (concretos de ultra alto desempenho), justificado pelos estudos que apontam bons resultados relativos à densidade e melhoria das propriedades mecânicas e físicas do concreto. As nanopartículas possuem uma grande área de superfície em relação ao seu volume, com 4nm de diâmetro e mais de 50% de seus átomos na superfície, sendo assim um material pozolânico muito reativo.

O comportamento da nanossílica é influenciado por reações químicas na interface de interação com as partículas de cimento, formando facilmente aglomerados, demandando mais água para sua hidratação, modificando significativamente seu comportamento, não apenas nas condições frescas, mas também na condição endurecida.

A nanossílica utilizada no presente projeto foi doada pela empresa Tecnosil, com diâmetro médio de 10nm, apresentando alta superfície específica, já emulsionado em aditivo plastificante, facilitando a utilização do fator água/cimento menor que 0,5 para o traço dos corpos de prova.

4.5 Sílica Ativa

A sílica ativa é um pó pulverizado muito fino, adquirido através da fabricação do ferro silício ou silício metálico, oriundo da metalurgia. O material apresenta mais estabilidade e durabilidade comparado ao concreto tradicional, devido às suas características pozolânicas. A sílica possui dimensões na escala micro, partículas esféricas e é portadora de um diâmetro médio menor que 1 μ m, interferindo positivamente no concreto alterando suas propriedades (físicas e químicas) no estado fresco e endurecido.

Com teores mínimos de 85% de sílica amorfa em sua composição, o concreto potencializa suas resistências finais por produzir C-S-H e apresenta melhorias nas propriedades mecânicas da mistura, reduzindo a permeabilidade e aumentando a proteção contra corrosão devido ao seu efeito fíler.

As partículas de sílica ativa (microsílica), que também foram doadas pela empresa Tecnosil, possuem um diâmetro médio menor do que 1 μ m e área superficial específica entre 15 e 25 m²/kg, apresentando altíssima superfície específica e uma massa específica aparentemente baixa.

5. METODOLOGIA

Para se atingir os objetivos da presente pesquisa, foram realizados ensaios laboratoriais de resistência a compressão axial e diametral, ensaios de índice de absorção de água, índice de vazios e de massa específica, onde que todos esses ensaios citados são normatizados pela ABNT. Outros ensaios também foram realizados para se atingir os objetivos, do qual tais ensaios se tratavam de análise estatística, microscopia e difração de raios x.

5.1 Moldagem e Cura dos Corpos de Provas

A metodologia para a moldagem e cura dos corpos de provas foi a mesma para todos os ensaios, onde as técnicas, procedimentos e equipamentos utilizados, foram os prescritos pela norma NBR 7215:1997 (Cimento Portland – Determinação da resistência a compressão de corpos de prova cilíndricos). Para o grupo controle, o traço utilizado foi especificado pela mesma norma. Para os demais corpos de provas foram utilizados um traço específico obedecendo o fator água/cimento menor que 0,5, onde a moldagem, tempo de cura e a forma de execução descritos pela a norma NBR 7215:1997, foram criteriosamente obedecidos.

Tabela 1: Materiais empregados nos corpos de provas com adição de nanossílica e sílica ativa.

Dosagem Para a Confeção de 6 Corpos de Provas 5x10cm						
Cimento (g)	Areia Fina IPT (g)	Areia Média 1 IPT (g)	Areia Média 2 IPT (g)	Areia Grossa IPT (g)	Água (g)	Nanossílica (g)
530,4	468	468	468	468	206,4	187,2
Cimento (g)	Areia Fina IPT (g)	Areia Média 1 IPT (g)	Areia Média 2 IPT (g)	Areia Grossa IPT (g)	Água (g)	Sílica Ativa (g)
561,6	468	468	468	468	269,56	62,4

Fonte: Orientadora. Dra. Elis Regina Lima Siqueira.

Figura 1: Materiais empregados para a moldagem dos corpos de provas.



Fonte: Wagner Serpa Porto

5.2 Resistência a compressão axial

Para os ensaios de compressão axial foram utilizados os procedimentos prescritos pela norma técnica NBR 7215:1997 (Cimento Portland – Determinação da resistência a compressão de corpos de prova cilíndricos), onde foram moldados o total de trinta e seis corpos de provas, sendo doze sem adição (grupo controle), doze com adição de nanossílica, doze com adição de sílica ativa.

Os ensaios foram realizados nas idades de cura de vinte e quatro horas, três dias, sete dias e vinte oito dias. Para a execução dos ensaios optou-se por fazer a retífica da superfície dos corpos de prova, como pode ser visto na Figura 2 que se encontra abaixo.

Figura 2: Corpos de prova após retifica de sua superfície.



Fonte: Wagner Serpa Porto

O procedimento de ensaio consiste em colocar o corpo de prova diretamente entre os pratos da prensa, de maneira que fique exatamente centrado no eixo de carregamento como mostrado na Figura 3, que se encontra abaixo.

Figura 3: Corpo de prova sendo ensaiado axialmente para determinação da resistência.



Fonte: Wagner Serpa Porto

A velocidade de carregamento do ensaio dever ser de aproximadamente $0,25 \pm 0,05$ MPa/s e a resistência de cada corpo de prova ensaiado é calculada, dividindo a carga de ruptura pela área da seção, obtendo se um valor em megapascal (MPa).

5.3 Resistência a compressão diametral

Para os ensaios de resistência a compressão diametral foram utilizados os procedimentos prescritos pela a norma NBR 7222:2011 (Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos), onde a quantidade de corpos de provas ensaiados é mesma do item 3.2, sendo as mesmas adições e quantidades de corpos de provas ensaiados em cada idade de cura, só havendo divergência na direção em que a carga é aplicada, como mostrado na Figura 4, que se encontra abaixo.

Figura 4: Corpo de prova sendo ensaiado diametralmente para determinação da resistência.



Fonte: Wagner Serpa Porto

Para a realização deste ensaio não foi necessário realizar a retífica dos corpos de provas, devido ao sentido de aplicação da carga. No geral, é semelhante ao ensaio do item 4.2, diferindo na posição do corpo de prova, que se encontra na posição horizontal entre os pratos da prensa. São adicionadas duas tiras de chapa dura ou de fibra de madeira, uma na parte inferior que está em contato com o prato inferior da prensa, e uma tira na parte superior que está em contato com o prato superior da prensa, essas tiras servem para distribuir a carga uniformemente ao longo do comprimento do corpo de prova, não ocasionando pontos geradores de tensões. O valor da resistência a compressão obtida com a realização deste ensaio é calculado através da seguinte relação abaixo:

$$\frac{2 \cdot F}{d \cdot L}$$

Onde:

F = Carga máxima obtida no ensaio.;

d = Diâmetro do corpo de provas.

L = Altura do corpo de provas.

Fonte: NBR 7222:2011 (Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos).

5.4 Índice de absorção de água

Para os ensaios de determinação do índice de absorção de água, a metodologia utilizada foi a prescrita pela norma NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica), onde foram moldados ao total trinta e seis corpos de provas nas idades de cura de vinte e quatro horas, três dias, sete dias e vinte oito dias. Para cada idade de cura da qual foi realizada o ensaio foram utilizados três corpos de prova sem adição (grupo controle), três com adição de nanossílica e três com adição de sílica ativa.

O procedimento realizado foi o mesmo para todos os corpos de prova, obtendo o índice de absorção de água a partir da imersão, realizando primeiramente a pesagem do corpo de prova seco ao ar e após, se faz a secagem em estufa a temperatura controlada de 105°C durante um período de setenta e duas horas, pesando os mesmos nos intervalos de 24hrs, 48hrs e 72hrs. Após a pesagem, faz-se a imersão dos corpos em água à temperatura controlada de 23°C, durante um período de setenta e duas horas, onde a amostra é pesada nos intervalos de 24hrs, 48hrs e 72hrs. Por fim, obtém se o índice de absorção de água através da seguinte equação abaixo.

$$\frac{M(\text{saturada}) - M(\text{seca})}{M(\text{seca})} \times 100$$

Onde:

M (saturada) = Massa do corpo de prova saturado após imersão.

M (seca) = Massa do corpo de prova seco após período na estufa.

Fonte: Equação obtida na norma NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica), página 3.

5.5 Índice de vazios

Para os ensaios de determinação do índice de vazios, a metodologia utilizada foi a prescrita pela norma técnica NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica), onde os corpos de prova utilizados possuem as mesmas especificações dos corpos de prova do item 4.4.

O procedimento inicial que corresponde a preparação dos corpos prova para a execução do ensaio é a mesma do item 4.4, incluindo a pesagem dos corpos prova saturados em balança hidrostática, como mostrado na Figura 5, apresentada abaixo.

Figura 5: Corpo de prova sendo pesado na balança hidrostática.



Fonte: Wagner Serpa Porto

O índice de vazios é obtido através da relação abaixo, entre os volumes de poros permeáveis e o volume total, sendo calculado pela seguinte expressão:

$$\frac{M(\text{saturada}) - M(\text{seca})}{M(\text{seca}) - M(\text{imersa})} \times 100$$

Onde:

M (saturada) = Massa do corpo de prova saturado após imersão.

M (seca) = Massa do corpo de prova seco após período na estufa.

M (imersa) = Massa do corpo de prova saturado imerso em água.

Fonte: Equação obtida na norma NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica).

5.6 Massa específica

Para o ensaio de determinação da massa específica, a metodologia utilizada foi a prescrita pela norma técnica NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica), onde que foram moldados doze corpos de prova, sendo três sem adição (grupo controle), três com adição de nanossílica, três com adição de sílica ativa.

A idade de cura dos corpos de prova foi de vinte oito dias de idade, onde o procedimento de secagem foi o mesmo dos itens 4.4 e 4.5. O procedimento de imersão em água a temperatura de 23°C também foi a mesma dos itens 4.4 e 4.5, incluindo posteriormente a etapa de saturação com fervura em água durante um período de cinco horas, conforme apresentado na Figura abaixo.

Figura 6: Corpo de prova durante o processo de fervura.



Fonte: Wagner Serpa Porto

Após a fervura, foi realizada a pesagem dos corpos de provas em balança hidrostática para a obtenção da massa imersa. Após a realização de tais procedimentos foi possível obter a massa específica seca e a massa específica saturada através das seguintes relações abaixo:

$$\frac{M(\textit{seca})}{M(\textit{saturada}) - M(\textit{imersa})} \qquad \frac{M(\textit{saturada})}{M(\textit{saturada}) - M(\textit{imersa})}$$

Fonte: Equação obtida na norma NBR 9778:2005 (Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica).

A relação à esquerda resulta na massa específica seca, e a apresentada a direita resulta na massa específica saturada.

5.7 Análise Estatística

As análises estatísticas foram realizadas aplicando o ANOVA (Análise de Variância, teste Sidak's multiple comparisons test) para determinação das diferenças entre os resultados obtidos através dos ensaios mecânicos e físicos dos corpos de prova do grupo controle e do grupo nanossilica. Valores de $p \leq 0,05$ foram considerados estatisticamente significativos, pois foi utilizado um nível de significância de 5% ($\alpha = 0,05$) para a realização das análises.

5.8 Difractometria de Raios X

A Difractometria de Raios X foi realizada Universidade de Brasília em um difratômetro RIGAKU – ULTMA IV. As análises foram realizadas pelo método do pó não-orientado. Os parâmetros do equipamento foram: voltagem de 40 kV e amperagem de 5 mA, em sistema $\theta/2\theta$, com velocidade de varredura de 2°/minuto, de 5° a 60° em 2θ .

A identificação das fases cristalinas por difração de raios X (DRX) é uma ferramenta aplicada com frequência em estudos de hidratação de cimento, após a interrupção da hidratação da amostra em diversas idades.

A técnica de difração de raios X permite a determinação da composição mineralógica dos sólidos cristalinos presentes em um material. A base teórica da análise por difração está

associada ao fato de que, na grande parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Desta forma, quando um feixe de raios X incide sobre um material cristalino, um feixe de raios difratados é produzido. O ângulo de difração (Θ) depende do comprimento de onda dos raios X (γ) e da distância interplanar (d).

Esta técnica foi aplicada nesta pesquisa para a identificação das fases cristalinas das pastas de cimento. Embora esta seja uma técnica qualitativa, é possível fazer uma análise da evolução das fases cristalinas durante a hidratação. Neste caso, como é importante avaliar a hidratação das pastas com nanossílica, a hidratação das pastas de cimento foi investigada por meio da avaliação da intensidade dos picos de identificação do hidróxido de cálcio. Os resultados da difração de Raios-X, forneceram importantes informações sobre a hidratação das pastas de cimento Portland com nanossílica.

6. ANÁLISES E DISCUSSÕES

6.1 Resistência à compressão axial e diametral

Os ensaios mecânicos de compressão axial e diametral foram realizados para verificar os efeitos da adição de sílica ativa no concreto em comparação com os corpos de prova do grupo controle, sem adições. Portanto, foi realizado um estudo paramétrico ao longo de 28 dias de cura. A Figura 7 apresenta a etapa de compressão diametral enquanto a Figura 8 apresenta a etapa de compressão axial.

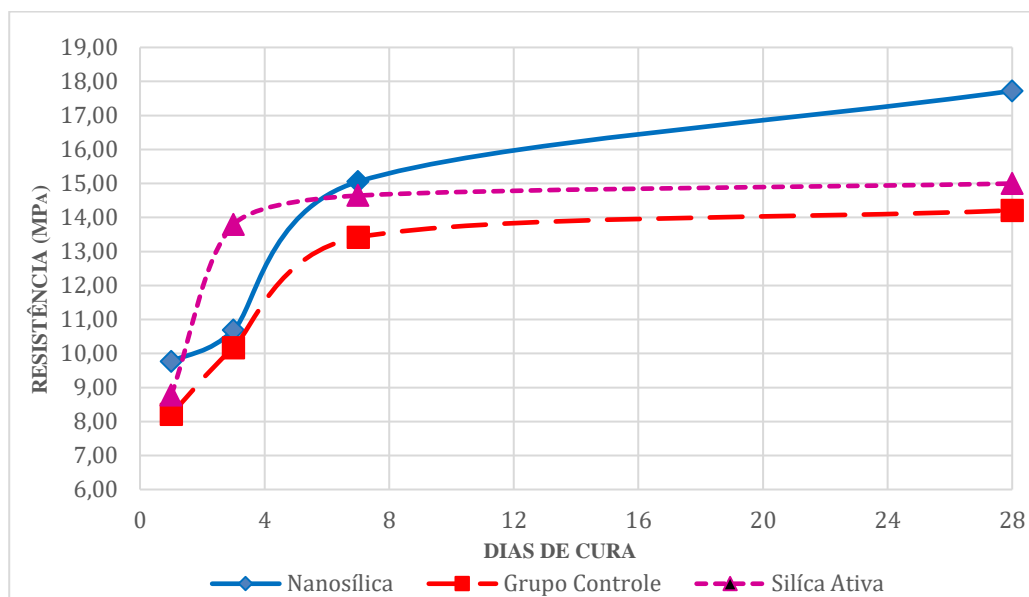
Figura 7 e 8: Figura 7 (esquerda), referente ao ensaio de compressão diametral; Figura 8 (direita), referente ao ensaio de compressão axial.



Fonte: Wagner Serpa Porto

O gráfico 1, apresentado abaixo, corresponde ao ensaio de compressão diametral nas idades de um, três, sete e vinte oito dias de idade de cura dos corpos de prova com adição de nanossílica, sílica ativa e do grupo controle.

Gráfico 1: Resistência média a compressão diametral em função dos dias de cura (Nanossílica x Grupo Controle x Sílica Ativa)

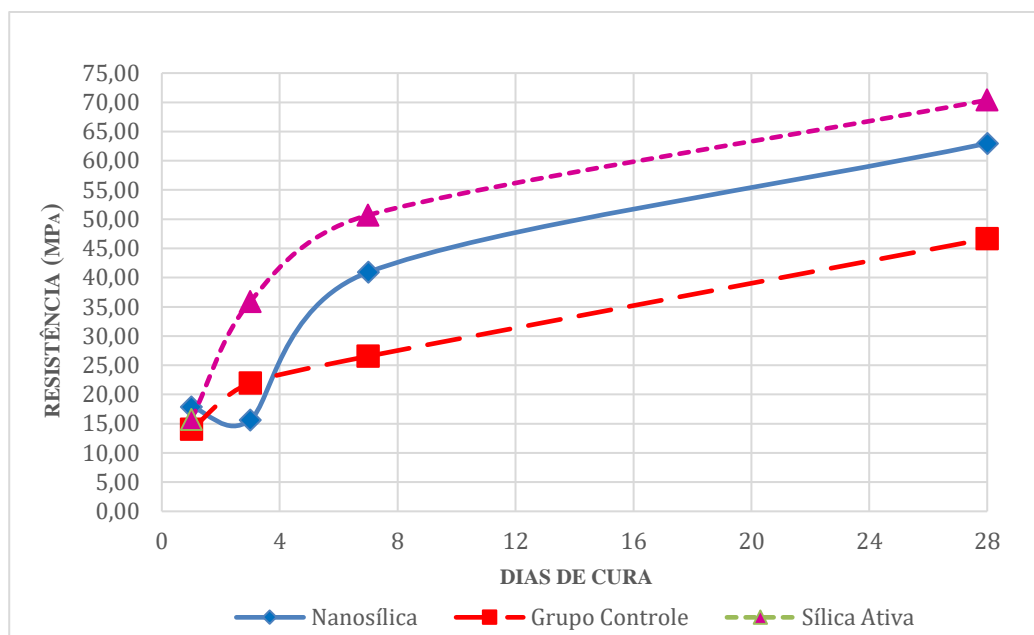


Conforme indicado no gráfico 1, o ganho de resistência a compressão diametral com adição de nanossílica em relação aos corpos de prova do grupo controle, com a idade de três dias de cura, foi de 2,77%. Aos vinte oito dias de idade de cura, os mesmos corpos de prova (com adição de nanossílica) tem um ganho de resistência de 19,8% em comparação ao grupo controle, sendo um aumento prático de 3,51 MPa, representando um acréscimo significativo para a resistência a compressão diametral nos corpos de prova aditivados, onde o desvio padrão calculado para os corpos de provas do grupo com adição de nanossílica com a idade de 28 dias foi de 3,97 MPa.

Além disso, a resistência a compressão diametral média apresentada no gráfico 1, mostra que os corpos de prova com adição de nanossílica obtiveram um desempenho superior quando comparados aos adicionados de sílica ativa. Aos 28 dias, atingiu-se 15,4% de aumento na resistência em comparação ao grupo com adição de sílica ativa, alcançando uma média de resistência a compressão diametral de 17,72 MPa.

No gráfico 2, abaixo, apresenta-se o ensaio de compressão axial, realizado com as idades de cura de um, três, sete e vinte oito dias, no qual nota-se que a adição de sílica ativa promoveu um resultado mais positivo.

Gráfico 2: Resistência média a compressão axial em função dos dias de cura (Nanossílica x Grupo Controle x Sílica Ativa).



Ao analisar os valores de resistência a compressão axial obtidos dos corpos de prova do grupo controle em comparação aos que apresentam adição de nanossílica em sua composição, observa-se que a adição de nanossílica no traço prescrito pela norma (NBR 7215:1997) aumentou significativamente a resistência dos corpos de provas em 20,46% com a idade de cura de vinte oito dias, onde que o desvio padrão calculado para a mesma idade dos corpos de provas com adição de nanossílica foi de 3,0 MPa. Conforme mostrado no gráfico 2, os corpos de prova com adição de sílica ativa apresentaram um desempenho ainda melhor, de 10,50% em relação aos corpos de prova com nanossílica e uma diferença de 28,89% em relação ao grupo controle.

6.2 Índice de absorção de água e índice de vazios

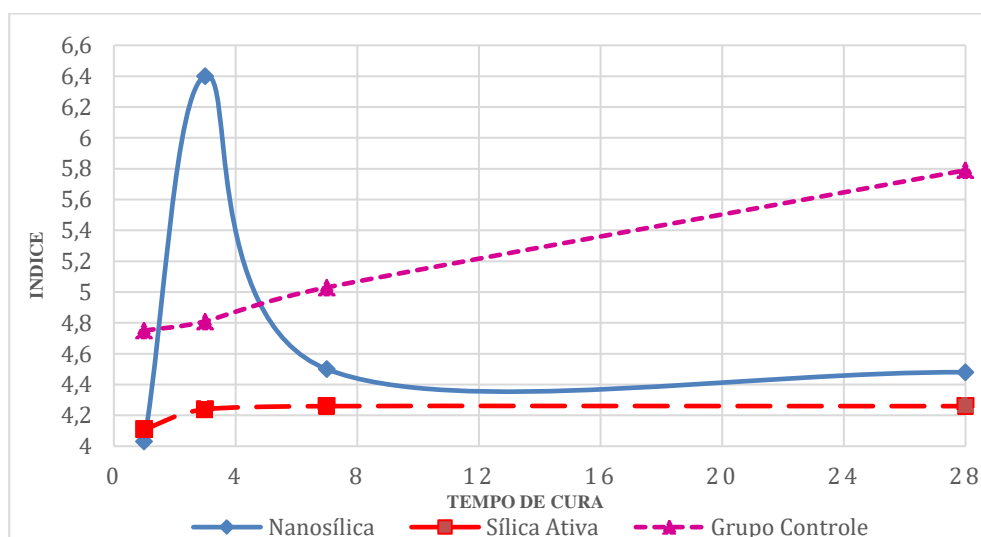
Os silicatos do cimento não são compostos puros, pois podem conter óxidos secundários na solução sólida, gerando efeitos significativos no seu arranjo atômico, na forma dos cristais e nas suas propriedades hidráulicas. O fator água/cimento se relaciona com o tipo (quantidade de cimento) e com a variedade (quantidade de agregados) sendo limitante para resistência do concreto quando endurecido. Nesta pesquisa, o fator de 0,5 foi utilizado de forma análoga para todos os corpos de prova, independentemente da adição, podendo-se concluir que os adicionados com nanossílica obtiveram um excelente desempenho quanto a compressão axial, obtendo resultado 20,46% superior quando comparados ao grupo controle.

Tal fato é comprovado no gráfico 3 apresentado abaixo, onde observa-se que os corpos de prova com adição de nanossílica, na idade de três dias, possui um alto teor de absorção de

água, explicado através da perspectiva de que a água é um componente vital para as reações de hidratação do cimento.

O gráfico 3, apresentado abaixo, corresponde ao ensaio de índice de absorção de água nas idades de um, três, sete e vinte oito dias de idade de cura dos corpos de provas com adição de nanossílica, sílica ativa e grupo controle.

Gráfico 3: Índice de absorção de água em função do tempo



Ao analisar o gráfico 3, pode-se observar que os corpos de prova com adição de nanossílica possuem índices de absorção de água maiores na idade de três dias. Já os compostos por sílica ativa obtiveram as melhores médias de índice de absorção de água e índice de vazios. No entanto, essa diferença foi de apenas 4,2%, para o índice de absorção de água e de 1,5% para o índice de vazios, valores consideravelmente pequenos.

Ao se associar a diferença de 1,5% no índice de vazios obtidos no ensaio prescrito pela norma NBR 9778:2005 ao que já foi discutido anteriormente, percebe-se que teor de água do concreto fresco é dado pelo fator água/cimento, isto é, pela relação em peso de água por peso de cimento. Esta relação varia entre 0,3 e 0,5, considerando que, quanto menor o teor de água maior será a resistência e menor a trabalhabilidade. Isso se dá ao fato de que a ligação matriz/agregado se apresenta mais homogênea, sendo assim, menos sujeita a situações de concentrações de tensões, aumentando consideravelmente a resistência mecânica, a coesão e a compacidade da ligação.

Tais afirmações são comprovadas através da perspectiva de que a água é um componente vital para as reações de hidratação do cimento. Segundo Singh (2015), devido ao tamanho das partículas de nanossílica (menores que 100nm) gera-se uma grande superfície de contato, acelerando o processo de hidratação e demandando mais água e tempo para gerar os produtos desejados da hidratação do cimento. [10] Isso se mostra claro no gráfico 3, onde a demanda de água é grande por parte dos corpos de prova com adição de nanossílica, especialmente na idade 3 dias de cura.

O grau de porosidade do concreto não depende somente da sua composição, mas também das condições de cura e exposição, pois envolve uma combinação de fatores que promovem a hidratação do cimento, justificando a adição de nanossílica na sua composição, pois apresenta uma grande melhora em suas propriedades mecânicas e físicas quando no estado endurecido.

De acordo com o estudo referente as propriedades mecânicas em argamassas de cimento com nanomateriais de Li e colaboradores (2004), foi constatado que, quando as nanopartículas são uniformemente dispersas na pasta de cimento, elas agem como um núcleo de ligação forte com o cimento hidratado, o que é favorável para a resistência mecânica. [11] Tal fato é comprovado quando observamos os gráficos 1, 2, e 3 novamente. A partir dos sete dias de cura, a resistência média dos corpos de provas com adição de nanossílica aumenta significativamente 35,09% em relação ao grupo controle. Já aos vinte e oito dias, esse aumento de chega aos 20,57%, um ganho elevado de resistência, sendo suficiente para transformar um concreto comum em um CAD (concreto de alto desempenho). Pode-se concluir que a adição dos componentes na composição da pasta de cimento dos corpos de provas foi capaz de ultrapassar os 50 MPa de resistência a compressão axial, sendo superior no ensaio de compressão diametral. As figuras 9 e 10 apresentadas abaixo correspondem aos corpos de provas após o rompimento por com compressão diametral e axial.

Figura 9 e 10: Figura 9 (esquerda), referente ao ensaio de compressão diametral;
Figura 10 (direita), referente ao ensaio de compressão axial.

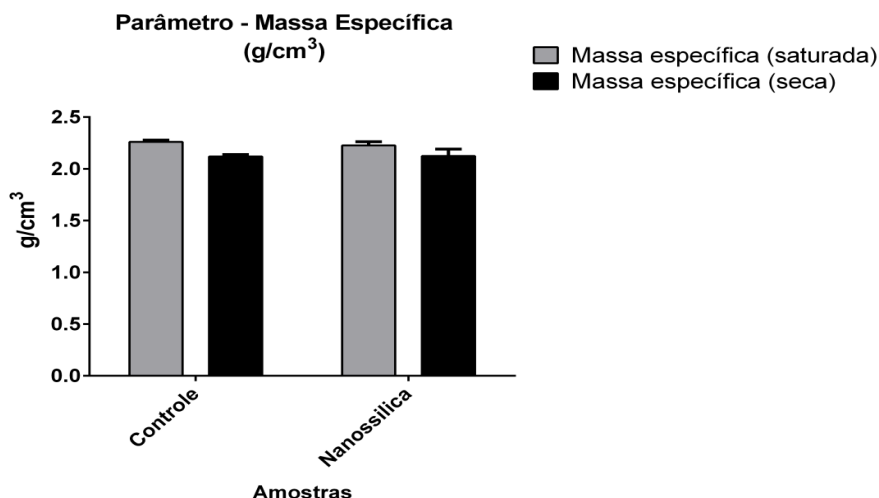


Fonte: Wagner Serpa Porto

6.3 Massa específica

Foi realizada a análise estatística relativa à massa específica dos resultados obtidos dos ensaios dos corpos de prova com adição de nanossílica em relação ao grupo controle, onde o resultado da massa específica saturada e a massa específica seca das amostras é apresentado na Figura 11.

Figura 11. Gráfico estatístico em relação a massa específica saturada e seca



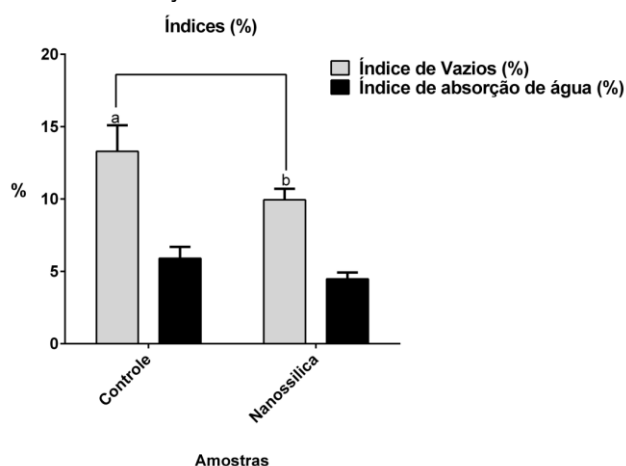
Fonte: ANOVA - teste Sidak's multiple comparisons test

Como pode ser observado na Figura 11, os dados não apresentam diferenças estatísticas relevantes ($p \leq 0,05$) entre as amostras analisadas.

6.4 Análise estatística da resistência mecânica

A Figura 12 que está abaixo mostra os resultados do índice de vazios e do índice de absorção de água do grupo controle e do grupo com adição de nanossilica, sendo possível notar as diferenças, onde letras diferentes indicam amostras com diferenças estatísticas $p \leq 0,05$ em relação ao índice estudado.

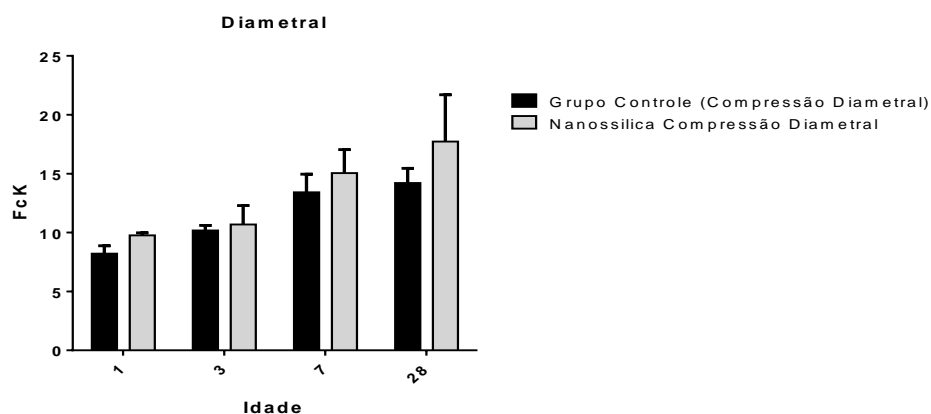
Figura 12. Gráfico estatístico em relação aos dados do índice de vazios e índice de absorção de água.



Fonte: 2-way ANOVA - teste Sidak's multiple comparisons test

Foi realizada a análise das diferenças entre as médias de resistência à compressão diametral para cada argamassa, observando a Figura 13. Observa-se que não houve diferença estatística significativa entre o grupo controle e os corpos de prova com adição de nanossilica, nas idades estudadas de um, três, sete e vinte oito dias.

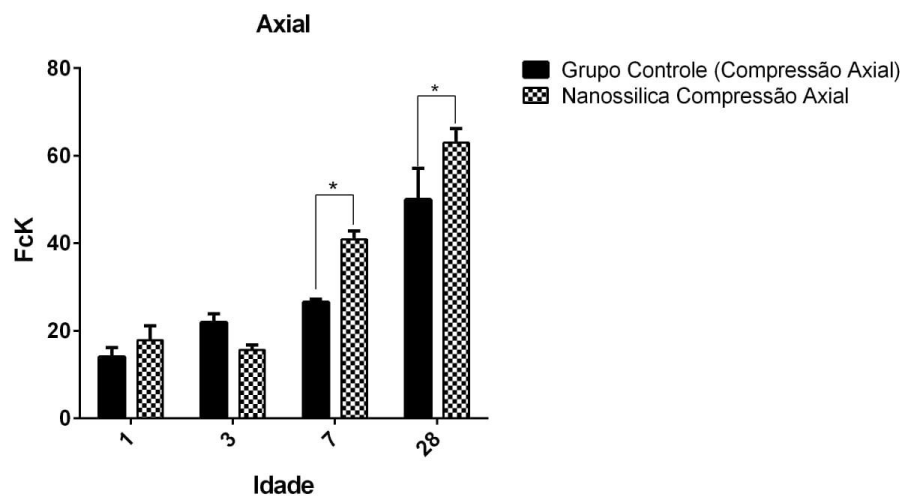
Figura 13. Gráfico estatístico em relação aos dados da resistência a compressão diametral do grupo controle e do grupo com adição de nanossílica entre 1 e 28 dias



Fonte: 2-way ANOVA - teste Sidak's multiple comparisons test

A Figura 14, abaixo, exibe a média da resistência a compressão axial das amostras do grupo controle e do grupo com adição de nanossílica nas idades de cura um, três, sete e vinte oito dias de idade.

Figura 14. Gráfico estatístico em relação aos dados de compressão axial.



Fonte: 2-way ANOVA - teste Sidak's multiple comparisons test

Observa-se na Figura 12 que todas as amostras com adição de nanossílica, apresentaram resistência à compressão axial superior ao grupo controle nas idades ensaiadas, exceto com três dias de cura, sendo que a diferença estatística foi significativa, $p \leq 0,05$, no intervalo de 7 a 28 dias, comprovando que a adição de nanossílica melhora significativamente a resistência mecânica da argamassa.

6.5 Difractometria de Raios X

Por fim, foi realizado ensaio de difração de raios-X em pastas de cimento com 28 dias. Os resultados das diferentes pastas estudadas, nas idades de 28 dias, são apresentados nas Figuras 13, 14, 15 e 16, respectivamente. Fases cristalinas foram identificadas em todos os traços. Foram observados hidróxido de cálcio, carbonato de cálcio e etringita em todas as amostras e silicato de cálcio hidratado – C-S-H na amostra relativa à adição de nanossílica e sílica ativa.

Figura 15: Resultados de DRX da amostra controle aos 28 dias.

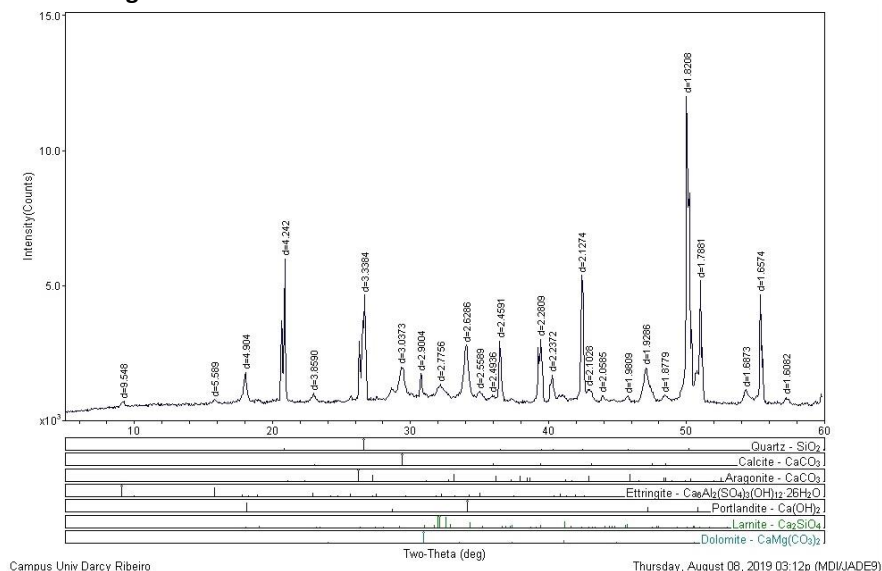


Figura 16: Resultados de DRX do corpo de prova com sílica ativa aos 28 dias.

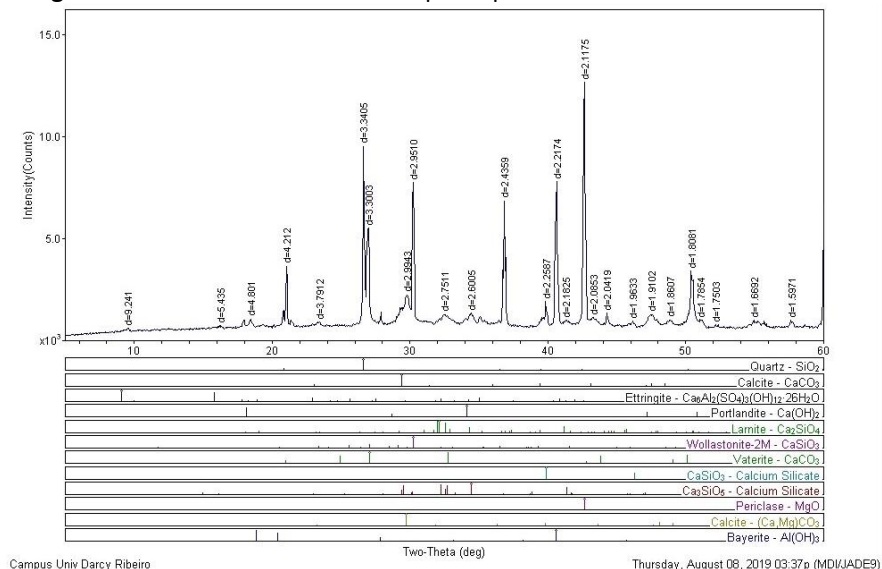


Figura 17: Resultados de DRX do corpo de prova com nanossílica, aos 28 dias.

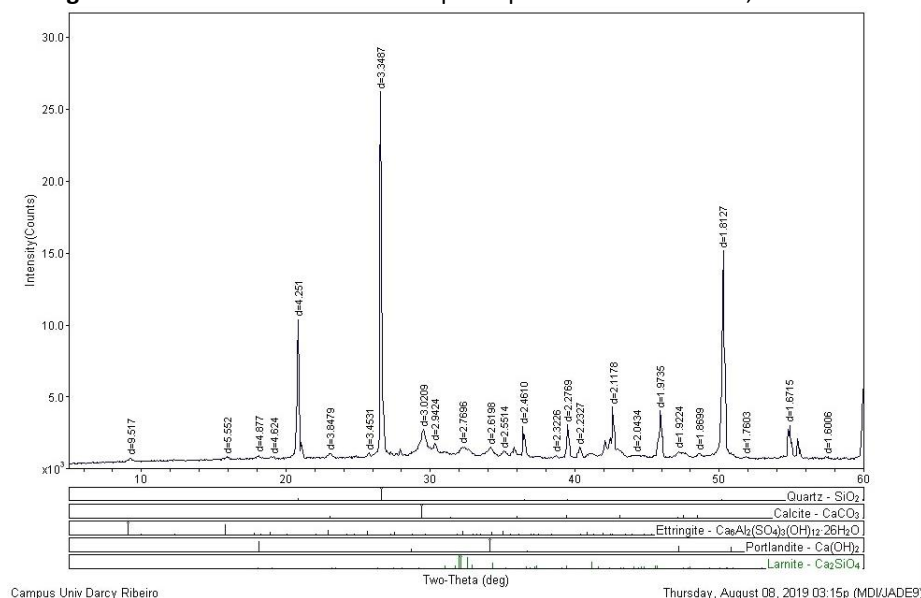
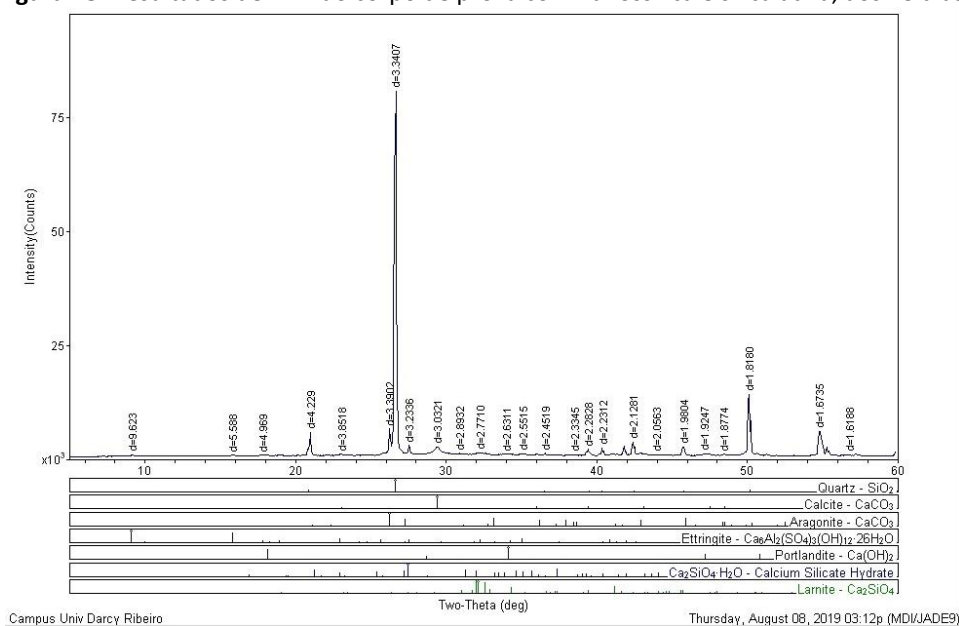


Figura 18: Resultados de DRX do corpo de prova com nanossílica e sílica ativa, aos 28 dias.



O principal mineral observado foi o hidróxido de cálcio, CH. Sua quantidade depende diretamente da reação de hidratação. Com 28 dias de idade, as pastas com adição de nanossílica e sílica ativa apresentaram um menor valor de pico de CH, o que sugere que o CH ainda em formação foi consumido para formar mais produtos de hidratação, C-S-H. Isso explica o fato de a argamassa com aditivos tais como nanossílica e sílica ativa apresentarem maior resistência mecânica que a argamassa sem aditivos, em 28 dias de idade.

7. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos na realização do artigo, pode-se concluir que as adições de nanossílica e sílica ativa na composição da pasta de cimento são soluções viáveis para a produção de concreto, pois utilizadas no CP II F 40 encontram-se variações positivas relacionadas aos parâmetros físicos e mecânicos comuns de um concreto. A diminuição da porosidade, a variação no índice de absorção da água, o aumento da resistência à tração, aumento da compressão axial e diametral, além da diminuição do número de vazios, compensam a sua aplicação e torna o material aplicável a diferentes estruturas que necessitam de alta resistência como pontes, viadutos e arquibancadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] LI, GENG YING. **Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂**. Cement and Concrete Research, n. 34, p. 1043-1049, 2004. Disponível em: . Acesso em: 05 NOV. 2017.
- [2] LAND, G.; STEPHAN, D. **Controlling cement hydration with nanoparticles**. Cement & Concrete Composites 57 (2015) 64–67.
- [3] LOCH, F. C., CORREIA, S. L., SCHACKOW, A., EFFTING, C., GLEIZE, P. J. P. – **Desenvolvimento de material de construção nanoestruturado: efeito da substituição parcial de cimento Portland por nanosílica em misturas de argamassa**. Em: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2012, Joinville. Anais do 20º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECiMat, 2012.
- [4] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11578: Cimento Portland composto – Especificação**. Rio de Janeiro, 1991.
- [5] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 6118: Projeto de estruturas de concreto - Procedimento**. Rio de Janeiro, 2014.
- [6] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão**. Rio de Janeiro, 1997.
- [7] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7222: Concreto e argamassa - Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro, 2011.
- [8] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 9778: Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro, 2005.
- [9] NEVILLE, A.M. (2016) **Propriedades do concreto**, Bookman.
- [10] SINGH, L. P. (2015) **Quantification of hydration products in cementitious materials incorporating silica nanoparticles**.
- [11] LI ET AL. (2004) **Effect of nanosilica on durability and mechanical properties of high-strength concrete**.
- [12] QUERCIA, G.; BROUWERS, H. J. H. **Application of nano-silica (nS) in concrete mixtures**. In: FIB INTERNATIONAL PHD SYMPOSIUM IN CIVIL ENGINEERING, 8th, 2010, Kongens Lyngby. Proceedings. Lausanne: The International Federation for Structural Concrete, 2010 .
- [13] SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. **Nanotechnology in concrete – A review**. Elsevier, **Construction and Building Materials, 2010**.

- [14] FERNANDEZ. J. M; DURAN. A; NAVARRO-BLASCO. I; LANAS. J; SIRERA. R; ALVAREZ. J. I. **Influence of nanosilica and polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars.** Cement and Concrete Research. 43. 2013. p. 12 – 24.
- [15] HOU, P.; KAWASHIMA, S.; KONG, D.; CORR, D. J.; QIAN, J.; SHAH, S. P. **Modification effects of colloidal nano SiO₂ on cement hydration and its gel property.** Elsevier, Composites: Part B, 2013.
- [16] MORAES, M. Q. **Contribuição aos estudos da influência da nanossílica nas propriedades mecânicas e na trabalhabilidade de concretos para produção em centrais e para fabricação de pré-moldados.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de Goiás. Goiânia – GO, 2013.
- [17] WAGNER ET. AL., (1994) **Synthesis, modification and characterization of nanosílica, chapter 3 .**
- [18] CERVELLATI ET. AL., (2006) **Dispersion studies of nano silica coloidal.**
- [19] AHARI, R. S.; ERDEM, T. K.; RAMYAR, K. **Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete.** Elsevier, Construction and Building Materials, 2015.
- [20] NUNES, C.; SLIZKOVÁ, Z.; STEFANIDOU, M.; NEMECEK, J. **Microstructure of lime and lime-pozzolana pastes with nanosilica.** Elsevier - Cement and Concrete Research 83 (2016) 152–163.
- [21] SINGH, L. P.; BHATTACHARYYA, S. K.; SHAH, S.P.; SHARMA, U. **Studies on Hydration of tricalcium Silicate Incorporating Silica Nano-particles.** Springer International Publishing Switzerland. Nanotechnology in Construction, 2015
- [22] KHALOO, A.; MOBINI, H. M.; HOSSEINI, P. **Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete.** Elsevier. Construction and Building Materials, 113 (2016) 188–201
- [23] BUSSAB, Wilton de O.; **MORETTIN, Pedro A.** Estatística Básica. São Paulo: Saraiva, 2006 ISBN 9788502207998.
- [24] MALLMANN, Patrícia Fiegenbaum, (2013): **MALLMANN, Concreto de pós-reativos:** Disponível em: <http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/78225/000896901.pdf?sequence=1> <
- [25] METHA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais,** Ed. IBRACON, 3ª. Edição, São Paulo, Brasil, 2014.
- [26] TERRA. **Desabamentos que chocaram o Brasil.** Disponível em: Acesso em: 25 de abril 2018.)