

INFLUÊNCIA DE SÍLICA GEL E DE PARTÍCULAS MICRO E
SUBMICROMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CINZA DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR NA HIDRATAÇÃO E ESTRUTURA DE POROS DE PASTAS
DE CIMENTO

Samantha Coelho Pinheiro

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da
Universidade Federal do Rio de Janeiro, como
parte dos requisitos necessários à obtenção do
título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Rio de Janeiro

Agosto de 2015

INFLUÊNCIA DE SÍLICA GEL E DE PARTÍCULAS MICRO E
SUBMICROMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CINZA DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR NA HIDRATAÇÃO E ESTRUTURA DE POROS DE PASTAS
DE CIMENTO

Samantha Coelho Pinheiro

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Romildo Dias Toledo Filho, D.Sc.

Prof. Guilherme Chagas Cordeiro, D.Sc.

Prof. Eduardo Moraes Rego Fairbairn, D.Ing.

Prof^a. Ana Paula Kirchheim, D.Sc.

Prof. Jorge Luís Akasaki, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2015

Pinheiro, Samantha Coelho

Influência de sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento/ Samantha Coelho Pinheiro. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2015.

XXII, 270 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2015.

Referências Bibliográficas: p. 250-270.

1. Cinza do bagaço de cana-de-açúcar. 2. Sílica gel. 3. Pastas de cimento. I. Toledo Filho, Romildo Dias *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

É com o amor mais intenso
e imensurável, e com toda a
gratidão desse mundo, que eu
dedico esse trabalho as minhas
mães e pais de coração para
mostrá-los que seus esforços e
orações não foram em vão.

AGRADECIMENTOS

Sonho que se sonha só; É só um sonho que se sonha só; Mas sonho que se sonha junto é realidade (Música Prelúdio de Raul Seixas). Por isso preciso muito agradecer aos que contribuíram para a realização desse sonho, durante esses cinco anos e meio.

Agradeço aos meus orientadores, professor Romildo Dias Toledo Filho e Guilherme Chagas Cordeiro, pela confiança e estímulo.

Aos professores Nilton Campelo, Ruy Sá e Raimundo Vasconcelos da Universidade Federal do Amazonas, pelo estímulo durante o mestrado e o doutorado.

Aos professores responsáveis pelos laboratórios externos, onde pude fazer parte do programa experimental na UFRJ: ao professor Luís Marcelo (Laboratório de Metalurgia) pelo processamento de moagem; ao professor Wanderley de Souza (Laboratório de Ultraestrutura Celular Hertha Meyer) pela disponibilidade do MET.; a professora Rosane Aguiar da Silva San Gil (Laboratório de RMN de Sólidos) pela disponibilidade do equipamento de RMN em sólidos; a professora Maria Inês Bruno Tavares (Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear) pela disponibilidade do equipamento de RMN de baixo campo, ao professor Leandro (Laboratório de Processos Inorgânicos) pela disponibilidade da centrífuga e, ao professor Ricardo Cunha Michel (Laboratório de Macromoléculas e Colóides na Indústria do Petróleo) pela disponibilidade do Analisador de tamanho de partículas Zetasizer NanoZS, Malvern).

À Fundação de Amparo e Apoio à Pesquisa do Estado do Amazonas (FAPEAM) pela bolsa de estudos, que viabilizou minha dedicação exclusiva a realização deste projeto.

Aos técnicos do Laboratório de Estruturas: Alessandro, Sr. Julio, Renan, Adailton, Rosângela, Hidekel, Eduardo e Thales por ajudarem na fase experimental.

À Luzidelle, Paulinho (in memória), Sandra, Amanda, Rogério, Flávio, Márcia, e pelo apoio nos processos de compra e trâmites acadêmicos.

Ao Jô, Claudinha, Conceição, Lucí e Jean pela colaboração diária na limpeza do laboratório.

À Camila, Rosângela, Fabrício e Prof. Jô pela troca de conhecimento e ajuda na análise dos resultados.

Aos novos colegas de trabalho na Universidade Estadual do Amazonas pelo apoio nesses últimos meses.

Agradecer pelo apoio acadêmico é fundamental, mas, agradecer pela troca de afeto, tem uma enorme importância, afinal, não sou uma máquina de fazer ensaios.

Aos companheiros de “Sexta do Concreto”, Saulo, Fabrício, Thiago, Iolanda, Nathália, Renata, Pedro, Karyne, Mayara, Carol, Márcia, Flávio, Jean e Thales, nosso trabalho em equipe foi fantástico.

Ao Dudu pelo exemplo de simplicidade, sinceridade e inteligência.

Ao Romildo pela experiência de trabalhar no LabEst, por me ensinar que problema é aquilo que não tem solução, pelo exemplo de liderança. Foi uma enorme e valorosa experiência conviver com você nesses anos.

Ao Guilherme, por fazer minha inscrição no Doutorado, por nos orientar nessa cidade tão grande, pelas cobranças infinitas, por ser duro e implacável sempre que meus ouvidos se ensurdeciam e meus olhos não enxergavam o óbvio, por ser essa “figura” de pessoa e pelas horas de gargalhadas durante os incontáveis jantares.

À Reila, Silvano, Viviam, Rosana, Cintia e Janine pela acolhida, pelo conhecimento acadêmico repassado e dicas de sobrevivência no laboratório, rs.

Ao Renan, por toda a atenção e pelas prosas da mais alta qualidade, pelo exemplo de retidão, fé e responsabilidade, esse mundo precisa de pessoas preciosas que nem você.

Às minhas amigooooooooas: Iolanda (Iôô), pela calma que sempre abrandou nosso desespero e raiva; Andriele e Tina, por ouvirem meus desabaços, sofrer com vocês foi menos dolorido; Camila, por deixar nossa amizade brotar, crescer e florescer; Luciane, por me ajudar no dia mais difícil desses longos anos; Margareth, por seus conselhos e trocas de experiência, conversar com você é um bálsamo; Yemcy, por nunca ter me dado nenhuma planilha ou arquivo com presteza (rs) e Rosângela, pelas conversas prazerosas e puxões de orelha.

Ao Otávio pelas ideias salvadoras, por ser prestativo (às vezes, rs), paciente, amigo e amoroso, tenha certeza que essa jornada foi mais fácil com você do meu lado.

Agradeço muito a Deus por renovar minhas forças e alegria, por me proteger, por me mostrar que os planos Dele são maiores que os meus e, por me ensinar que o melhor ainda está por vir.

Por fim, agradeço enormemente e eternamente aos meus pais adotivos: Manoel Almeida Filho e Maria de Lourdes da Conceição, Djalma Nascimento e Gracilene Corrêa, pelo exemplo de calma, fé, bondade, oração e amor. Essa tese aqui é a nossa tese!

“Quem deseja aprender a voar, deve primeiro aprender a caminhar, a correr, a escalar e a dançar. Não se aprende a voar voando”.

Friedrich Nietzsche

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DE SÍLICA GEL E DE PARTÍCULAS MICRO E
SUBMICROMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CINZA DO BAGAÇO DE
CANA-DE-AÇÚCAR NA HIDRATAÇÃO E ESTRUTURA DE POROS DE PASTAS
DE CIMENTO

Samantha Coelho Pinheiro

Agosto/2015

Orientadores: Romildo Dias Toledo Filho

Guilherme Chagas Cordeiro

Programa: Engenharia Civil

A presente tese visa determinar a influência da sílica gel e de partículas micro e submicrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) na hidratação e estrutura de poros de pastas de cimento. Nas pastas estudadas foram realizados os seguintes ensaios: reologia, calorimetria isotérmica, resistência à compressão axial, termogravimetria, ^{29}Si MAS RMN, ^{27}Al MAS RMN, porosimetria por intrusão de mercúrio e ^1H RMN. Os resultados mostraram que as cinzas CBCA_1 μm e CBCA_7 μm modificaram tanto a quantidade, quanto os tipos de produtos de hidratação, o módulo de elasticidade e a resistência à compressão axial das pastas de cimento até a idade de 181 dias, além de refinar a estrutura de poros. A sílica gel apresentou partícula mais reativa e menor que uma nanossílica comercial, a reatividade pelo método de Chapelle variou de 1000 a 1400 mg CaO/g. Os produtos de hidratação em idades de cura menores apresentaram mais aluminato hidratado e mais C-A-S-H que as pastas com sílica comercial. A resistência à compressão axial e a rede de nano e microporos das pastas com sílica gel sofreram modificações acentuadas em comparação à referência. O acréscimo aos 3 dias de cura, por exemplo, foi de 148% para o teor de 1,61% de sílica gel e, com 181 dias o acréscimo foi de 12%.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

INFLUENCE OF SILICA GEL AND MICRON AND SUBMICRON PARTICLES
PRODUCED FROM SUGARCANE BAGASSE ASH IN HYDRATION AND PORE
STRUCTURE OF CEMENT PASTES

Samantha Coelho Pinheiro

August/2015

Advisors: Romildo Dias Toledo Filho
Guilherme Chagas Cordeiro

Department: Civil Engineering

The present thesis aims to determine the influence of silica gel and micron and submicron particles, produced from the ashes of sugarcane bagasse (SCBA), on hydration and structure of cement pastes pores. In the pastes studied were performed the following tests: rheology; isothermal calorimetry; resistance to axial compression; thermogravimetry analysis; ^{29}Si MAS NMR; ^{27}Al MAS NMR; mercury intrusion porosimetry and ^1H NMR. The results showed that the ashes, SCBA_{1μm} and SCBA_{7μm}, changed: the quantity and the types of the hydration products; the modulus of elasticity and the compressive strength of cement pastes up to age 181 days. Besides, they also refined the pore structure. Silica gel presented more reactive and smaller particles than a commercial nanosilica. The reactivity measured by Chapelle's method ranged from 1000 to 1400 mg CaO/g. Hydration products in smaller ages of cure presented more hydrated aluminate and more C-A-S-H than the pastes with commercial silica. The compressive strength and the net of nano- and micropores of the pastes with silica gel suffered drastic modifications in comparison to the reference. The increase at 3 days of curing, for example, was 148% for concentrations of 1.61% silica gel and, with 181 days, this increase was 12%.

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	xiii
Lista de Tabelas	xxi
1 Introdução	1
1.1 Objetivos.....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
1.2 Organização da tese.....	4
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Reações de hidratação do cimento	6
2.2 Cinética da hidratação do cimento	9
2.3 Adições minerais.....	12
2.4 Cinza do bagaço de CBCA como MCS	14
2.5 Nanotecnologia	17
2.6 Processo sol gel.....	19
2.6.1 Fatores que influenciam nas propriedades do gel	22
2.7 Sílica gel	23
2.7.1 Resíduos agroindustriais como precursores moleculares no processo sol gel.....	23
2.7.2 Sílica gel em materiais cimentícios	26
2.8 Nanossílica comercial em pastas de cimento.....	27
2.9 Análise reológica de pastas de cimento Portland com micro e nanopartículas	34
2.10 Análise da hidratação do cimento por Ressonância Magnética (RMN)	36
2.10.1 Análise do isótopo de silício – RMN MAS ^{29}Si	37
2.10.2 Análise do isótopo de alumínio - RMN MAS ^{27}Al	45
2.10.3 Análise do isótopo de hidrogênio - RMN ^1H	51
3 Materiais Utilizados	63
3.1 Cinzas do bagaço da cana-de-açúcar.....	63
3.2 NanosÍlica comercial.....	65
3.3 Cimento Portland	66

3.4 Água	69
3.5 Aditivo superplastificante.....	69
3.6 Reagentes químicos.....	69
4 Métodos de análise e processamento	70
4.1 Programa experimental.....	70
4.2 Processo de moagem das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar	76
4.3 Processo de extração de sílica gel.....	78
4.4 Caracterização dos materiais	81
4.4.1 Composição química	81
4.4.2 Perda ao fogo	81
4.4.3 Massa específica	81
4.4.4 Superfície específica B.E.T.	82
4.4.5 Termogravimetria.....	82
4.4.6 Análise granulométrica.....	82
4.4.7 Difractometria de raios X.....	83
4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura	86
4.4.9 Microscopia eletrônica de transmissão.....	87
4.4.10 Atividade Pozolânica.....	90
4.5 Produção das pastas de cimento Portland.....	91
4.5.1 Dosagem	91
4.5.2 Moldagens e preparação das pastas de cimento.....	94
4.6 Análise das pastas de cimento Portland	95
4.6.1 Propriedades reológicas	95
4.6.2 Calorimetria isotérmica	97
4.6.3 Resistência à compressão axial	99
4.6.4 Análise termogravimétrica.....	100
4.6.5 Ressonância magnética nuclear em sólidos.....	102
4.6.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio	104
4.6.8 Ressonância magnética nuclear de baixo Campo	106
5 Resultados e discussões	109
5.1 Rota mecânica para a produção de pozolanas a partir da CBCA	109
5.2 Comportamento reológico das pastas com CBCA.....	121

5.3 Hidratação pastas de cimento portland com partículas micro e sub micrométricas produzidas a partir da CBCA	128
5.3.1 Cinética da hidratação por calorimetria isotérmica.....	128
5.3.2 Comportamento Mecânico.....	136
5.3.3 Análise dos produtos de hidratação por termogravimétrica	144
5.3.4 Estrutura molecular dos silicatos por RMN MAS ^{29}Si	153
5.3.5 Estrutura molecular dos aluminatos por RMN MAS ^{27}Al	161
5.3.6 Estrutura de poros por porosimetria por intrusão de mercúrio	166
5.3.7 Interação poro-água por RMN ^1H	171
5.4 Rota química para a produção de pozolanas a partir da CBCA	181
5.4.1 Influência das características da CBCA no rendimento das extrações nas características da sílica gel	181
5.4.2 Influência das características das CBCAs nas características das sílicas géis extraídas	184
5.5 Comportamento reológico das pastas de cimento com sílica gel (nSG) e nanossílica comercial (nSC).	192
5.6 Hidratação de pastas de cimento portland com nSG e nSC.	198
5.6.1 Cinética da hidratação por calorimetria isotérmica.....	198
5.6.2 Comportamento mecânico	204
5.6.3 Análise dos produtos de hidratação por termogravimétrica	210
5.6.4 Estrutura molecular dos silicatos por RMN MAS ^{29}Si	218
5.6.5 Estrutura molecular dos aluminatos por RMN MAS ^{27}Al	226
5.6.6 Estrutura de poros porosimetria por intrusão de mercúrio	231
5.6.7 Interação poro-água por RMN ^1H	236
6 Considerações finais.....	246
6.1 Partículas micro e sub micrométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar	246
6.2 Partículas nanométricas produzidas a partir da cinza do bagaço de cana-de-açúcar	247
6.3 Sugestões para trabalhos futuros.....	248
7 Referências bibliográficas	250

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Taxa de evolução de calor durante a hidratação de calor (KOCABA, 2010).	10
Figura 2.2 – Diagrama ternário CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (LOTENBACH <i>et al.</i> , 2011).	13
Figura 2.3 – Variação da área superficial em função do tamanho da partícula de materiais convencionais e nanomateriais (SOBOLEV <i>et al.</i> , 2009b).	18
Figura 2.4 – Processo de formação do gel.	20
Figura 2.5 – (a) Aqua-gel, (b) Xerogel e (c) Aerogel (YUNOS, 2010).	22
Figura 2.6 - Sílica produzida pelo processo sol gel utilizando cinza da casca de arroz (THUADAIJ e NUNTIYA, 2008).	24
Figura 2.7 – Difratoformas da sílica extraída pelo processo sol gel da cinza do bagaço (a) e difratograma da CBCA utilizada na extração (b) (AFFANDI <i>et al.</i> , 2009).	25
Figura 2.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica extraída da CBCA (AFFANDI <i>et al.</i> , 2009).	25
Figura 2.9 - Sílica gel produzida pelo processo sol gel com TEOS (SOBOLEV <i>et al.</i> , 2010).	27
Figura 2.10 – Partículas de nanossílica coloidal (QUERCIA <i>et al.</i> , 2012).	29
Figura 2.11 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial (BERRA <i>et al.</i> , 2012).	30
Figura 2.12 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial (RONG <i>et al.</i> , 2015).	31
Figura 2.13 - Resistência à compressão de pastas com nanossílica, NS (0% - NS0; 1% - NS1; 3% - NS3 e 5% - NS5) (RONG <i>et al.</i> , 2015).	31
Figura 2.14 - Grau de hidratação de pastas de cimento com diferentes quantidades de nSC aos 28 dias de idade (YU <i>et al.</i> , 2014).	32
Figura 2.15 - Curvas de histerese de pastas de cimento em aumentos de ciclos de tempo: (a,b,c) em tempos de 2 minutos ou menos e (d) tempos de 36 minutos ou mais, dependendo do cimento (BANFILL, 2003).	35
Figura 2.16 - Modelo do comportamento de materiais cimentícios durante o cisalhamento (BANFILL, 2003).	36
Figura 2.17- Representação esquemática de uma camada da estrutura cristalina da Torbemorita 1,4 nm (ANDERSEN <i>et al.</i> , 2004).	38
Figura 2.18 - Diagramas dos diferentes tipos de ligações do silício em materiais cimentícios (GAITERO <i>et al.</i> , 2008).	39
Figura 2.19 – Espectros RMN MAS ²⁹ Si de C-S-H sintetizado com relação Ca/Si igual a 1,25 (centro) e igual a 1,50 (direita) (KUNTHER <i>et al.</i> , 2015).	39
Figura 2.20 – Espectros de RMN MAS ²⁹ Si das pastas de referência, pastas com superplastificantes a base de naftaleno (SN), melamina (SM), naftaleno e melamina	

(SMN) e, policarboxilato (SC). Tempos de hidratação de 15 minutos, 2, 7 e 28 dias (RONCERO <i>et al.</i> , 2002).	41
Figura 2.21 – Espectro de RMN MAS ^{29}Si das pastas com nanopartículas com de 1 dia (esquerda) e 28 dias (direita) de cura (GAITERO <i>et al.</i> , 2008).	43
Figura 2.22 – Espectros de ressonância magnética nuclear ^{29}Si da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz (CORDEIRO, 2006).	44
Figura 2.23 - Espectro de RMN MAS ^{29}Si (9.4T) de escória sintética ativada por uma solução 5 M de KOH ($Q_1 = -79$ ppm, Q_2 (1Al) = -82 ppm e Q_2 (0Al) = -85 ppm) (RICHARDSON <i>et al.</i> , 1993).	46
Figura 2.24 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al de C-S-H sintetizado com C/S iguais a 1,0 e 1,5 exposto a atmosfera de CO_2 , condições úmidas, por 1, 2, 4, e 12 semanas.	48
Figura 2.25 – Aluminato incorporado na alita/belita ($\blacklozenge$), aluminato tricálcio ($\circ$), aluminato incorporado no C-S-H ($\bullet$), etringita (E), aluminato hidratado (T), monossulfoaluminato (M) (ANDERSEN <i>et al.</i> , 2004).	50
Figura 2.26 - RMN MAS ^{27}Al Cimento Portland branco hidratado por 30 semanas (a) e, C-S-H sintético com Ca/Si de 1,0 (b): bandas rotacionais da Etringita (*) e Fase impura de CAH ou Monossulfoaluminato ($\blacklozenge$) (SKIBSTED e HALL, 2008).	50
Figura 2.27 - Espectro RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência (a) e pasta com sílica ativa (b): etringita (E) e monossulfato (M) (WEI <i>et al.</i> , 2012).	51
Figura 2.28 - Sequência de pulso CPMG (MULLER, 2014).	52
Figure 2.29 – (a) Exemplo de decaimento T_2 em pastas de cimento (b) Espectrogramas obtidos após a aplicação da transformada de Laplace (MULLER, 2014).	53
Figura 2.30 - Poro com moléculas de água na sua superfície (cruz) e em todo o seu volume (circulo).	53
Figura 2.31 – Disposição da água na estrutura do C-S-H (McDONALD <i>et al.</i> , 2010).	55
Figura 2.32 - Típico decaimento da relaxação transversal, T_2 , pela sequência de pulso CPMG (AN-MING <i>et al.</i> , 2013).	57
Figura 2.33 - Distribuição da água em pastas de cimento com diferentes relações a/c em diferentes tempos de hidratação, (a) a/c igual e 0,35 e (b) a/c igual a 0,28 (AN-MING <i>et al.</i> , 2013).	57
Figura 2.34 – Distribuição T_2 de pasta de cimento branco com a/c igual a 0,40 (MULLER, 2014).	59
Figura 2.35 - Distribuição dos tempos de relaxação T_2 : (a) 75% de escória e (b) 90% de escória (GORCE e MILESTONE, 2007).	60
Figura 2.36 - Mudanças na distribuição T_2 ao longo do tempo em argamassas com a/c igual a 0,60 (CANO-BARRITA <i>et al.</i> , 2009).	61
Figura 2.37 - (a) Distribuição T_2 de pastas de cimento com diferentes relações a/c e, (b) com cimentos diferentes áreas superficiais, aos 10 minutos de hidratação (YANG <i>et al.</i> , 2013).	62
Figura 3.1 – Vista externa da caldeira da Usina Barcelos (a) e vista interna do salão da caldeira após a limpeza (b) (CORDEIRO, 2006). Fonte da imagem “a”: http://www.panoramio.com/photo/7648571	63

Figura 3.2 – Vista externa da caldeira da Santa Cruz (a), vista frontal das caldeiras (b) e depósito das cinzas nas dependências da usina (c).	64
Figura 3.3 – Vista externa das chaminés das caldeiras da Usina AGROVALE (a), depósito de bagaço de cana-de-açúcar no pátio da usina (b) e vista frontal da fornalha durante a queima do bagaço (c).	64
Figura 3.4 – Vista das chaminés da caldeira da Usina Coagro (a), caldeiras da usina (b) e limpeza das caldeiras (c) (BARROSO, 2011).	64
Figura 3.5 – Cinzas coletadas: CBCA1 (a), CBCA2 (b), CBCA3 (c) e CBCA4 (d).	65
Figura 3.6 – Difratoograma de raios X da sílica comercial.	66
Figura 3.7 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial.	66
Figura 3.8 – Distribuição granulométrica do Cimento CPP Classe G.	68
Figura 3.9 – Difratoograma do Cimento CPP Classe G.	68
Figura 3.10 – Curvas TG/DTG do cimento CPP Classe G.	68
Figura 4.4 – Moinho sobre roletes para início da rotação (a) e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e corpos moedores dentro da carcaça de porcelana (b).	76
Figura 4.5 – Moinho vibratório (a) e corpos moedores de alumina (b).	77
Figura 4.6 – Moinho atritor (a), vaso de 600 cm ³ e seus componentes (b) e corpos moedores (c).	78
Figura 4.7 – Processo de extração de sílica gel (LIMA, 2009).	79
Figura 4.8 – Cinzas durante a produção dos silicatos de sódio: CBCA1 (a), CBCA2 (b), CBCA3 (c) e CBCA4 (d).	80
Figura 4.9 – Granulômetro a laser.	83
Figura 4.10 – Verificação da quantidade de amostra no gabarito do equipamento (a) e amostra no analisador de partícula (b).	83
Figura 4.11 – Microscópio eletrônico de transmissão Jeol 1200 EX.	88
Figura 4.12 –Vortex QL-901 (a) e <i>ultra cleaner</i> 7500A (b).	88
Figura 4.13 – EasiGlow da PELCO (a) e grades em processo de hidrofiliação (b).	88
Figura 4.14 – Vista frontal do LEICA EMCPC (a), suporte para a pinça (b) e local para a colocação do etano e circulação do nitrogênio líquido (c).	89
Figura 4.15 – Recipiente para o transporte do porta-amostra em nitrogênio (a), porta-amostra com as grades de cobre (b), criofatura da Balzers (c).	90
Figura 4.16 – Lupa DiscoveryV8 Zeiss (a) e grade de cobre com sílica gel (b).	90
Figura 4.18 - Ensaio de calorimetria isotérmica: colocação da pasta dentro da ampola (a), selagem da ampola (b) e amostra pronta para entrar no equipamento (c).	99
Figura 4.19 - Curva de calorimetria de pasta de cimento Portland mostrando o típico pico ou ombro onde a segunda formação de etringita ocorre e subsequentemente um pequeno pico da formação da fase AFm (adaptado de BULLARD <i>et al.</i> , 2011).	99
Figura 4.20 - Curva típica TG, indicando o percentual de massa inicial (78,70%) e percentual de massa calcinada (69,77%). Curva típica DTG com indicação da perda de	

água combinada (até aproximadamente 371 °C), água ligada ao CH e descarbonatação do CC.	101
Figura 4.21 - Espectro de RMN MAS ^{29}Si típico das pastas de cimento Portland com a identificação do picos referente às ligações estruturais Q_0 , Q_1 e Q_2	103
Figura 4.22 - Espectro de RMN MAS ^{27}Al típico das pastas de cimento Portland com a identificação do picos referente às ligações estruturais Al_{iv} , Al_v e Al_{vi}	104
Figura 4.23 - Indicação do diâmetro limite (<i>threshold</i>) de uma pasta de cimento na curva de distribuição de poros típica.	106
Figura 4.24 - Indicação do diâmetro crítico ou característico de uma pasta de cimento na curva de distribuição diferencial de poros típica.	106
Figura 4.25 - Colocação da pasta de cimento no tubo de ensaio (a) e conjunto amostra-porta amostra sendo colocado no espectrômetro.	107
Figura 5.1 – Curvas granulométricas das cinzas.	109
Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das cinzas (à esquerda, aumento de 50 vezes) e detalhe da aglomeração das partículas (à direita, aumento de 500 vezes): CBCA1 (a-b), CBCA2 (c-d), CBCA3 (e-f) e CBCA4 (g-h).	112
Figura 5.3 – Análise termogravimétrica das cinzas: (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA 3 e (d) CBCA4.	114
Figura 5.4 – Difrátogramas das cinzas (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA3 e (d) CBCA4.	115
Figura 5.5 – Difrátogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA1.	116
Figura 5.6 – Difrátogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA2.	116
Figura 5.7 – Difrátogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA3.	117
Figura 5.8 – Difrátogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA4.	117
Figura 5.9 – Curvas granulométricas das cinzas CBCA_20 μm , CBCA_7 μm e CBCA_1 μm após os processos de moagem.	119
Figura 5.10 – Difrátogramas de raios X das cinzas CBCA_20 μm , CBCA_7 μm e CBCA_1 μm	120
Figura 5.11 – Curvas granulométricas da CBCA_20 μm , com aumento de 500 vezes (a) e 6000 vezes (b), CBCA_7 μm , com aumento de 500 vezes (c) e 10000 vezes (d) e, CBCA_1 μm , com aumento de 500 vezes (e) e 10000 vezes (f).	121
Figura 5.12 - Curvas de fluxo das pastas com CBCA.	123
Figura 5.13 - Variação do limite de escoamento das pastas com CBCA.	125
Figura 5.14 - Variação da viscosidade plástica das pastas com CBCA.	126
Figura 5.15 - Curvas de histerese das pastas com CBCA.	127
Figura 5.16 - Variação energia de cisalhamento das pastas com CBCA.	128
Figura 5.17 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_20 μm : fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).	130
Figura 5.18 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_7 μm : fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).	131

Figura 5.19 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_1µm: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).....	132
Figura 5.20 - Influência do tamanho da partícula de CBCA no calor de hidratação de pastas de cimento.	133
Figura 5.21 –Variação da taxa de liberação de calor (a) e calor total acumulado durante a hidratação da pasta de referência e pastas com CBCA, nos teores de 5,0%, 7,5% e 10,0% em relação a massa de cimento.....	136
Figura 5.22 - Curvas típicas tensão <i>versus</i> deformação das pastas com CBCA20µm (a), CBCA7µm (b) e CBCA1µm (c) com 28 dias de cura.	137
Figura 5.23 - Módulo de elasticidade (a) e deformação de pico (b) das pastas com CBCA20µm, CBCA7 e CBCA1µm com 28 dias de cura.....	138
Figura 5.24 - Resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20µm (a), CBCA_7µm (b) e CBCA_1µm (c) com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.	141
Figura 5.25 - Resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20µm, CBCA_7µm e CBCA_1µm nos teores de 5,0% (a), 7,5% (b) e 10,0% (c).	143
Figura 5.26 - Curvas DTG das pastas com pastas 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0% nas idades de 1 dia (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).....	146
Figura 5.27 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b) nas pastas 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0% com 1 dia, 3 dias e 28 dias de cura.....	148
Figura 5.28 - Curvas DTG das pastas com pastas 1µm_5,0%, 1µm_7,5% e 1µm_10,0% nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).	149
Figura 5.29 - Quantidade de água combinada (a) e CH nas pastas 1µm_5,0%, 1µm_7,5% e 1µm_10,0% com 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c) de cura.	151
Figura 5.30 - Quantidade de água combinada e CH nas pastas com teores de cinzas de: 5,0% (a-b), 7,5% de cinzas (c-d) e 10,0% (e-f) com 24 horas, 3 dias e 28 dias de cura.	152
Figura 5.31 - Espectros de RMN MAS ²⁹ Si do cimento Portland (a) e CBCA_7µm (b).	154
Figura 5.32 - Espectros de RMN MAS ²⁹ Si da pasta de referência (a), 7µm_10,0% (b) e 1µm_10,0% (c) com 3 dias de cura.	155
Figura 5.33 - Valores das áreas sob os picos Q ₀ , Q ₁ e Q ₂ nos espectro de RMN MAS ²⁹ Si pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 3 dias.	156
Figura 5.34 - Espectros de RMN MAS ²⁹ Si da pasta de referência (a), 7µm_10,0% (b) e 1µm_10,0% (c) com 28 dias de cura (*bandas rotacionais).	157
Figura 5.35 - Valores das áreas sob os picos Q ₀ , Q ₁ e Q ₂ nos espectro de RMN MAS ²⁹ Si pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 28 dias.	158
Figura 5.36 - Comprimento da cadeia (a), grau de polimerização (b) e grau de hidratação (c) do C-S-H nas pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 3 e 28 dias.	160
Figura 5.37 - Espectros de RMN MAS ²⁷ Al do cimento (a) e CBCA (b) (*bandas rotacionais).	161

Figura 5.38 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), 7 μm _10,0% (b) e 1 μm _10,0% (c) com 3 dias de idade (*bandas rotacionais).....	163
Figura 5.39 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 3 dias de idade.....	164
Figura 5.40 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), 7 μm _10,0% (b) e 1 μm _10,0% (c) com 28 dias de idade (*bandas rotacionais).....	165
Figura 5.41 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 28 dias de idade.....	166
Figura 5.42 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 3 dias de cura.	168
Figura 5.43 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, 7 μm _10% e 1 μm _10% com 28 dias de cura.	170
Figura 5.44 - Variação da distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência (a), 7 μm _10,0% (b) e 1 μm _10,0% (c) em função dos tempos de cura.	172
Figura 5.45 - Teor em água nos silicatos na pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% em função do tempo de reação, contado a partir do contato do cimento com a água (valores normalizados com relação ao sinal CPMG inicial).	173
Figura 5.46 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	174
Figura 5.47 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 da pasta 7 μm _10,0% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	176
Figura 5.48 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 da pasta 1 μm _10,0% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	177
Figura 5.49 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na da pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 10 horas (a), 20 horas (b), 30 horas (c), 40 horas (d) e 50 horas (e) de cura.	180
Figura 5.50 – Amostras obtidas com o processo sol gel: (a) silicato 1, (b) silicato 2, (c) silicato 3, (d) silicato 4, (e) gel 1, (f) gel 2, (g) gel 3, (h) gel 4.	182
Figura 5.51 – Amostras de géis e xerogéis: (a) gel 1, (b) xerogel 1, (c) gel 2, (d) xerogel 2, (e) gel 3, (f) xerogel 3, (g) gel 4, (h) xerogel 4.	182
Figura 5.52 – Valores de sílica presentes nas CBCAs e extraídas das pelo processo sol gel.....	184
Figura 5.53 – Curvas termogravimétricas (a) e derivada termogravimétrica (b) do gel 1, gel 2, gel 3 e gel 4.	186
Figura 5.54 – Difrátogramas de raios x do gel 1, gel 2, gel 3 e gel 4.	187
Figura 5.55 – Micrografia eletrônica de transmissão, escala de 100 nm: Gel1 (a) Gel2 (b) Gel3 (c) e Gel4 (d).....	188
Figura 5.56 – Mapeamento por EDS da nSG 4.	189

Figura 5.57 – Curvas granulométricas das sílicas géis (a) percentual passante e (b) volume acumulado.	190
Figura 5.58 - Curvas de fluxo das pastas com nSC e nSG.	193
Figura 5.59 - Variação do limite de escoamento das pastas com nSG e nSC.	194
Figura 5.60 - Variação da viscosidade plástica das pastas com nSG e nSC.	195
Figura 5.61 – Curvas de histerese das pastas com nSG (a) e nSC(b).	196
Figura 5.62 – Curvas de histerese de pastas de cimento com teores de SP variando entre 0% e 0,5% (SENFF <i>et al.</i> , 2010).	196
Figura 5.63 - Energia de cisalhamento das pastas com nSG e nSC.	198
Figura 5.64 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com nSG: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).	200
Figura 5.65 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com nSC: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).	201
Figura 5.66 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta com nSG (nSG) e sílica comercial (nSC): fluxo de calor (a,c,e) e calor acumulado (b,d,f).	202
Figura 5.67 – Variação da taxa de liberação de calor (a) e calor total gerado (b) na pasta de referência e pastas com nSG e nSC nos teores de 0,35%, 0,85% e 1,61% em relação a massa de cimento.	204
Figura 5.68 - Curvas típicas tensão <i>versus</i> deformação das pastas com nSG (a) e nSC (b) com 28 dias de cura.	205
Figura 5.69 - Módulo de elasticidade (a) e deformação de pico (b) das pastas com nSG e nSC, com 28 dias de cura.	206
Figura 5.70 - Resistência à compressão axial das pastas com nSG (a) e nSC (b) com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.	208
Figura 5.71 - Resistência à compressão axial das pastas com nSG e nSC com os teores de 0,35% (a), 0,85% (b) e 1,61% (c).	210
Figura 5.72 - Curvas DTG das pastas com pastas com nSG nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).	212
Figura 5.73 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b), em função do tempo de cura, nas pastas com nSG.	214
Figura 5.74 - Curvas DTG das pastas com pastas com nSC nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).	215
Figura 5.75 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b), em função do tempo de cura, nas pastas com nSC.	216
Figura 5.76 - Quantidade de água combinada e CH nas pastas com teores de nSG e nSC de: 0,35% (a-b), 0,85% (c-d) e 1,61% (e-f) com 24 horas, 3 dias e 28 dias de cura. ...	218
Figura 5.77 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da nSG (a) e nSC (b).	219
Figura 5.78 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 3 dias de cura.	221
Figura 5.79 - Valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectros de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 3 dias de cura.	221

Figura 5.80 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 28 dias de cura.	223
Figura 5.81 - Valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectros de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias.	223
Figura 5.82 – Comprimento da cadeia (a), grau de polimerização (b) e grau de hidratação (c) do C-S-H nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias.	225
Figura 5.83 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da nSC (a) e nSG (b).	227
Figura 5.84 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 3 dias de idade (*bandas rotacionais).	228
Figura 5.85 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de idade.	229
Figura 5.86 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 28 dias de idade (*bandas rotacionais).	230
Figura 5.87 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de idade.	230
Figura 5.88 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de cura.	233
Figura 5.89 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de cura.	235
Figura 5.90 - Variação da distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) em função dos tempos de cura.	238
Figura 5.91 - Teor em água livre nos silicatos na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% em função do tempo de reação, contado a partir do contato do cimento com a água (valores normalizados com relação ao sinal CPMG inicial).	239
Figura 5.92 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	240
Figura 5.93 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta nSG_1,61% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	242
Figura 5.94 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na nSC_1,61% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.	243
Figura 5.95 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência, nSC_1,61% e nSG_1,61% com 10 horas (a), 20 horas (b), 30 horas (c), 40 horas (d) e 50 horas (e) de cura.	245

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características das CBCA produzidas por CORDEIRO <i>et al.</i> (2008).....	15
Tabela 2.2 - Porosidade das pastas com nSC (0% - N0, 1% - NS1, 3% - NS3 e 5% - NS5) (RONG <i>et al.</i> , 2015).....	32
Tabela 2.3 – Área relativa (A_1/A_0) dos espectros pastas de referência, SN, SM, SMN e SC (RONCERO <i>et al.</i> , 2002).	41
Tabela 2.4 – Parâmetros referentes aos espectros de RMN de pastas de cimento com cinza ultrafina da casca de arroz (CORDEIRO, 2006).	44
Tabela 2.5 – Deslocamentos químicos considerados para a análise dos produtos de hidratação (ANDERSEN <i>et al.</i> , 2004).	49
Tabela 2.6 – Valores de tempo de relaxação, tamanho de poro e posicionamento da água na amostra (LANDEGHEM <i>et al.</i> , 2013 e McDONALD <i>et al.</i> , 2005).	56
Tabela 2.7 – Relação entre a dimensão do poro e o tempo de relaxação (AN-MING <i>et al.</i> , 2013).	58
Tabela 3.1 - Características da nanossílica comercial.	66
Tabela 3.2 – Características do cimento Portland.	67
Tabela 3.3 – Características do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante. ..	69
Tabela 4.1 - Consumo de materiais nas pastas com CBCA_20 μ m.	91
Tabela 4.2 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com CBCA_7 μ m.	92
Tabela 4.3 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com CBCA_1 μ m.	92
Tabela 4.4 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com nSG.....	93
Tabela 4.5 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com nSC.	93
Tabela 4.5 - Classificação do tamanho de poros de uma pasta de cimento hidratada e suas propriedades afetadas.	105
Tabela 5.1 – Características das cinzas coletadas.....	110
Tabela 5.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo das cinzas.....	113
Tabela 5.3 – Parâmetros de avaliação do refinamento.....	117
Tabela 5.4 – Quantificação pelo Método de Rietveld.....	118
Tabela 5.5 – Valores de tamanho de partículas, massa específica, superfície específica e atividade pozolânica.....	119
Tabela 5.6 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento nas pastas com CBCA.....	123
Tabela 5.7 - Limite de escoamento das pastas com CBCA.	124
Tabela 5.8 - Viscosidade plástica das pastas com CBCA.	126
Tabela 5.9 - Energia de cisalhamento das pastas com CBCA.....	128

Tabela 5.10 – Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com CBCA.	135
Tabela 5.11 – Valores de resistência à compressão, módulo de elasticidade e deformação de pico das pastas com CBCA20 μ m, CBCA7 e CBCA1 μ m, com 28 dias de cura.	137
Tabela 5.12 - Valores de resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20 μ m, CBCA_7 μ m e CBCA_1 μ m com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.	140
Tabela 5.13 - Valores de água combinada e CH nas pastas com CBCA_7 μ m.	147
Tabela 5.14 - Valores de água combinada e CH nas pastas com CBCA_1 μ m.	150
Tabela 5.15 - Graus de polimerização, graus de hidratação e comprimento de cadeia do C-S-H nas pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 e 28 dias.	159
Tabela 5.16 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 dias de cura.	168
Tabela 5.17 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 28 dias de cura.	171
Tabela 5.18 – Rendimento das extrações.	183
Tabela 5.19 – Composição de óxidos dos géis.	185
Tabela 5.20 – Parâmetros físicos e químicos das sílicas.	191
Tabela 5.21 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento nas pastas com nanopartículas.	192
Tabela 5.22 - Limite de escoamento das pastas com nSC e nSG.	194
Tabela 5.23 - Viscosidade plástica das pastas com nSG e nSC.	195
Tabela 5.24 - Energia de cisalhamento das pastas com nSG e nSC.	197
Tabela 5.25 – Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com nanossílicas.	204
Tabela 5.26 - Módulo de elasticidade e deformação de pico das pastas com nSG e nSC com 28 dias de cura.	205
Tabela 5.27 - Valores de resistência à compressão axial das pastas com nSG e nSC com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.	208
Tabela 5.28 - Valores de água combinada e CH nas pastas com nSG.	213
Tabela 5.29 - Valores de água combinada e CH nas pastas com nSC.	216
Tabela 5.30 - Graus de polimerização, graus de hidratação e comprimento de cadeia do C-S-H nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias.	225
Tabela 5.31 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de cura.	233
Tabela 5.32 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de cura.	236

1 INTRODUÇÃO

O cimento é composto principalmente por silicatos, aluminato, ferroaluminato e sulfato de cálcio. Esses constituintes, após o complexo processo de hidratação, formam, sobretudo, silicato de cálcio hidratado (C-S-H), hidróxido de cálcio e algumas fases de aluminatos e ferroaluminatos. O principal composto formado, o C-S-H, sofre variações de acordo com o meio em que a reação ocorre, o que lhe proporciona uma composição final indefinida (YOUNG *et al.*, 1998; BULLARD *et al.*, 2011).

Mediante a necessidade de compreender a fundo os fenômenos que ocorrem durante a hidratação do cimento e quais causam interferência no processo, estudos foram direcionados a analisar a cinética da reação (JUILLAND *et al.*, 2010; BELLMANN *et al.*, 2010), os fenômenos químicos e microestruturais (BULLARD *et al.*, 2011; LOTHENBACH *et al.*, 2007; LOTHENBACH *et al.*, 2008) e as características dos compostos formados em meios agressivos (BLANC *et al.*, 2010; KYRITSIS *et al.*, 2009). No entanto, todas essas modificações durante o processo de hidratação são ainda menos evidentes quando adições minerais, sejam elas inertes ou reativas, são incorporadas a misturas a base de cimento. O emprego desses materiais se tornou inevitável em decorrência da grande necessidade de se consumir menos cimento, em virtude dos impactos negativos ao meio ambiente e grande demanda de energia associados a esse importante material (LOHTIA e JOSHI, 1995). A lacuna está em entender quais as reais modificações causadas com esses materiais adicionais e, como manter ou melhorar as características dos materiais cimentícios produzidos com essas adições.

As pozolanas são materiais com alto teor de sílica ou sílica e alumina no estado amorfo, que quando finamente subdivididos reagem quimicamente com hidróxido de cálcio em presença de água para formar produtos hidráulicos estáveis (ACI CT 13, 2013). Dessa forma, o hidróxido de cálcio (CH), um cristal solúvel, que pode ser carbonatado e que não contribui muito para o desempenho mecânico do material, é consumido. Esse conjunto de reações entre sílica ou sílica e/ou alumina e hidróxido de cálcio é denominado, de forma geral, de reação pozolânica. Quando o material é composto por sílica a reação pozolânica produz uma quantidade adicional de C-S-H, com relação CaO/SiO_2 menor que o C-S-H produzido na hidratação do cimento. Por outro lado, quando a adição pozolânica possui alto teor de material aluminoso no estado

amorfo, essa alumina substitui total ou parcialmente o silício no C-S-H formando, assim, aluminatos de cálcio hidratados, aluminatos hidratados ou sílico-aluminatos de cálcio hidratados (LOTTHENBACH *et al.*, 2011; MASSAZZA, 1998). Com isso, a utilização de materiais pozolânicos proporciona ao material cimentício maior durabilidade, menor calor de hidratação, menor exsudação e/ou segregação e maior empacotamento (MEHTA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 1997).

Vários materiais pozolânicos têm sido amplamente estudados e comercializados, como cinzas volantes, sílica ativa e cinza da casca de arroz. Outras pozolanas tem merecido a atenção de pesquisadores nos últimos anos, como, por exemplo, cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e do capim elefante. A cinza do bagaço de cana-de-açúcar por si só é um resíduo de caráter pozolânico e fíler e, portanto, proporciona mudanças benéficas à estrutura hidratada (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 1998; CORDEIRO *et al.*, 2008; MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 2000; MORAES *et al.*, 2015; CASTALDELLI *et al.*, 2013), porém, sua reatividade está intimamente correlacionada com a temperatura de queima que causa mudanças químicas e físicas ao material (CORDEIRO *et al.*, 2009a; GANESAN *et al.*, 2007; MORALES *et al.*, 2009; BARROSO, 2011). Um dos grandes problemas encontrados diz respeito a sua contaminação por quartzo e carbono, que variam em função da usina agroindustrial. Isso, geralmente tem sido compensado com processos de moagem que contribuem para potencializar a atividade pozolânica das cinzas (CORDEIRO *et al.*, 2008; CORDEIRO *et al.*, 2009b). As pesquisas têm se concentrado na sua utilização das cinzas em argamassas e concretos, com análise de comportamento na escala macroscópica. Neste contexto, pouco se sabe sobre as alterações micro e nano estruturais que esse material causa quando utilizado em substituição parcial ao cimento. Somente CORDEIRO (2006) e SOUZA (2011) estudaram a nível nano e microscópico os produtos formados pela atuação das cinzas como pozolana. Contudo, em ambos os estudos apenas uma cinza foi avaliada e somente um teor de substituição de cimento foi estudado.

Com o advento da nanotecnologia no campo dos materiais cimentícios, as nanopozolanas estão se tornando mais uma alternativa para aumentar seu desempenho (SCRIVENER, 2009). Essas nanopartículas proporcionam à mistura maior velocidade de hidratação, além de melhorias das propriedades no estado fresco e endurecido (SOBOLEV e GUTIÉRREZ, 2005b). Muitos estudos aplicaram nanossílicas comerciais em pastas de cimento Portland, que mostraram aumento na quantidade calor liberado, grande consumo de CH (JO *et al.*, 2007), maior velocidade na formação de C-S-H

(BJÖRNSTRÖM *et al.*, 2004), redução do período de dormência (SENN *et al.*, 2009) e densificação da microestrutura (JO *et al.*, 2007; BELKOWITZ e ARMENTROUT, 2010).

ILER (1976) e KALAPATHY *et al.* (2000a) desenvolveram um método que utiliza pouca energia mecânica e térmica para a produção de sílica em forma de gel (rede tridimensional de partículas coloidais de sílica amorfa), de elevada pureza e partículas nanométricas. Nesse processo, é necessária uma fonte de sílica para a extração e, para tal, podem ser utilizados resíduos agroindustriais como cinzas da casca de arroz e do bagaço de cana-de-açúcar como fonte precursora.

A sílica gel foi produzida anteriormente a partir das cinzas da casca de arroz em alguns estudos (KALAPATHY *et al.*, 1999, 2000a-b, 2002; TANG e WANG, 2005; ZAKY *et al.*, 2008; CHAVES, 2008; LIMA, 2009; PRASAD e PANDEY, 2012; PIJARN *et al.*, 2010). Entretanto, somente a otimização do processo de extração de sílica gel da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) foi estudada até o momento (AFFANDI *et al.*, 2009), havendo, portanto uma grande lacuna a respeito das características desse gel em função da cinza utilizada e, de sua atuação quando empregado como pozolana em materiais a base de cimento.

Assim, nota-se que existem poucos estudos sobre o comportamento no estado fresco, na microestrutura e nanoestrutura de materiais cimentícios com cinza do bagaço de cana-de-açúcar e com sílica gel extraída da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Dessa forma, um estudo mais abrangente sobre o desempenho desses materiais em pastas de cimento se faz necessário.

1.1 OBJETIVOS

Para contribuir com o avanço dos estudos com cinza do bagaço de cana-de-açúcar e sílica gel em pastas cimentícias, a presente pesquisa tem os objetivos a seguir:

1.1.1 Objetivo geral

O objetivo geral é avaliar a influência de nano (rota química) e microaditivos minerais (rota mecânica) produzidos a partir da cinza do bagaço da cana-de-açúcar no processo de hidratação de pastas de cimento Portland por meio de diferentes técnicas analíticas.

1.1.2 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo geral, foram estipulados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar as características físico-químicas de cinzas do bagaço de cana de açúcar produzidas em quatro fontes geradoras diferentes;
- Determinar as características físico-químicas de partículas micro e submicrométricas a partir de cinza do bagaço de cana-de-açúcar;
- Analisar a influência do tamanho da partícula da cinza do bagaço de cana-de-açúcar no processo e produtos de hidratação de pastas cimentícias.
- Avaliar a influência das características da cinza do bagaço de cana-de-açúcar no rendimento da extração de sílica gel por meio do processo sol gel;
- Determinar as características físico-químicas de sílicas géis extraídas de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar produzidas em quatro fontes geradoras diferentes;
- Comparar o processo e produtos de hidratação de pastas cimentícias com sílica gel extraída da cinza do bagaço de cana-de-açúcar com os de pastas produzidas com nanossílica comercial.

1.2 ORGANIZAÇÃO DA TESE

Para apresentar a pesquisa, a tese foi organizada em sete capítulos, conforme a divisão a seguir:

Capítulo 1: Introdução ao tema - esse capítulo traz a importância do estudo, além dos objetivos e estrutura do trabalho;

Capítulo 2: Revisão bibliográfica - esse capítulo apresenta uma revisão sobre o processo de hidratação do cimento, materiais pozolânicos, nanotecnologia aplicada aos materiais cimentícios, emprego da cinza do bagaço de cana-de-açúcar

como pozolana e o fundamento de algumas técnicas empregadas no estudo de pastas cimentícias;

Capítulo 3: Materiais utilizados - esse capítulo traz a apresentação dos materiais utilizados no estudo com algumas características de partida para a pesquisa;

Capítulo 4: Métodos de análise e processamento - esse capítulo trata das técnicas e condições de ensaios utilizados na pesquisa;

Capítulo 5: Resultados e discussões - esse capítulo traz a análise dos resultados obtidos;

Capítulo 6: Considerações finais - esse capítulo traz as principais conclusões da tese, além de sugestões para trabalhos futuros;

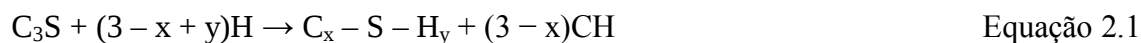
Capítulo 7: Referências bibliográficas - esse capítulo traz uma lista de todos os trabalhos utilizados na tese.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 REAÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

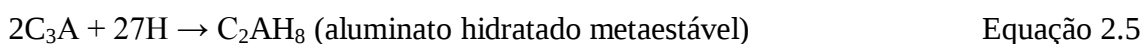
O cimento é composto principalmente por silicato tricálcico (C_3S), silicato dicálcico (C_2S), aluminato tricálcico (C_3A), ferroaluminato tetracálcico (C_4AF) e sulfato de cálcio ($C\check{S}$). De uma forma geral, a microestrutura formada após a hidratação do cimento é constituída de fases sólidas compostas por C-S-H, CH, trissulfoaluminatos de cálcio hidratado ($C_6A\check{S}_3H_{32}$, etringita), monossulfoaluminatos de cálcio ($3C_4\check{S}H_{12}$), produtos da hidratação da ferrita, partículas de cimento não hidratadas, materiais inerte, poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades), além de fases líquidas e gasosas (no interior dos poros). O C-S-H constitui a fase ligante mais importante por estabelecer entre si ligações de van der Waals que asseguram a aglomeração das fases sólidas e determinam sua coesão e adesão (YOUNG *et al.*, 1998).

As Equações 2.1 e 2.2 descrevem as reações de hidratação dos silicatos. Pode-se observar pelas incógnitas que a estequiometria das reações não é conhecida com precisão (BULLARD *et al.*, 2011). Essa imprecisão ocorre porque a quantidade de água presente no C-S-H varia com a temperatura (ZHANG, 2007).



Durante a produção de cimento, a gipsita é utilizada para evitar a reação abrupta do C_3A com a água durante a hidratação. O produto dessa reação é a etringita, como descrito pela Equação 2.3. Esse composto é altamente instável e reage, em seguida, com o próprio C_3A formando $3C_4\check{S}H_{12}$, como mostrado na Equação 2.4. O C_3A pode também reagir somente com a água e formar aluminato de cálcio hidratado (Equação 2.5) que, em seguida, transformam-se em compostos mais estáveis (Equação 2.6). De acordo com ZHANG (2007) o total de água combinada com os aluminatos muda com o tempo devido à quantidade de sulfato e carbonato e também em função das reações da ferrita. As reações de hidratação dos ferroaluminatos são descritas nas Equações 2.7, 2.8 e 2.9

de modo semelhante às desenvolvidas pelos aluminatos tricálcicos (BULLARD *et al.*, 2011; YOUNG *et al.*, 1998).



O conjunto dos produtos formados após as reações químicas de hidratação do cimento confere ao material cimentício endurecido as propriedades cimentantes que fazem do cimento o aglomerante hidráulico mais utilizado na construção civil. Os silicatos, aluminatos, ferroaluminatos hidratados e CH contribuem diferentemente para o desempenho do material cimentício; essa contribuição depende da quantidade formada de cada um deles. Por isso, é de grande importância a quantificação dos produtos hidratados com o objetivo de obter, por exemplo, um indicativo de velocidade de hidratação e da atividade pozolânica mediante consumo de CH por adições minerais. Uma forma de obter informações sobre a quantidade de produtos formados com a hidratação é a determinação da quantidade de água livre e quimicamente ligada aos produtos hidratados. Como todas as reações de hidratação envolvem água, quanto menor a quantidade de água livre na pasta, maior a quantidade de produtos gerados com a hidratação. Assim, correlaciona-se a quantidade de produtos formados com as características físico-mecânicas do material cimentício.

A pasta de cimento não possui uma microestrutura simples, mas um conjunto sucessivo de microestruturas com diferentes estágios de desenvolvimento, que, conseqüentemente, causam alterações mecânicas e na estrutura de poros. Além das mudanças microestruturais que ocorrem em função do grau de hidratação, cada fase presente possui características muito peculiares. O C-S-H é a fase em maior quantidade (50 a 60 % do volume) e a que determina as propriedades da pasta. Sua morfologia varia desde fibras pouco cristalinas até redes reticulares, além de possuir dimensões coloidais e tendência à aglomeração. Os grandes cristais de CH possuem forma

hexagonal (20 a 25 % do volume), sua morfologia costuma variar de indefinido a pilhas de grandes placas, e é afetada pela disponibilidade de espaço, temperatura de hidratação e impurezas presentes no sistema.

O sulfoaluminato de cálcio possui papel secundário nas relações microestrutura-propriedade e compõe 15 a 20 % do volume hidratado, a etringita é um cristal prismático de forma acicular que se transforma em monossulfato hidratado, na forma de cristais de placas hexagonais (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

A matriz de C-S-H é formada por tipos diferentes de C-S-H e os poros do gel e, determinar suas características é de indiscutível importância para a compreensão do comportamento físico-mecânico da pasta de cimento. Assim, para entender e justificar certos comportamentos da matriz é importante determinar algumas características do produto formado (YOUNG *et al.*, 1998).

O C-S-H não tem formulação química definida e sua estequiometria varia de acordo com a relação Ca/Si durante as reações de hidratação. TAYLOR (1950) definiu como C-S-H (I) o formado com a reação entre sílica e hidróxido de cálcio em temperatura ambiente e relação Ca/Si entre 0,8 e 1,5. O C-S-H (II) foi definido como o produto da reação do C_3S com água pura ou por sílica, CH e água, com relação Ca/Si entre 1,5 e 2,0. Além dessas peculiaridades, quando adições minerais com alto teor de alumina amorfa são utilizadas em misturas cimentícias ocorre à incorporação da alumina no silicato acarretando modificações na coesão e durabilidade da matriz. O que pode não ser benéfico, pois a coesão nas primeiras idades da pasta de cimento é função das forças entre as partículas carregadas de C-S-H e, essa força eletroestática sofre mudanças quando o Si é substituído pelo Al (PARDAL *et al.*, 2012).

De uma maneira geral, em decorrência das variações ocasionadas ao C-S-H durante o processo de hidratação e das consequências dessas mudanças na estrutura hidratada é necessário avaliar as alterações causadas com a utilização da cinza do bagaço de cana-de-açúcar (CBCA) e da sílica gel nas pastas de cimento. A heterogeneidade microestrutural pode acarretar efeitos negativos nas propriedades mecânicas. Os pequenos cristais de C-S-H, sulfoaluminatos de cálcio hidratados e aluminatos de cálcio hidratados possuem grandes áreas superficiais e adesividade. Porém, grandes cristais de CH possuem menor resistência, não apenas em função da sua baixa área superficial, mas por causa das forças de atração Van der Waals mais fracas e os com planos de clivagem preferenciais devido a sua tendência de formar uma estrutura mais orientada (YOUNG *et al.*, 1998).

O comportamento mecânico também está diretamente ligado à porosidade da pasta. Existe uma relação inversa entre porosidade e resistência nos sólidos. Além da fase hidratada, a pasta de cimento contém muitos vazios e a porosidade do material depende da quantidade de água adicionada na mistura e do grau de hidratação da amostra. Dessa forma, correlaciona-se a morfologia dos produtos de hidratação com a distribuição de poros e a resistência mecânica das pastas de cimento com o objetivo de possíveis mudanças na pasta hidratada após a utilização das amostras propostas nesse estudo.

A importância da análise microestrutural dos materiais cimentícios está no fato de que o desempenho observado na macroescala pode ser justificado pelas características observadas na micro e nanoescala. Assim, para superar os conhecimentos alcançados sobre os materiais cimentícios é necessário avançar na análise dos processos que ocorrem na micro e nanoescala (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008).

2.2 CINÉTICA DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

As fases constituintes do clínquer reagem a taxas diferentes; no caso do C_3S e do C_3A , o grau de reação no primeiro dia de hidratação está entre 40 e 60% para a alita e, entre 20 e 80% para o aluminato. Em contrapartida, o C_2S apresenta reação de menos de 20% entre 7 e 10 dias, o que tem sido justificado pelo fato da hidratação da alita inibir a dissolução da belita. Com relação à ferrita, o grau de reação é de aproximadamente 40% em 1 dia de hidratação (SCRIVENER e NONAT, 2011; KOCABA *et al.*, 2012). A cinética e o mecanismo da hidratação do cimento são influenciados por fatores como a dissolução de cimento, difusão dos reagentes, nucleação e crescimento dos produtos de hidratação. Além disso, fatores como a composição do cimento, presença de aceleradores ou retardadores da reação e utilização de adições minerais nas misturas também interferem sobremaneira na hidratação (BULLARD *et al.*, 2011).

As reações químicas desencadeadas simultaneamente durante a hidratação ocorrem em velocidades diferentes, e geram alterações na matéria e variações de energia (YOUNG *et al.*, 1998). Por isso, a cinética da reação de hidratação do cimento pode ser dividida em cinco partes: (I) Dissolução inicial: primeiras reações do cimento; (II) Indução: reação constante e lenta; (III) Período de aceleração: rápida precipitação

do CH e C-S-H; (IV) Período de desaceleração e (V) Período de reação lenta. A curva típica do calor de hidratação do cimento, em condições isotérmicas, em função do tempo é representada na Figura 2.1.

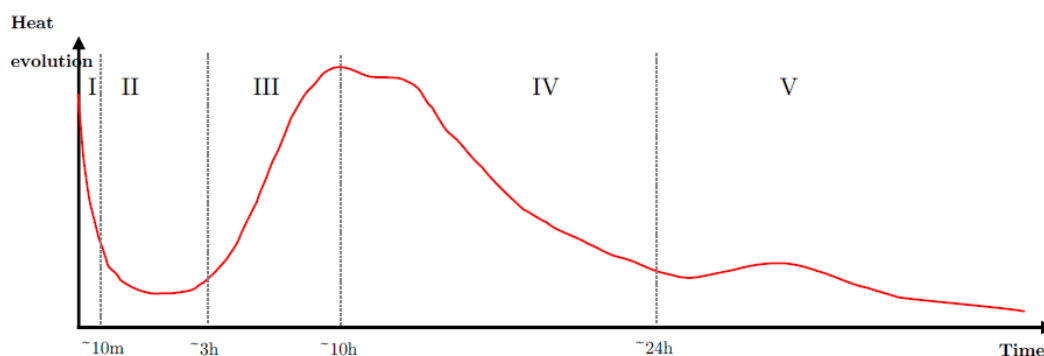


Figura 2.1 - Taxa de evolução de calor durante a hidratação de calor (KOCABA, 2010).

Na hidratação dos silicatos, nos primeiros minutos de hidratação (período I), ocorre a dissolução dos silicatos e formação dos primeiros silicatos de cálcio hidratados. Em seguida, inicia-se o período de indução ou dormência (período II), no qual o calor liberado diminui e se mantém constante por aproximadamente 3 horas. No período III ocorre o aumento do calor liberado devido à precipitação dos hidratos (formação de C-S-H e CH). Por fim, a velocidade da reação diminui devido à falta de espaço.

Na hidratação dos aluminatos, no período I ocorre, na microestrutura, principalmente a formação de etringita ($C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$). Este período inicial, de intensa reação, rapidamente dá lugar a um período de baixa emissão de calor (período II). No período III, há a retomada das reações de hidratação e, no período IV ocorre a exaustão do sulfato em solução, a velocidade da reação aumenta rapidamente devido à segunda formação de etringita a partir do sulfato adsorvido no C-S-H. Por fim, o período V, no qual após o consumo completo do sulfato, o C_3A reage com a etringita e forma monossulfoaluminato (BULLARD *et al.*, 2011).

Devido ao caráter exotérmico das reações de hidratação, o calor liberado pode definir a aplicação da mistura: processos de hidratação com grande liberação de calor podem ser utilizados em concretagens com baixa temperatura ambiente; misturas com baixo calor de hidratação podem ser utilizadas em peças com grande volume de concretagem. Dessa forma, a taxa de liberação de calor é um fator importante, e indica a velocidade da reação e, conseqüentemente, a velocidade do processo de hidratação. Com isso, determina-se o intervalo de tempo que a mistura é trabalhável antes do ganho

de resistência mecânica. O ideal são misturas com reação inicial lenta, com tempo suficiente para a moldagem das peças e, reação rápida após a moldagem para que as estruturas apresentem maiores taxas de ganho de resistência (MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Dessa maneira, devido à complexidade e importância do processo de hidratação, algumas pesquisas foram realizadas para avaliar a taxa de reação, com foco na origem do período de indução, taxa de controle no período de aceleração e fatores responsáveis pela desaceleração subsequente da hidratação. Outras pesquisas avaliaram também a taxa de aumento de resistência, meios de controlar e monitorar a estrutura hidratada e a distribuição de produtos de hidratação. Atualmente, as pesquisas têm sido direcionadas a estudar os fenômenos químicos e microestruturais que caracterizam a hidratação do cimento com toda a sua complexidade e interdependência (BULLARD *et al.*, 2011).

Alguns estudos foram direcionados a explicar a ocorrência e formas de controle do período de indução (JUILLAND *et al.*, 2010; BELLMANN *et al.*, 2010; SCHWEITZER *et al.*, 2007), outras analisaram os mecanismos de nucleação e crescimento dos cristais, usando modelagem numérica que simulou o desenvolvimento microestrutural de cimento (BISHNOI e SCRIVENER, 2009a-b) e, outros estudos analisaram o grau de hidratação, estrutura dos hidratos, estrutura de poros e a liberação de calor durante a hidratação (LOTHENBACH e GRUSKOVNJAK, 2007; LOTHENBACH *et al.*, 2008).

Além das pesquisas sobre o processo de hidratação do cimento, vários estudos analisaram novos sistemas cimentícios de menores impactos ambientais e, meios de melhorar as características do material cimentício mediante o emprego de adições minerais, além de análises direcionadas para a estrutura dos produtos de hidratação do cimento nesses sistemas cimentícios.

De maneira geral, as pesquisas foram concentradas nos mecanismos que regulam a hidratação dos materiais cimentícios, na incorporação de quantidades maiores de materiais complementares ao cimento e na produção de novos clínqueres. Esses estudos possuem o grande propósito de contribuir com a necessidade de se fazer mais com menos e, reduzir os impactos ambientais da indústria do cimento (SCRIVENER e NONAT, 2011).

2.3 ADIÇÕES MINERAIS

A utilização de alguns materiais como pozolanas transforma um passivo muitas vezes oneroso em proposta econômica, pois os custos e problemas ambientais associados a sua eliminação são muitas vezes minimizados ou eliminados. Tal emprego, corrobora com a necessidade de substituir o cimento por materiais pozolânicos, em virtude do cimento Portland ser um material caro e que demanda muita energia para a sua produção. Em suma, a utilização de materiais alternativos pode contribuir para a economia considerável nos custos, no consumo de energia e recursos naturais necessários à produção dos materiais a base de cimento (LOHTIA e JOSHI, 1995).

A química dos materiais cimentícios suplementares (MCS) é, em geral, caracterizada por apresentar uma quantidade menor de óxido de cálcio que o cimento Portland, como pode ser observado no diagrama ternário $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ da Figura 2.2. No diagrama, a disposição dos grupos está de acordo com a quantidade de óxidos que cada material possui. Quando os MCS são ricos em sílica ocorrem modificações na quantidade e nos tipos de hidratos formados e, conseqüentemente, no volume, porosidade e durabilidade dos produtos da hidratação. Devido a grande quantidade de sílica ocorre também a redução da relação CaO/SiO_2 (C/S) na fase C-S-H e maior consumo de portlandita. No caso de MCS ricos em alumina acontece o aumento da incorporação de Al no C-S-H, o que acarreta uma maior quantidade de aluminatos nos produtos hidratados (LOTHENBACH *et al.*, 2011; MASSAZZA, 1998).

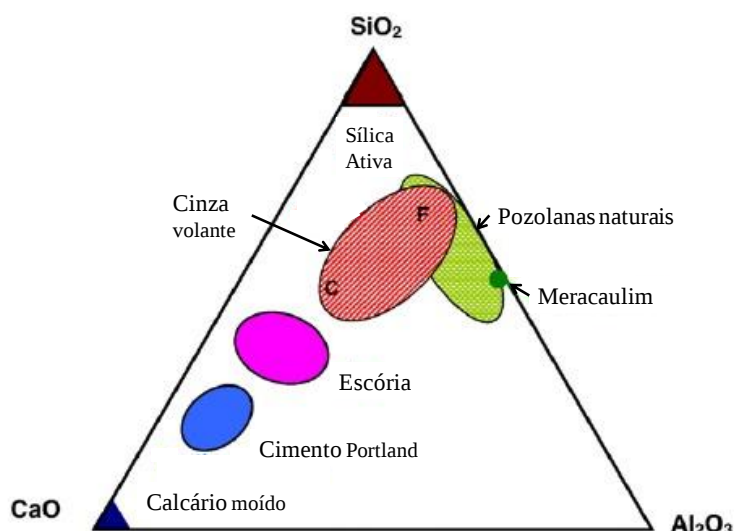


Figura 2.2 – Diagrama ternário CaO-Al₂O₃-SiO₂ (LOTHENBACH *et al.*, 2011).

A quantidade de CH no material cimentício é influenciada pela natureza das fases ativas da pozolana, razão CH-pozolana, taxa de reação, área superficial da pozolana, relação sólido-água da mistura, temperatura do meio, quantidade de pozolana, teor de substituição e pH da mistura (quanto maior o pH maior a velocidade de reação de hidratação) e grau de hidratação de clínquer (LOTHENBACH *et al.*, 2011; MASSAZZA, 1998).

Em geral, as reações pozolânicas iniciam depois que a hidratação do cimento começa e o CH torna-se disponível. E, conseqüentemente, o efeito de reações pozolânicas é geralmente manifestada em idades posteriores com aumento da resistência e redução da permeabilidade do material cimentício (LOHTIA e JOSHI, 1995). Se houver efeito de nucleação, em que a superfície extra funciona como sítio de nucleação para os produtos de hidratação das fases de clínquer, o período de aceleração é mais acentuado e, a taxa máxima de calor aumenta, em comparação as misturas produzidas somente com cimento.

SCRIVENER e NONAT (2011) afirmaram que as pesquisas nesse campo ainda estão em um estado embrionário, com conclusões generalizadas, sem a compreensão completa da reatividade dos MCS. A meta seria avaliar o grau de reação destes materiais independentemente do grau de reação dos componentes de clínquer. Porém, ainda falta aprimorar o emprego dos MCS conhecidos até o momento, desenvolver e utilizar novos MCS, além, de ser necessário compreender os mecanismos que controlam a taxa de reação dos MCS, sua interação com as fases de clínquer e, os parâmetros que afetam estes processos.

2.4 CINZA DO BAGAÇO DE CBCA COMO MCS

Em prol da corrida mundial por fontes de energia renovável, a biomassa tem sido vista como uma rota alternativa para diminuir os impactos causados pelo crescimento industrial (HOSSEINI *et al.*, 2011). Um dos primeiros estudos sobre a reação pozolânica das CBCA constatou que após a reação pozolânica com o CH, em presença de água, as cinzas do bagaço produzem como produto da reação o C-S-H (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 1998; MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 2001). Mudanças também ocorrem na estrutura cristalina, na porosidade e na resistência mecânica dos produtos da hidratação (MARTIRENA HERNANDEZ *et al.*, 2000).

Além do efeito químico (reação pozolânica), ocorre também à modificação causada pelo efeito fíler e de diluição da mistura seca (CORDEIRO *et al.*, 2008). Todas essas mudanças melhoram também a durabilidade dos materiais cimentícios mediante o refinamento dos poros, o que acarreta uma redução da permeabilidade e, consequentemente, uma menor deterioração meio a soluções ácidas e difusão de íons cloreto (SINGH *et al.*, 2000; GANESAN *et al.*, 2007).

O desempenho que a CBCA proporciona quando substitui o cimento, depende de algumas de suas características. Entre essas particularidades, podemos citar o teor de sílica amorfa, de carbono, diâmetro e morfologia das partículas e, fundamentalmente o processo de queima ao qual o material foi submetido. Em particular, para determinar a quantidade de sílica reativa, PÁDUA (2012) afirmou que seria importante determinar o teor de sílica amorfa no material uma vez que o amorfismo das cinzas contem outros materiais amorfos além da sílica.

O processo de queima da CBCA modifica a morfologia das partículas, a estrutura mineralógica e a composição química (PAYÁ *et al.*, 2002). A queima realizada de forma controlada gera cinzas mais reativas, e consequentemente, de melhor qualidade, desde que não realizada em temperaturas elevadas (CORDEIRO *et al.*, 2009a; GANESAN *et al.*, 2007; MORALES *et al.*, 2009; BARROSO, 2011). A temperatura de queima além de alterar as características químicas e físicas das cinzas, também causa variação na cinética da reação pozolânica, como comprovado por estudos que analisaram a cinética da reação pozolânica de CCA, cinza da palha do bagaço de cana-de-açúcar (CPBCA) e CBCA por modelo matemático sinético-difuso e método

químico acelerado (COCIÑA *et al.*, 2003; FRÍAS *et al.*, 2005; FRÍAS *et al.*, 2007; MORALES *et al.*, 2009).

Sabe-se que as pozolanas devem ser finamente subdivididas para tornarem-se reativas. O parâmetro mais usado para indicar a reatividade é o tamanho das partículas, uma vez que a taxa em que a reação pozolânica ocorre é proporcional à quantidade de superfície disponível (MINDESS *et al.*, 2002). As CBCA empregadas em substituição ao cimento Portland, não apresentam tamanho de partículas apropriado para desenvolver seu papel como pozolana. Isso acarreta a necessidade de processos de moagens a fim de deixá-las com menor granulometria.

O processo de moagem das cinzas também deve ser levado em consideração. Com a diminuição do tamanho das partículas proporciona-se o aumento do índice de atividade pozolânica ocasionado pelo aumento da área superficial. Desta forma, obtêm-se uma maior quantidade de cal fixada pelas cinzas, além de melhorar o empacotamento e a resistência à compressão do material cimentício (CORDEIRO *et al.*, 2008).

Um trabalho que mostrou a importância de moagens controladas para a produção de cinzas ultrafinas apropriadas a aplicação em materiais cimentícios foi o realizado por CORDEIRO *et al.* (2009b). Os resultados mostraram que a aplicação desses materiais requer em primeiro lugar o emprego de técnicas que lhes permita atingir a finura e homogeneidade adequadas à sua aplicação. CORDEIRO *et al.* (2008) analisaram cinzas obtidas com tempos de moagem de 8 min., 15 min., 30 min., 60 min., 120 min. e 240 min. A Tabela 2.1 apresenta os diâmetros médios das cinzas produzidas e suas respectivas atividades pozolânicas determinadas pelo método de Chapelle Modificado (RAVERDY *et al.*, 1980), observou-se que a diminuição do D_{50} por moagem foi acompanhada pelo aumento da atividade pozolânica.

Tabela 2.1 – Características das CBCA produzidas por CORDEIRO *et al.* (2008).

Tempo de moagem (min.)	D_{50} (μm)	Atividade Chapelle (Mg CaO/g)
8	27,5	45
15	19,8	93
30	12,0	101
60	5,6	141
120	2,7	279
240	1,7	298

Muito se tem falado do impacto final que a CBCA causa em materiais a base de cimento mas, pouco se tem dito sob a luz da micro e nano escala de seus produtos de reação de hidratação. Esse campo de estudo tem grande valor pois não há dúvida de que o desempenho dos materiais é controlado por processos físico-químicos da nanoestrutura e que isso é o que determina o desempenho dos materiais cimentícios a nível macroscópico (SCRIVENER e KIRKPATRICK, 2008; ZHU *et al.*, 2004).

CORDEIRO (2006) analisou a microestrutura de pastas com 20% do cimento Portland substituído por cinzas ultrafinas do bagaço da cana-de-açúcar com D_{80} de 8,48 μm , nas idades de 1, 7, 28 e 90 dias. Os resultados de difração de raios X mostraram que o CH não foi consumido de forma significativa pelas cinzas. As imagens obtidas por MEV mostraram que as pastas com cinzas apresentaram C-S-H mais denso e compacto. Mecanicamente falando, as pastas com cinzas foram menos resistentes em todas as idades de cura quando comparadas com a pasta de referência, o que foi atribuído à baixa reatividade do material. Porém, a análise por RMN mostrou a presença de mais produtos hidratados nas pastas com a cinza ultrafina além de um refinamento dos poros com uma redução de 20% do volume total de poros aos 90 dias de cura.

SOUZA (2011) analisou os produtos da hidratação de pastas de CBCA com cal (CBCA-CH), as relações C/S foram 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 e 1,4, com relação água/sólidos de 0,80 e idade de cura de 50 dias. Através de análises termogravimétricas observou-se que nas curvas DTG a presença dos seguintes compostos: C-S-H, CH, CaCO_3 , gehlenita hidratada (C_2ASH_8), aluminato tetracálcico hidratado (C_4AH_{13}) – em exceção de Ca/Si igual a 1,4, e hidrogranada (C_3ASH_6) – somente em C/S igual a 1,4. Além disso, nas curvas DTA não foi observada a formação de C-S-H (I). A estrutura formada mostrou-se mais densa quando comparada com os produtos de hidratação formados em pastas produzidas com CCA.

Todo esse empenho em analisar a influência da CBCA em materiais cimentícios nada mais é que uma contribuição do meio científico à redução do impacto ambiental causado pelos materiais a base de cimento. Porém, tão importante quanto, é sabermos empregar as ferramentas experimentais e teóricas disponíveis afim de realmente entender as relações entre as propriedades macroscópicas dos materiais cimentícios e os processos químicos e físicos que ocorrem na micro e nano-escala.

A análise macroestrutural, em concretos e argamassas, das cinzas do bagaço de cana tem sido realizada em muitos trabalhos (CORDEIRO *et al.*, 2012; BARROSO, 2011; FREITAS, 2005; CHUSILP, 2009), bem com seu emprego em pastas

(TANTAWY *et al.*, 2012; MARTIRENA HERNÁNDEZ *et al.*, 2010, FRÍAS e COCINA, 2007; MARTIRENA *et al.*, 2006). Entretanto, avanços maiores precisam ser dados com relação às mudanças causadas no processo de hidratação e nos produtos hidratados devido à substituição do cimento por CBCA.

Como pode ser observado, poucos foram os estudos que se detiveram em analisar os produtos formados nas reações da cinza do bagaço de cana-de-açúcar. Principalmente no que diz respeito ao C-S-H formado pelas reação e as mudanças de suas características mediante a hidratação de CBCA diferentes. Vale destacar a relevância do emprego de mais técnicas analíticas como meio de complementar o conhecimento já adquirido. De uma forma geral, a análise micro e nanoestrutural de material cimentício com CBCA é escassa.

2.5 NANOTECNOLOGIA

A última revolução industrial ocorreu com o advento da nanotecnologia e nanociência diz respeito ao estudo de materiais na nanoescala, usualmente realizado por meio de técnicas avançadas de caracterização, modelagem atômica ou molecular (SOBOLEV e GUTIÉRREZ, 2005a; SOBOLEV *et al.*, 2009).

A nanotecnologia refere-se ao conhecimento e manipulação de materiais na nanoescala que está entre o intervalo de 1 nm a 100 nm. Na construção civil a nanotecnologia vem sendo empregada mediante a utilização de vários materiais, dentre eles estão a nanossílica, nanoargila, óxido de titânio, nanotubos de carbono, microorganismos anaeróbios, nanocompósitos, nanofibras e nanopartículas em filmes. A aplicação desses materiais tem sido feita em materiais à base de cimento, aço, madeira, vidro e revestimentos (MANN, 2006; GE e GAO, 2008; ZHU *et al.*, 2004).

Entre os materiais estudados no campo da nanotecnologia na construção civil, estão as nanopozolanas. Essas nanopartículas causam maiores benefícios aos materiais cimentícios em comparação as pozolanas convencionais de tamanho na escala micro. Através da Figura 2.3 pode-se visualizar melhor a diferença de tamanho entre as nanopartículas e os materiais convencionais, e como essa redução de tamanho incrementa a área superficial de cada um.

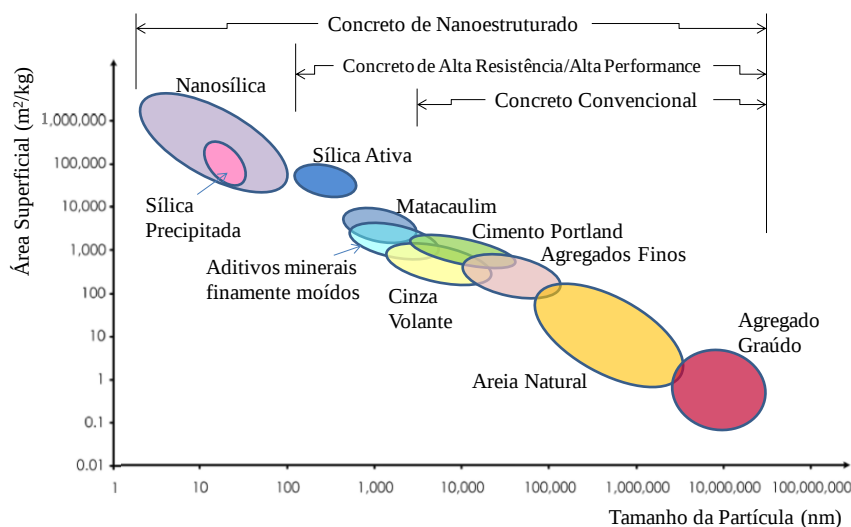


Figura 2.3 – Variação da área superficial em função do tamanho da partícula de materiais convencionais e nanomateriais (SOBOLEV *et al.*, 2009b).

Para estudos em nanoescala alguns trabalhos têm utilizados técnicas específicas para a análise de materiais cimentícios. SCRIVENER (2009), SANCHEZ e SOBOLEV (2010) descreveram algumas mais empregadas e que tem contribuído para o avanço do conhecimento: microscopia eletrônica de transmissão (MET), feixes focalizados de íons, microscopia de raios X moles, microscopia de força atômica (MFA), espalhamento de nêutrons a baixo ângulo, espalhamento de nêutrons a ultra baixo ângulo, espalhamento de quasi-elástico de nêutrons, ressonância magnética nuclear e análises de reações em ressonância magnética. Assim, as pesquisas utilizam essas novas tecnologias com o objetivo de caracterizar o comportamento nanoestrutural e descrever as mudanças causadas na estrutura dos materiais cimentícios.

As nanopartículas quando bem dispersas na pasta de cimento podem trazer algumas vantagens, tais como: aumento de viscosidade da fase líquida; preenchimento dos vazios entre os grãos de cimento; atuação como centros de cristalização de hidratos; aceleração da hidratação; favorecimento da formação de cristais menores e pequenos aglomerados uniformes de C-S-H, o consumo de CH e, conseqüentemente, formação de C-S-H adicional; melhora da estrutura da zona de transição agregado-matriz; aumento da resistência ao cisalhamento, resistência à tração e a resistência à flexão (SOBOLEV e GUTIÉRREZ, 2005b).

A nanotecnologia vai além da redução de tamanho dos materiais, tornando-se também uma questão de mudança de comportamento. A redução de tamanho até a

nanoescala ocasiona mudanças significativas, como por exemplo, na condutividade elétrica, absorção óptica, reatividade química e propriedades mecânicas dos materiais. Além, de aumentar grandemente a área superficial e conferir mudanças na energia e morfologia da superfície (SOBOLEV e GUTIÉRREZ, 2005a). Como exemplo, existem os materiais tradicionais como metais e cerâmicas que sofrem grandes mudanças quando estão na escala nanométrica, uma vez que o comportamento da superfície passa a ser dominante sobre o macro comportamento do material (HOLISTER, 2001).

Uma projeção estimou que a partir do ano de 2031 os materiais de construção produzidos a luz da nanotecnologia possuirão extrema resistência e tenacidade, sem oferecer perigo à saúde, com nível aceitável de sustentabilidade dos recursos e sejam ambientalmente inofensivos (BARTOS, 2006). Mas até o momento, por exemplo, não se sabe com precisão quando materiais cimentícios mais duráveis será uma realidade (PACHECO-TORGAL e JALALI, 2011).

2.6 PROCESSO SOL GEL

O método de sol gel envolve a síntese de uma rede de polímero inorgânico, por meio de reações químicas em solução baixas temperaturas. Neste processo, uma suspensão coloidal ou solução é transformada em gel através do estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre amostras moleculares (HENCH e WEST, 1990).

Com base nos estudos realizados por ILER (1976), CHAVES, (2008) e KALAPATHY *et al.* (1999, 2000a, 2002) o processo de formação do gel, suas características e fatores que governam o fenômeno podem ser discutidos, como a seguir.

A sílica gel é formada mediante um processo de polimerização que ocorre basicamente em três etapas: polimerização de monômero para formar partículas, crescimento de partículas e união de partículas em cadeias ramificadas. Essas cadeias formam redes que se estendem pela solução, o que causa um aumento de viscosidade até a formação do gel.

O processo de formação do gel está ilustrado na Figura 2.4. Durante os primeiros instantes em que o silicato de sódio (Na_2SiO_3) entra em contato com o ácido clorídico (HCl) ocorre a formação de ácido silícico, $\text{Si}(\text{OH})_2$. O ácido silícico, em soluções com concentrações menores que 2 mmol/l, permanece como monômero e, em

soluções concentradas é termodinamicamente instável, tendendo a polimerizar e formar ácido polissilícico de baixo peso molecular, que evolui até a formação de partículas coloidais.

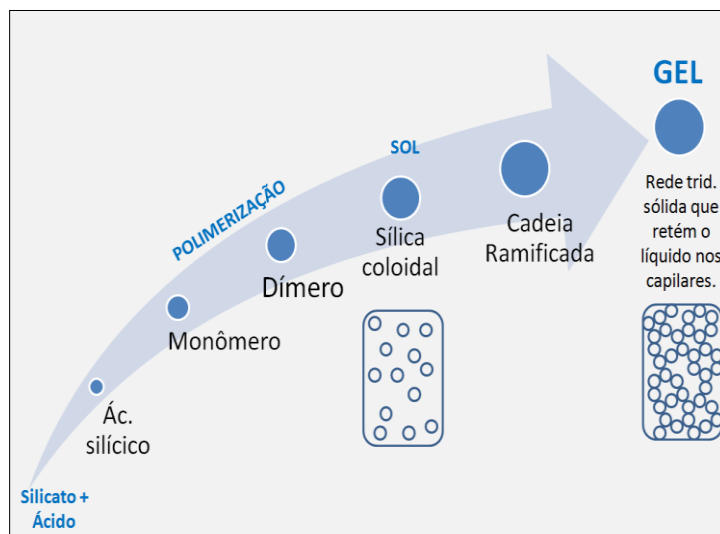
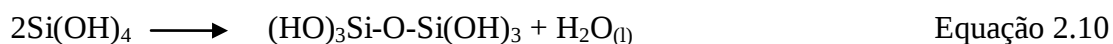


Figura 2.4 – Processo de formação do gel.

As partículas coloidais iniciam sua formação com a condensação de um monômero, formando um dímero em seguida. Esta estrutura continua o processo de condensação através das hidroxilas, com a formação das ligações siloxanas (Si-O-Si), até atingir o tamanho de uma partícula coloidal, descrita pela Equação a seguir:



O termo "sílica coloidal" neste caso é aplicado a dispersões estáveis ou sóis de partículas discretas de sílica amorfa. O sol é uma dispersão estável de partículas coloidais sólidas em um líquido. Estável, neste caso, significa que as partículas sólidas não se aglomeram a uma taxa significativa. Se o líquido for água, a dispersão é conhecida como um aquasol ou hidrosol. Se o líquido for um solvente orgânico, a dispersão é chamada um organosol (BERGNA e ROBERTS, 2006).

O sol, caso não esteja em condições estabilizadas, sofre um processo de agregação, onde as partículas coloidais se ligam e formam cadeias ramificadas, resultando em uma rede tridimensional sólida que retém o líquido nos capilares - o gel. A Equação a seguir ilustra esse processo.

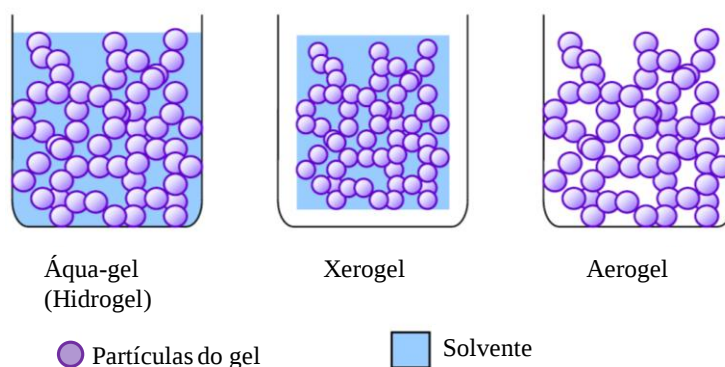


Figura 2.5 – (a) Aqua-gel, (b) Xerogel e (c) Aerogel (YUNOS, 2010).

2.6.1 Fatores que influenciam nas propriedades do gel

De acordo com CHAVES (2008), os principais fatores que influenciam a preparação da sílica gel são: pH, temperatura, presença de eletrólitos, concentração de SiO_2 e tamanho de partícula do sol. O pH afeta o tamanho para o qual as partículas crescem, principalmente antes da formação do gel, visto que a união das partículas ocorre quando a carga de suas superfícies está baixa. Entre valores de pH 5 e 7 a aglomeração é maior. As partículas menores são formadas em pHs menores que 6. No pH 2 as cargas das superfícies são iguais e a aglutinação não ocorre (ponto isoelétrico).

Alguns eletrólitos, como sódio, cloro e amônia, conduzem à precipitação em lugar da gelificação; outros, como a amônia, afetam a taxa de gelificação, bem como o tamanho e a geometria de empacotamento das partículas. Quanto maior a concentração de SiO_2 , menor a distância entre as partículas e, portanto, mais rápida a gelificação. A taxa de condensação e tempo de formação do gel são inversamente proporcionais ao quadrado da concentração de sílica e influenciada pelo pH e agentes coagulantes (íons sódio e cloro). Por fim, o aumento da temperatura, que intensifica os choques entre as partículas, o que ocasiona o aumento do tamanho das partículas do sol.

O gel pode ser seco para fins específicos, onde a presença da água não é adequada. A secagem foi usada em muitos trabalhos para a utilização de sílica gel em materiais cimentícios. A secagem lenta reduz o gradiente de tensão e por sua vez, a substituição de água por álcool reduz a tensão superficial durante a evaporação da água (BERGNA e ROBERTS, 2006). No primeiro estágio da secagem, o gel se retrai devido à perda de líquido por evaporação e a interface líquido-vapor continua na superfície

externa do gel. No segundo estágio, o gel está suficientemente rígido e não mais retrai e a interface líquido-vapor retorna para o interior do gel. No terceiro estágio, o líquido que está em cavidades isoladas pode sair por difusão gasosa (BRAMBILLA, 2007).

2.7 SÍLICA GEL

2.7.1 Resíduos agroindustriais como precursores moleculares no processo sol gel

As cinzas da casca de arroz foram utilizadas como fonte de sílica, no processo sol gel, nos estudos realizados por KALAPATHY *et al.* (1999, 2000a-b e 2002), TANG e WANG (2005), ZAKY *et al.* (2008), CHAVES (2008), LIMA (2009) e, PRASAD e PANDEY (2012). No estudo desenvolvido por PIJARN *et al.* (2010) foram produzidas sílicas géis, a partir da casca de arroz, com várias modificações no processo de extração. Os resultados mostraram que todas as sílicas géis apresentaram elevada pureza e partículas nanométricas.

LIMA (2009) analisou o potencial pozolânico de sílica gel extraída da cinza da casca do arroz, em pastas de cimento com 2,5%, 5% e 7% de sílica gel em substituição em massa de cimento. A autora reduziu o teor de umidade da sílica gel com álcool etílico e secagem em baixa temperatura. A sílica gel produzida apresentou atividade pozolânica, pelo método de Chapelle Modificado, de 787 mg CaO/g (RAVERDY *et al.*, 1980) e pureza de 91,55 % de SiO₂. Nas pastas, a sílica gel aumentou o consumo de CH e aumentou a resistência à compressão axial das pastas.

Cinzas da casca do arroz também foram utilizadas como precursores moleculares na produção de sílica xerogel no estudo desenvolvido por THUADAIJ e NUNTIYA (2008). Nesse trabalho, a cinza residual foi queimada a 700 °C por 6 h, lavada com ácido clorídrico (6 N, por 4 h), lavada com água deionizada e agitada em solução de NaOH (2 N, por 10 horas). A solução formada teve o pH reduzido com ácido sulfúrico concentrado (pH de 7,5 a 8,5). A sílica precipitada foi lavada com água deionizada quente e seca a 50 °C durante 48 h em estufa. A amostra obtida apresentou estrutura amorfa, aglomerados de 50 nm (Figura 2.6) e superfície específica de 656

m²/g. A sílica após a secagem (sílica xerogel) foi usada em pastas de cimento Portland nos teores de 2, 4, 6 e 10 % em massa. A relação água-material cimentício foi de 0,5. A cura das amostras foi submersa em água a 20 °C por 7 e 28 dias. Os resultados mostraram que todas as pastas com sílica xerogel apresentaram resistência maior que a referência, o maior valor de resistência obtido foi na pasta com 10% de sílica xerogel que obteve 63 MPa aos 28 dias, a pasta de referência na mesma idade obteve aproximadamente 39 MPa.

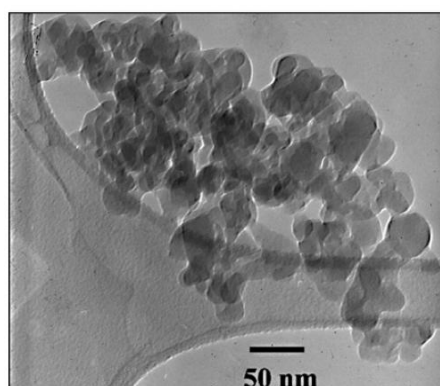


Figura 2.6 - Sílica produzida pelo processo sol gel utilizando cinza da casca de arroz (THUADAIJ e NUNTIYA, 2008).

A CBCA foi utilizada como fonte de SiO₂ para a produção de sílica xerogel no estudo desenvolvido por AFFANDI *et al.* (2009) que avaliou algumas alternativas metodológicas para produzir sílica de maior pureza. Os resultados mostraram que a simples lavagem do gel com água contribui para a obtenção de sílica com pureza com 99,16% de SiO₂. A CBCA utilizada apresentava estrutura cristalina e, a sílica obtida apresentou estrutura completamente amorfa como pode ser observado nos difratogramas da Figura 2.7. A aglomeração da sílica xerogel e a morfologia da partícula podem ser observadas na Figura 2.8.

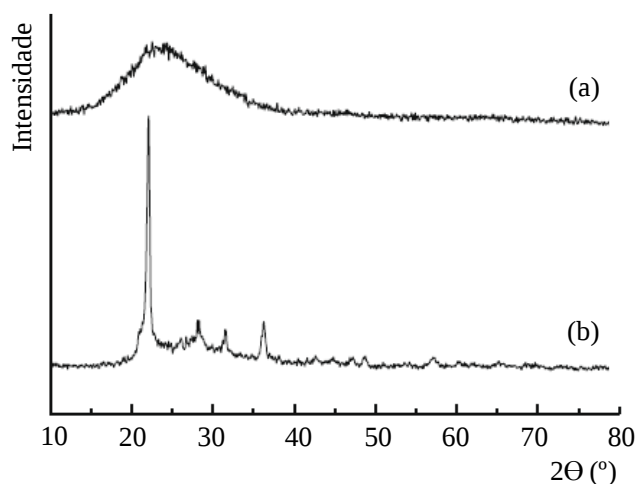


Figura 2.7 – Difratomogramas da sílica extraída pelo processo sol gel da cinza do bagaço (a) e difratograma da CBCA utilizada na extração (b) (AFFANDI *et al.*, 2009).

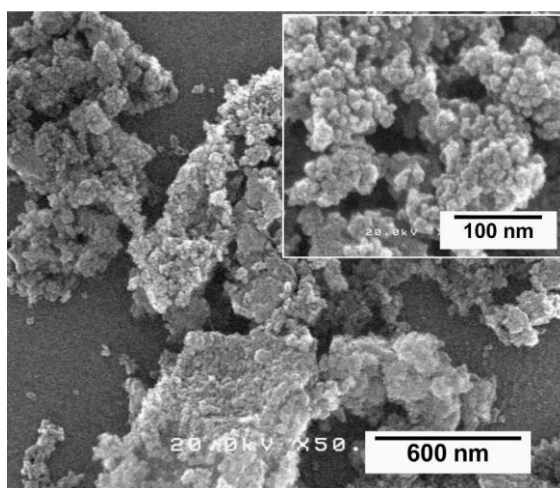


Figura 2.8 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da sílica extraída da CBCA (AFFANDI *et al.*, 2009).

No trabalho desenvolvido por NAZRIATI *et al.* (2014) também foi estudada a produção de sílica xerogel extraída da CBCA. A metodologia incluiu algumas modificações da superfície do gel e, secagem em pressão ambiente. Após a extração, dois métodos foram sugeridos para a produção e tratamento superficial das nanopartículas. No método I foi realizada a titulação com 1 N de NH_4OH até pH 4, para induzir a formação do gel. Em seguida o gel foi seco a 40 °C durante 18 h e 60 °C durante 1 h e por fim, a 80 °C sob pressão atmosférica durante 24 h. No método II, não foram utilizados trimetilclorosilano, hexametildisilazano, hexano e piridina no tratamento e extração do gel. A sílica xerogel obtida foi seca a 40 °C durante 18 h, a 60 °C durante 1 h e filtrada a 80 °C durante 24 h. O objetivo desses tratamentos foi evitar a

condensação e a retração da estrutura do gel durante a secagem à pressão ambiente. Ao final do processo, a sílica xerogel era hidrofóbica, com estrutura de aerogel, área superficial, de 450 a 1114 m²/g, e o volume de poro entre 0,75 a 2,16 cm³/g. Os autores não avaliaram o desempenho pozzolânico da sílica extraída.

2.7.2 Sílica gel em materiais cimentícios

SOBOLEV *et al.* (2010) estudaram a influência da variação dos parâmetros de extração em algumas características de sílica extraída e a aplicação dessa sílica em argamassas. Como precursor molecular foi utilizado o tetraetoxissilano (TEOS, 98% da Aldrich) e amônia como catalisador. Nesse trabalho, a sílica extraída apresentou diâmetros entre 5 nm e 70 nm, com superfície específica (B.E.T.) entre 116,0 e 510,0 m²/kg foram produzidas a partir do processo sol gel (Figura 2.9). A variação do tamanho e da área superficial foi analisada em função da variação das proporções de molares de TEOS/Etanol/H₂O.

Os autores avaliaram a resistência à compressão de argamassas com o teor de substituição do cimento por 0,25% da sílica produzida e a/c de 0,3. A argamassa com sílica atingiu às resistências de 64 MPa com 1 dia de idade e, 96 MPa com 28 dias. Em idades correspondentes, a argamassa de referência obteve 53 MPa e 86 MPa. Ao fim, os autores sugeriram que para melhorar a dispersão das nanopartículas seria necessário obter nanossílica no estado líquido e que, existe a necessidade de avaliar os efeitos da sílica extraída na hidratação dos sistemas à base de cimento Portland.

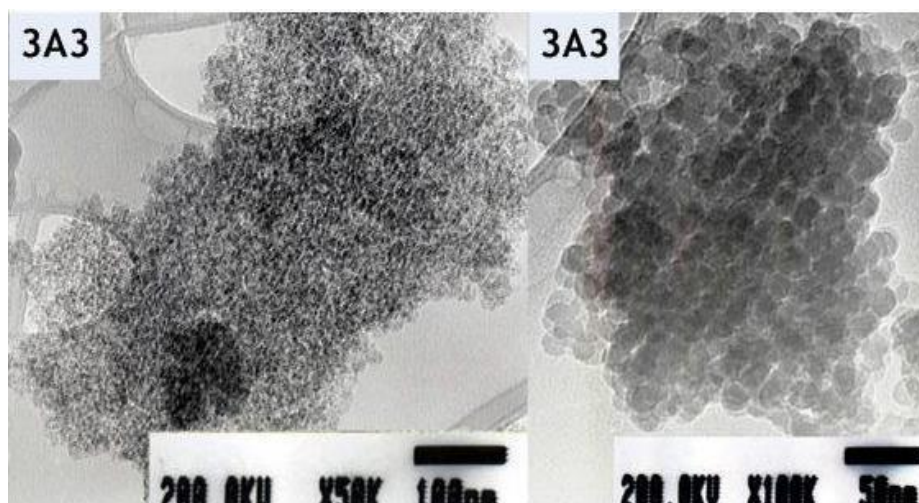


Figura 2.9 - Sílica gel produzida pelo processo sol gel com TEOS (SOBOLEV *et al.*, 2010).

2.8 NANOSSÍLICA COMERCIAL EM PASTAS DE CIMENTO

A utilização de nanossílica comercial (nSC) em concretos e argamassas vem sendo alvo de várias pesquisas com o objetivo de avaliar sua influência em algumas características do material cimentício tais como, a resistência à compressão e tração, demanda de água, tempo de pega, calor de hidratação, absorção, resistência química ao ataque de sulfatos e difusão de íons cloretos (SADRMOMTAZI e BARZEGAR, 2010; GHASEMI *et al.*, 2010; NAZARI e RIAHI, 2010; NILI *et al.*, 2010; GIVI *et al.*, 2010; JALAL *et al.*, 2012; LTIFIA *et al.*, 2011; ZHANG e ISLAM, 2012; TOBÓN *et al.*, 2011; HARSH *et al.*, 2011). Geralmente, nessas pesquisas foram utilizadas nSC industrializadas de elevada pureza (teor de SiO_2 maior que 93%), partículas que variaram de 9 nm a 100 nm e teores de substituição de cimento por nSC entre 0,5 % e 10%.

Em pastas de cimento Portland com nanossílica na maioria das vezes são analisados a evolução do calor liberado durante a hidratação, o posicionamento do pico máximo de calor liberado, a duração do período de indução e algumas pouquíssimas microanálises e difratogramas dos produtos de hidratação. JO *et al.* (2007) compararam a evolução do calor de hidratação de pastas com 10% de nanossílica (99% de SiO_2 , tamanho médio de partículas de 40 nm). Os resultados indicaram que a adição de nSC aumentou a quantidade de calor desenvolvido durante o endurecimento do cimento.

No estudo realizado por KONG *et al.* (2013) foi estudada a hidratação do cimento com nSC, superfície específica de 157,8 m²/g e diâmetro entre 20 nm e 30 nm. Com base em ensaios de adsorção de cálcio, os autores concluíram que a nSC acelerou a hidratação do cimento devido à rápida adsorção de cálcio. Isso proporcionou uma sub-saturação de íons de cálcio, o que permitiu uma maior velocidade de dissolução do cálcio e, portanto, um aumento da liberação de calor. Resultados semelhantes também foram obtidos por TOBÓN *et al.* (2012) onde a utilização da nSC também aumentou a taxa de hidratação de pastas de cimento.

Em outro estudo, em pastas de cimento branco, a adição de nSC também alterou a cinética das reações de hidratação. Nas pastas com nSC a hidratação da alita e belita foi acelerada e, o calor de hidratação dos picos da fase alumina e da transformação da etringita em monossulfoaluminato foram maiores (SÁEZ DEL BOSQUE *et al.*, 2014).

ZHANG *et al.* (2012) afirmaram que o método de dispersão e o tamanho da nSC modificaram a duração do período de dormência. Os resultados obtidos mostraram que a dispersão por ultrassom causou a diminuição do período de dormência e a diminuição do tamanho da nSC, não causou grandes modificações no processo de hidratação.

No trabalho desenvolvido por RONG *et al.* (2015) com pastas contendo 0%, 1%, 3% e 5% de nSC (diâmetro médio de 20 nm, estrutura amorfa e teor de SiO₂ maior que 99,5%) os resultados mostraram quanto maior o teor de nSC, menor é a duração do período de dormência.

COLLODETTI *et al.* (2011) comprovaram que a velocidade da reação de hidratação de pastas com nanopozolanas sofreu influência do teor de superplastificante empregado nas misturas. Os resultados mostraram que quanto maior o teor de nanopartícula empregado, maior o teor de superplastificante necessário para manter a trabalhabilidade da mistura, e menor foi o grau de hidratação observado. Em outro estudo, SENFF *et al.* (2009) concluíram que o emprego de nSC, (99,4% de SiO₂, tamanho médio de partículas de 9 nm) antecipou o tempo de pega das pastas e reduziu o período de dormência. Resultados semelhantes também foram encontrados por ZHANG e ISLAM (2012) que afirmaram ainda que essas modificações foram maiores em materiais cimentícios com nSC do que em pastas com microssílica.

Alguns modelos matemáticos foram utilizados por QUERCIA *et al.* (2012) para avaliar a demanda de água e a trabalhabilidade de pastas de cimento com nSC (Figura 2.10). Os resultados mostraram que quanto menor o diâmetro da nSC, maior a demanda de água para manter a mesma trabalhabilidade e que essa interferência negativa na

trabalhabilidade, pode ser reduzida com a dispersão das nanopartículas em água antes de colocá-la em contato com o cimento.

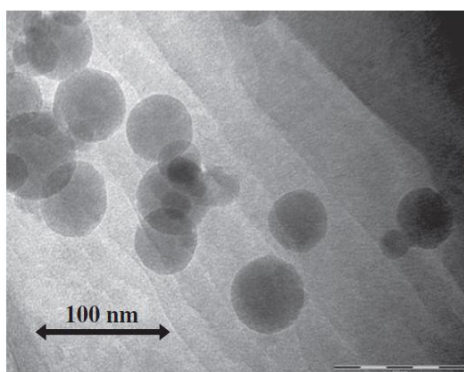


Figura 2.10 – Partículas de nanossílica coloidal (QUERCIA *et al.*, 2012).

KONTOLEONTOS *et al.* (2012) também constataram que a trabalhabilidade diminuía e, a viscosidade aumentava com o aumento da quantidade de nSC nas pastas de cimento. O mesmo foi constatado no estudo realizado por KONG *et al.* (2013), onde as pastas com nSC (superfície específica de $157,8 \text{ m}^2/\text{g}$ e diâmetro entre 20 nm e 30 nm) também sofreram aumento de viscosidade quando produzidas com nSC.

SENN *et al.* (2009) analisaram o efeito de nSC na reologia e em outras características no estado fresco de pastas e argamassas. A nSC foi utilizada em teores de 0% a 2,5%, em massa, a/c de 0,35 e com mesmo teor de superplastificante em todas as amostras. Os resultados mostraram que os valores de tensão de escoamento foram 66,5% maiores nas pastas com nSC e, os valores de viscosidade plástica sofreram aumento de apenas 3,6%.

Em contrapartida os ensaios realizados por ZAPATA *et al.* (2013) mostraram que com relações água-cimento pequenas, o uso de baixos teores de nSC podem melhorar a trabalhabilidade de pastas de cimento e, que para teores maiores de substituição, o aumento da trabalhabilidade ocorre em pastas com alta relação água-cimento.

SHIH *et al.* (2006) estudaram o efeito de partículas esféricas de nSC (20 nm) em pastas de cimento. Os teores utilizados foram 0%, 0,2%, 0,4%, 0,6% e 0,8%, em relação à massa de cimento e relação água-cimento de 0,55. As pastas foram analisadas nas idades de 7, 14, 28 e 56 dias, com o objetivo de identificar os efeitos das nanopartículas sobre a microestrutura e as propriedades da pasta de cimento. Os resultados mostram que a resistência à compressão nas quatro idades aumentou com o aumento da

quantidade de nSC. A pasta com o teor de 0,6% mostrou a resistência à compressão mais alta entre todas as idades com o maior valor de 65,62 MPa na idade de 56 dias. O desempenho foi atribuído, primeiro, ao feito de empacotamento e, segundo, ao efeito pozolânico. Resultados semelhantes foram encontrados por ZAPATA *et al.* (2013) que analisaram a adição de nSC em combinação com superplastificante e registrou o aumento da resistência à compressão de materiais a base de cimento.

BERRA *et al.* (2012) realizaram um estudo sobre o efeito da nSC na trabalhabilidade e na resistência à compressão de pastas de cimento. A sílica comercial possuía teor de SiO_2 de 98,1% e superfície específica B.E.T. de $345,0 \text{ m}^2/\text{g}$ (Figura 2.11). Com relação aos ensaios mecânicos, as pastas com nSC não apresentam ganho de resistência, pois o ajuste da trabalhabilidade das pastas foi feito com o aumento da água de mistura, em vez de utilizar aditivo superplastificante para esse ajuste.

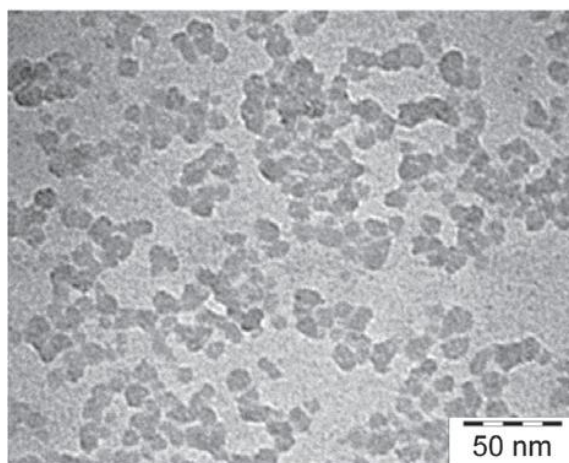


Figura 2.11 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial (BERRA *et al.*, 2012).

No trabalho desenvolvido por RONG *et al.* (2015), os efeitos de nSC (0%, 1%, 3% e 5% de substituição do cimento, em massa) sobre o desempenho mecânico, processo de hidratação e evolução da microestrutura de compósitos cimentícios foram investigados. A nSC possuía diâmetro médio de 20 nm (Figura 2.12), estrutura amorfa e pureza maior que 99,5% SiO_2 . Os resultados mostraram que a resistência à compressão e à flexão aumentou com o aumento do teor de nSC até 3%. E que devido à aglomeração de partículas nSC, as propriedades mecânicas ligeiramente diminuíram quando o teor de nSC era mais do que 3% (Figura 2.13). A porosidade e o diâmetro médio dos poros das pastas também diminuíram com o aumento do teor de nSC e com o

aumento do tempo de cura, indicando um refinamento da estrutura de poros (Tabela 2.2).

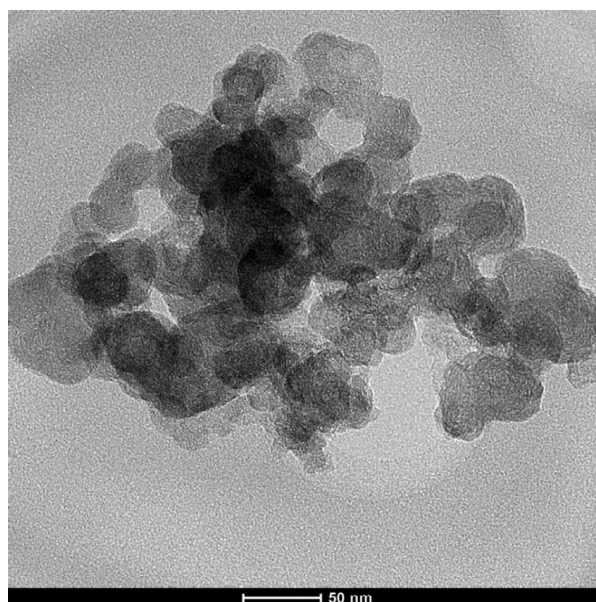


Figura 2.12 - Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial (RONG *et al.*, 2015).

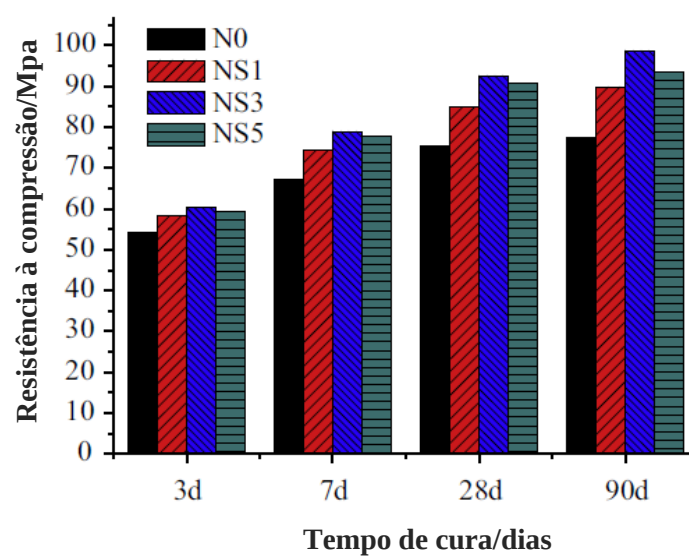


Figura 2.13 - Resistência à compressão de pastas com nanossílica, NS (0% - NS0; 1% - NS1; 3% - NS3 e 5% - NS5) (RONG *et al.*, 2015).

Tabela 2.2 - Porosidade das pastas com nSC (0% - N0, 1% - NS1, 3% - NS3 e 5% - NS5) (RONG *et al.*, 2015).

Tempo de cura	Porosidade (%)			
	N0	NS1	NS3	NS5
3d	19.1	17.1	16.4	18.5
7d	17.2	14.8	12.8	15.3
28	15.7	13.5	12.1	14.3

O processo de hidratação de pastas de cimento com nSC (1% a 5% em substituição a massa de cimento) foi avaliado no estudo de dosagem de concretos de alto desempenho com baixo consumo de cimento realizado por YU *et al.* (2014). A nSC utilizada tinha o diâmetro médio de 120 nm e superfície específica B.E.T. de 22,7 m²/g. O grau de hidratação das pastas com nSC foi determinado com base na quantidade de água livre e quimicamente ligada determinada por análises termogravimétricas aos 28 dias. Na Figura 2.14 estão os valores de grau de hidratação das pastas em função do teor de nSC utilizado. Por análises termogravimétricas, os valores de água quimicamente ligada à etringita foram maiores nas pastas com nSC e, os valores de água quimicamente ligada ao CH foram menores.

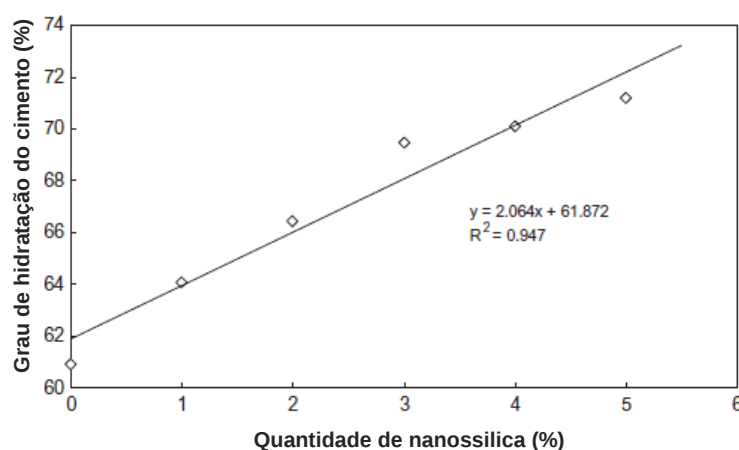


Figura 2.14 - Grau de hidratação de pastas de cimento com diferentes quantidades de nSC aos 28 dias de idade (YU *et al.*, 2014).

JO *et al.* (2007) determinaram as quantidades de CH nas pastas de cimento com 10% de nSC e 10% de microsilica (mS). Os resultados indicaram que as pastas que possuíam nSC apresentaram 4,06% de CH, a menor quantidade quando comparada com o teor de CH na pasta com mS (6,09%) e na pasta de referência (8,89%). Assim, devido

a redução da quantidade de CH nas pastas com sílica, os autores concluíram que a ação pozolânica das partículas é maior quanto menor for o tamanho da partícula.

Em tempos de hidratação menores, como por exemplo, 9 horas, a adição nSC contribui para o aumento da produção de CH em comparação com amostras sem nSC. Assim, a presença dos cristais de CH pode ser um indicativo de que a hidratação do cimento foi acelerada pela presença da nSC (SENFF *et al.*, 2009). O que foi de acordo com o trabalho desenvolvido por LTIFIA *et al.* (2011), QING *et al.* (2007) e LIN *et al.* (2008), que afirmaram que a nSC acelera o processo de hidratação do cimento.

No estudo realizado por TOBÓN *et al.* (2012) através do ensaio de análise termogravimétrica de alta resolução observou-se que as pastas com nSC apresentaram mais produtos hidratados, principalmente C-S-H e C-A-H. A quantidade de C-S-H, por exemplo, aumentou 20% e 34%, em pastas com 5% e 10% de nSC, respectivamente.

Mudanças na hidratação C_3S foram observadas por BJÖRNSTRÖM *et al.* (2004), que utilizaram a espectroscopia no infravermelho (FTIR) para monitorar a hidratação do C_3S puro em pastas com 1% e 5% de nSC com partícula com tamanho de 5 nm de diâmetro e idade de cura de 4h, 8h e 12 h. Os autores concluíram que a sílica acelerou a dissolução do C_3S e tornou mais rápida a formação do C-S-H.

A microestrutura da pasta com nSC mostram uma formação mais densa e compacta da estrutura hidratada, além de uma menor quantidade de cristais de CH (JO *et al.*, 2007; BELKOWITZ e ARMENTROUT, 2010). JI (2005) afirmou que as nSC preencheram os vazios da estrutura de gel C-S-H e atuaram como núcleo de ligação entre as partículas do C-S-H, tornando a estrutura do material cimentício mais densa. Essa densificação da estrutura também aumentou quando o teor de nSC foi maior, como mostrou o estudo realizado por STEFANIDOU e PAPAYIANNI (2012), que analisaram micrografias de pastas, com 0,5 % e 5% de nSC. Os resultados de MEV indicaram que o maior teor de nSC gerou produtos de hidratação de maior densidade em comparação com as pastas com teores menores. De forma semelhante, KONTOLEONTOS *et al.* (2012) também afirmaram que a microesturura das pastas com nSC era mais densa em comparação a pasta sem nSC. E que em idades mais avançadas, a nSC modificou a estrutura interna do gel de C-S-H, produzindo uma estrutura mais densa. Com base nas micrografias realizadas, os autores mostraram a diminuição da quantidade de $Ca(OH)_2$ devido à reação pozolânica, e o preenchimento parcial ou total dos poros maiores com novos produtos de hidratação (C-S-H produzido a partir da reação pozolânica da nSC).

2.9 ANÁLISE REOLÓGICA DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM MICRO E NANOPARTÍCULAS

A reologia de pastas de cimento é dominada pela composição dos materiais, o arranjo entre as partículas e a fase líquida, e a disposição delas durante o fluxo imposto. Em pastas de cimento a tensão de escoamento e a viscosidade plástica aumentam quanto maior a finura do cimento, o que reflete o domínio da interface água-cimento nesse sistema (BANFILL, 2006).

As partículas dispersas em uma pasta de cimento sofrem interações fortes, essa força de ligação depende da forma da partícula, distribuição de tamanho, concentração, propriedades de superfície e da composição do líquido. A tensão de escoamento depende da relação água-cimento, do tempo de mistura e do histórico de cisalhamento da pasta. A análise reológica de materiais a base de cimento com superplastificante mostraram que a tensão de escoamento também sofre uma redução ocasionada pela maior dispersão das partículas de cimento, partículas essas que sem o uso do aditivo estariam aglomeradas (BANFILL, 2003).

Os estudos reológicos são realizados enquanto as reações de hidratação do cimento ocorrem no período de indução, abaixo reatividade química durante esse período deve ser levada em consideração visto que, alguns estudos indicaram que essas reações de hidratação, mesmo com baixa intensidade, podem causar mudanças no comportamento reológico da amostra (YANG e JENNINGS, 1992; STRUBLE e LEI, 1995 *apud* BETIOLI, 2007).

A maior fonte de erro durante a análise da reologia das pastas é a desestruturação da pasta durante o ensaio para obtenção da curva de fluxo e de histerese. Em ciclos de análise menores que 2 minutos, o trecho descendente, onde ocorre a redução da taxa de cisalhamento, pode apresentar tensões de cisalhamento menores que da fase inicial de aumento da taxa de cisalhamento (Figura 2.15a). Com o aumento do tempo de ciclo as curvas mudam, e as curvas podem se cruzar, o que é atribuído às reações químicas durante a análise (BANFILL, 2006).

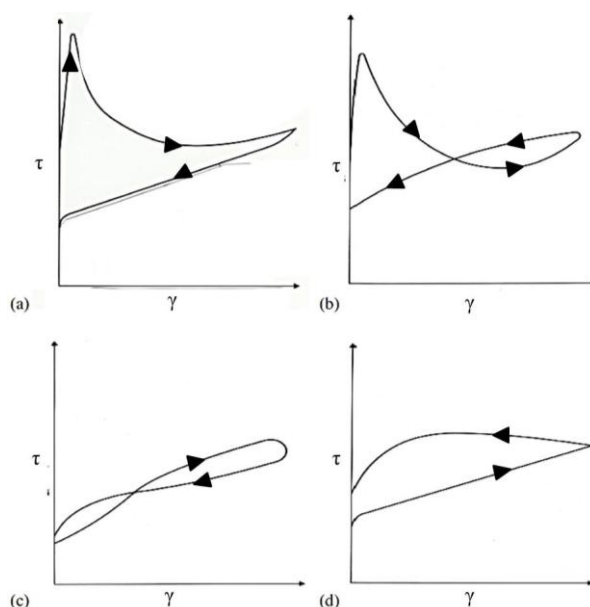


Figura 2.15 - Curvas de histerese de pastas de cimento em aumentos de ciclos de tempo: (a,b,c) em tempos de 2 minutos ou menos e (d) tempos de 36 minutos ou mais, dependendo do cimento (BANFILL, 2003).

TATTERSALL (1955), TATTERSALL e BANFILL (1983) propuseram modelos teóricos para explicar a quebra da estrutura da pasta de cimento durante o ensaio e, a irreversibilidade da estrutura fluida das pastas de cimento quando a pasta é deixada em repouso. Após o contato do cimento com a água, uma camada a ligação inicial é rompida pela movimentação da amostra, e na superfície exposta ocorre à hidratação da área anidra. Quando a movimentação cessa, as partículas entram em repouso, mas a distância entre elas não é mais como inicialmente, e devido a isso, a estrutura final não volta a ser igual à estrutura inicial (Figura 2.16).

BANFILL (2003) definiu tixotropia como sendo a diminuição da viscosidade com a aplicação do cisalhamento, seguida pela gradual recuperação quando o cisalhamento é cessado. Esse efeito depende do tempo. Havendo assim um contraste em relação à classificação das pastas como fluxo pseudoplástico, no qual a viscosidade diminui quando a taxa ou tensão de cisalhamento aumenta o que independe do tempo de cisalhamento. Devido à hidratação de algumas pastas de cimento durante o ensaio, o termo tixotropia não seria mais correto. Existem autores que preferem usar o termo “tixotropia parcial” e a assumir que a mudança de estrutura é devido a ligações químicas.

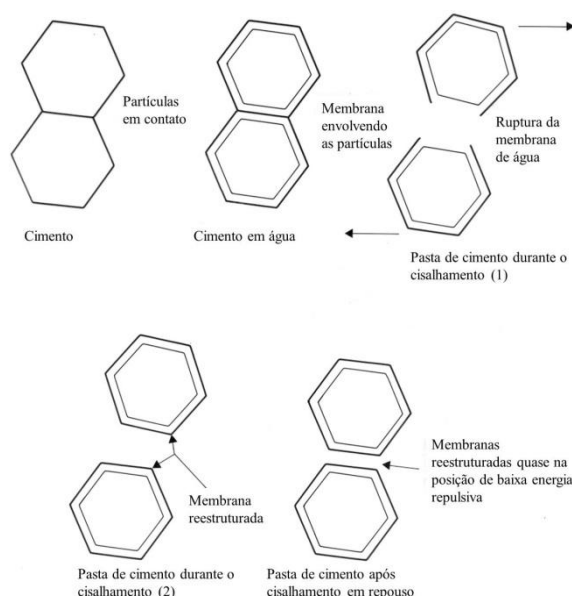


Figura 2.16 - Modelo do comportamento de materiais cimentícios durante o cisalhamento (BANFILL, 2003).

2.10 ANÁLISE DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA (RMN)

A Espectroscopia de RMN de estado sólido é uma técnica capaz de fornecer informações tanto sobre a estrutura dos materiais e sobre a dinâmica dos processos que ocorrem dentro desses materiais (MACKENZIE e SMITH, 2002). A ressonância magnética nuclear (RMN) permite a determinação da orientação das partículas nucleares, nos núcleos dos átomos, quando estes são submetidos a um campo magnético estático e, também expostos a um campo magnético flutuante. Durante esse processo, ambos, a frequência de ressonância e os tempos de relaxação para os prótons são monitorados e registrados (OJO e MOHR, 2009). Isso ocorre porque quando um campo magnético ressonante é aplicado em núcleos atômicos, que já estão submetidos a outro campo magnético, ocorre à emissão do sinal de RMN, essa mudança relativa de frequência ou deslocamento químico, é representado por δ .

A relaxação é a recuperação do equilíbrio dos núcleos após excitação que ocorre com a interrupção do campo magnético aplicado, quando os núcleos voltam ao estado de energia inicial de equilíbrio. O tempo de relaxação transversal (T_2 , baixas

frequências) ou longitudinal (T_1) é conhecido como o tempo de relaxação spin-spin, sendo a taxa à qual os núcleos atingem o equilíbrio entre si (SILVA e DANTAS, 2005; VALORI *et al.*, 2013). Dessa forma, a ressonância emitida pelos isótopos H^1 , Al^{27} , Si^{29} e C^{13} tem sido usada para a análise das ligações estruturais desses isótopos em pastas de cimento.

A aplicação da RMN em materiais cimentícios pode ser dividida em três grupos. A técnica de Rotação em Torno do Ângulo Mágico (MAS), que é empregada na maioria dos experimentos de RMN de estado sólido, e é usada para remover possíveis efeitos de desvio químico. A técnica consiste em girar a amostra sobre um eixo com um ângulo de inclinação (“ângulo mágico” de $54^{\circ}44'$) com relação ao campo magnético aplicado (FLORINDO, 2009).

Outra abordagem é baseada na alta sensibilidade do isótopo H^1 , e que as taxas de relaxamento ($1/T_1$ e $1/T_2$) mudam significativamente na vizinhança da interface sólido-líquido e, assim, pode fornecer informações sobre o estado da água na amostra, a porosidade, distribuições de tamanhos de poros. E por fim, a MRI RMN, imagens de ressonância magnética, utilizada quando os gradientes do campo magnético sobreposto ao campo estático fornecem uma frequência de codificação do sinal de RMN que pode ser relacionada com a posição espacial dos spins na amostra. A MRI RMN é principalmente aplicável a estudos na escala μm - mm e, assim, útil na caracterização dos poros, fissuras e difusão de água em que escala de estudo (SKIBSTED e HALL, 2008).

Com isso, nos últimos anos, a RMN tem sido vastamente empregada no estudo da hidratação do cimento e dos compostos gerados. Para avaliar a estrutura dos silicatos, emprega-se a RMN MAS ^{29}Si , quando o foco é avaliar a estrutura molecular dos aluminatos, utiliza-se a RMN MAS ^{27}Al e, para a análise das ligações da água durante e após a hidratação e tamanho de poros da pasta, realizam-se as análises por RMN 1H .

2.10.1 Análise do isótopo de silício – RMN MAS ^{29}Si

A cadeia dos silicatos presentes no C-S-H e os tipos de ligações realizadas pelo silício em pastas de cimentos, com e sem adições minerais, são analisados pelo ensaio de RMN MAS ^{29}Si . A ligação entre os átomos, que nesse caso, é o monômero de silício, SiO_4 , pode ter uma estrutura simples ou de alta polimerização. Essa polimerização

ocorre durante a hidratação da pasta, com condensação dos tetraedros de silicato, na qual as unidades tetraédricas isoladas se fundem para formar dímeros, os quais, por sua vez, formam oligômeros mais longos. Assim, ocorre uma suplementação gradual e substituição subsequente dos dímeros inicialmente formados, por cadeias lineares poliméricas mais longas (BENSTED e BARNES, 2008; MASSAZA, 1998).

As ligações do SiO_4 são designadas Q_0 , Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 . Através delas, observa-se o tetraédrio de SiO_4 está ligado com um, dois, três ou quatro tetraédrios vizinhos através das ligações Si-O-Si (MASSAZA, 1998). As unidades isoladas (Q_0), as unidades terminais (Q_1) e as que ligam unidades dentro de cadeias (Q_2) dão origem a ressonâncias distintas. As unidades Q_3 e Q_4 não são encontradas na estrutura do C-S-H (BENSTED e BARNES, 2008). As unidades dentro da cadeia (Q_2) ainda podem ser classificadas em tetraedros emparelhados (Q_2^p) e tetraedros de ligação (Q_2^b). Nessas unidades, o tetraedro AlO_4 pode substituir o tetraedro de silício resultando na unidade de cadeia $Q^2(1\text{Al})$ (Figura 2.17).

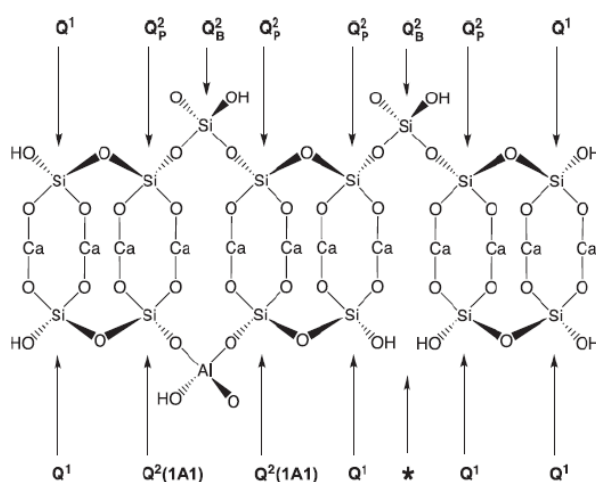


Figura 2.17- Representação esquemática de uma camada da estrutura cristalina da Torbemorita 1,4 nm (ANDERSEN *et al.*, 2004).

Em materiais a base de cimento, a unidade Q_0 representa o silício presente nos silicatos não hidratados ($\beta\text{-C}_2\text{S}$ e C_3S), as unidades Q_1 e Q_2 representam as ligações do silício na estrutura do C-S-H, o $Q_2(1\text{Al})$ é referente ao alumínio na estrutura do C-S-H, a Q_3 ao silício em cadeias ramificadas e tridimensionais que de acordo com MASSAZA (1998) podem ser formadas pelo contato do C-S-H com o CO_2 da atmosfera e, por fim, a Q_4 ao silício na estrutura de sílica amorfa. A representação das ligações do silício nas unidades Q_n , em materiais cimentícios, é mostrada na Figura 2.18.

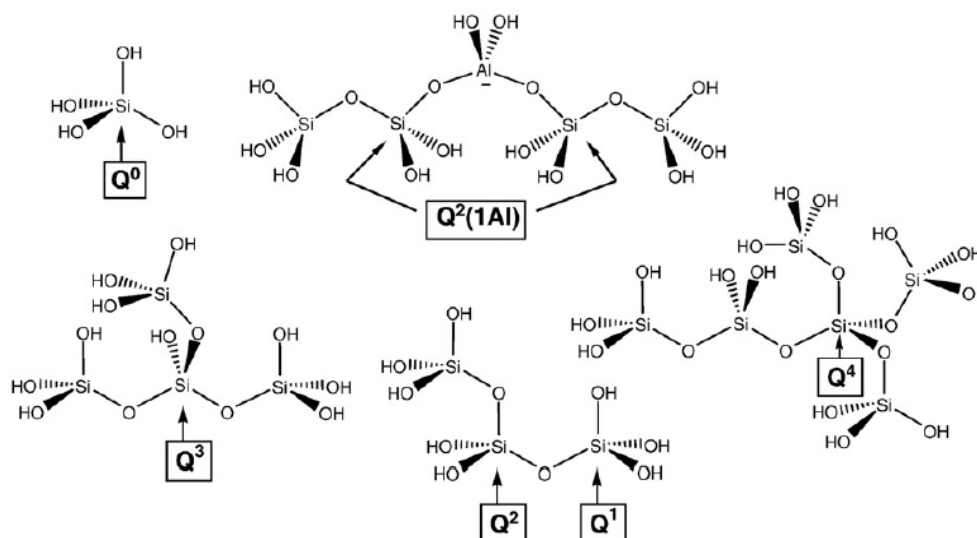


Figura 2.18 - Diagramas dos diferentes tipos de ligações do silício em materiais cimentícios (GAITERO *et al.*, 2008).

Nos materiais cimentícios hidratados, cada uma dessas unidades apresenta um pico máximo característico ou um intervalo de deslocamento químico, sendo eles: C_3S , -66 a -78 ppm; β - C_2S , -71,3 ppm; Q_1 , -78 ppm; Q_2^p , -85,9 ppm; e Q_2^b , -83,8 ppm; Q_2 (1 Al), -81 ppm; Q_3 , -93 ppm, Q_4 , -110 ppm (ANDERSEN *et al.*, 2004; GAITERO *et al.*, 2008; GALVÃO, 2010; BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015).

Na Figura 2.19 são apresentados espectros de amostras de C-S-H sintetizado com três relações C/S, onde podem ser observados inicialmente os deslocamentos químicos referentes às unidades Q_2^p e Q_2^b , na amostra de C/S igual a 0,83 (esquerda) e o aumento da unidade Q_1 mediante o aumento da relação C/S para 1,25 (centro) e 1,50 (direita).

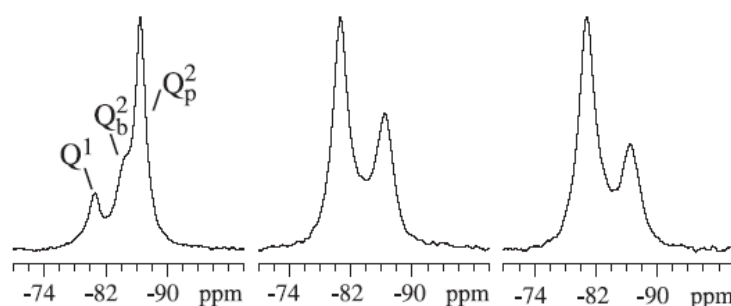


Figura 2.19 – Espectros RMN MAS ^{29}Si de C-S-H sintetizado com relação Ca/Si igual a 1,25 (centro) e igual a 1,50 (direita) (KUNTHER *et al.*, 2015).

Há muito tempo a análise da hidratação dos silicatos vem sendo realizada por RMN MAS ^{29}Si a fim de avaliar o grau de polimerização e o comprimento médio da cadeia do C-S-H. Dentre esses trabalhos podemos citar como exemplo a análise da hidratação de amostras de C_3S diluídas em água e de sílica-cal-água realizado por MASSAZA (1998) que afirmou que o C-S-H formado com a hidratação do C_2S tem uma cadeia maior que o formado com a hidratação do C_3S . A análise de pastas de cimento curadas entre 21 °C e 55 °C no estudo feito por PARRY-JONES *et al.* (1989) mostrou que a área do pico Q^2 aumentou com o aumento do tempo de cura das amostras.

Os espectros podem sofrer pequenas variações de acordo com teor de Fe^{3+} presente na amostra ou pela intensidade do campo magnético aplicado durante o ensaio (POULSEN *et al.*, 2009). Os autores avaliaram os efeitos dos íons Fe^{3+} e da intensidade do campo magnético nos espectros de pastas obtidos por RMN MAS ^{29}Si . As pastas estudadas foram produzidas com 11 tipos de cimentos (com teores de Fe^{3+} diferentes) e analisadas em campos magnéticos de 4,7 T, 7,1 T, 9.4 T e 14,1 T. Os resultados mostraram que houve uma interação linear entre os spins Si^{29} e os spins de elétrons desemparelhados dos íons Fe^{3+} e que, campos magnéticos moderados (por exemplo, 9.4 T) são mais adequados para este tipo de análise espectral.

Outras modificações também podem ser ocasionadas pelo tipo de superplastificante utilizado na mistura, como mostrou o estudo realizado por RONCERO *et al.*, (2002) que estudaram a hidratação de pastas de cimento com diferentes tipos de superplastificantes. As amostras foram analisadas com 15 minutos e 2, 7, 14 e 28 dias de hidratação, moldadas com superplastificantes a base de naftaleno (SN), melamina (SM), naftaleno e melamina (SMN) e policarboxilato (SC).

Os espectros das pastas estudadas pelos autores são exibidos na Figura 2.20. O pico Q^0 apresentou desvio químico no intervalo de -66 a -74 ppm, o Q^1 , de -75 a -82 ppm, o Q^2 não foi observado. As áreas dos picos Q^0 e Q^1 , A_0 e A_1 , respectivamente, foram delimitadas por uma linha vertical entre os picos.

No mesmo estudo, a área relativa do pico Q^1 (A_1/A_0), em cada amostra, são apresentadas na Tabela 2.3. A incorporação do superplastificante ocasionou a formação de uma menor quantidade de dímeros (isto é, Q^1) em idades maiores que 2 dias, o que foi refletido pelos menores valores de áreas A_1/A_0 em todas as pastas com SP, quando comparada com a pasta de referência. Em 28 dias, o grau de polimerização nas pastas SN, SM, SC e SMN, obtido pela relação A_1/A_0 , foi 19%, 21%, 11% e 12% mais baixo

em relação à pasta de referência, respectivamente. Dessa forma, os resultados indicaram uma influência dos superplastificantes sobre as taxas de crescimento dos hidratos e sobre o estado de polimerização dos silicatos.

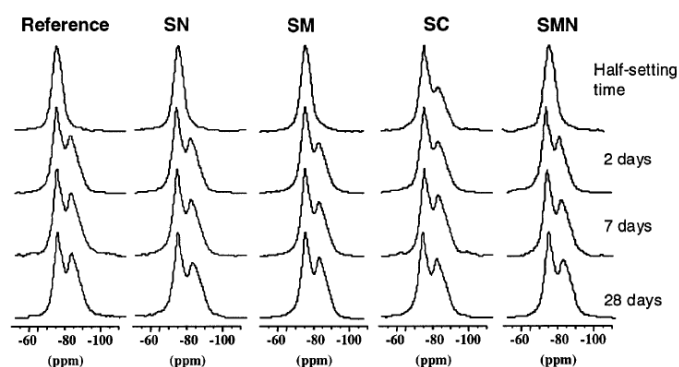


Figura 2.20 – Espectros de RMN MAS ^{29}Si das pastas de referência, pastas com superplastificantes a base de naftaleno (SN), melamina (SM), naftaleno e melamina (SMN) e, policarboxilato (SC). Tempos de hidratação de 15 minutos, 2, 7 e 28 dias (RONCERO *et al.*, 2002).

Tabela 2.3 – Área relativa (A_1/A_0) dos espectros pastas de referência, SN, SM, SMN e SC (RONCERO *et al.*, 2002).

Idade da pasta	Pasta				
	Referência	SN	SM	SC	SMN
Metade do tempo de pega	0	0	0	0,52	0
2 dias	0,8	0,72	0,63	0,68	0,69
7 dias	0,98	0,75	0,69	0,87	0,83
28 dias	0,99	0,8	0,78	0,88	0,87

KURUMISAWA *et al.* (2013) estudaram a influência da imersão de pastas de cimento em soluções de nitrato de amônio (NH_4NO_3) na estrutura hidratada. As pastas com a/c igual a 0,6 foram curadas a 50 °C em solução saturada de hidróxido de cálcio por 91 dias e, por 7 dias em imersão em solução de 0,25 M, 0,4 M, e 0,6 M NH_4NO_3 (1:30, massa por massa). Os espectros obtidos por RMN foram deconvoluídos e analisados por uma função Lorentzian pelo software Nuts (Acorn RMN Inc.). O comprimento médio da cadeia (MCL) ou número de tetraedros SiO_4 no C-S-H foi calculado a partir da equação de RICHARDSON (2004). Os resultados mostraram que os comprimentos médios das cadeias, na amostra não deteriorada e nas que sofreram ataque nas soluções de 0,25 M, 0,4 M e 0,6 M de NH_4NO_3 , foram de 4,6, 6,6, 7,1, e 14,3, respectivamente. E que a intensidade do pico Q_2 aumentou e de Q_1 diminuiu com

o aumento da concentração da solução de NH_4NO_3 , o que mostra que a polimerização do silicato nas amostras deterioradas aumentou.

Uma pesquisa com nanopartículas foi realizada por GAITERO *et al.* (2008) que analisaram a lixiviação de cálcio em pastas com nanossílicas. Os diâmetros das amostras eram 30 nm (CS1), 20 nm (CS2), 120 nm (CS3) e 1400 nm (ADS). As três primeiras amostras eram soluções coloidais (CS) e a última, uma amostra em pó (o diâmetro da partícula individual era de 15 nm). As pastas foram moldadas com relação a/c de 0,4, com 6% de nanossílica em relação à massa de cimento. Após 28 dias de cura, para acelerar a lixiviação, as amostras foram submersas em solução agressiva (6 M de solução de nitrato de amônio).

Os espectros obtidos, no estudo anterior, por RMN MAS ^{29}Si das pastas com 1 e 28 dias de hidratação, antes do ataque, são apresentados na Figura 2.21. Após 1 dia de cura observou-se que havia sílica sem reagir na pasta, pois ocorreu um pico em -110 ppm, mas que, aos 28 dias toda a sílica havia sido consumida na hidratação da pasta. A análise da estrutura do gel de C-S-H mostrou que as nanopartículas também aumentaram o comprimento médio das cadeias do silicato, e que esse aumento foi tanto maior, quanto menor foi o tamanho da partícula da nanossílica.

No trabalho desenvolvido por BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.* (2015) foi analisada a interação entre o TEOS, tetraetilortosilicato (precursor molecular utilizado na produção de sílica gel) e a portlandita por RMN MAS ^{29}Si , em misturas com a razão molar TEOS/portlandita de 1/1 a 1/2. As amostras foram curadas durante 45 dias a 21 °C e 95% de umidade. Os resultados mostraram que o TEOS interagiu com o gel C-S-H formado em pasta de cimento hidratado, dando origem a géis com cadeias mais longas do que na amostra de referência.

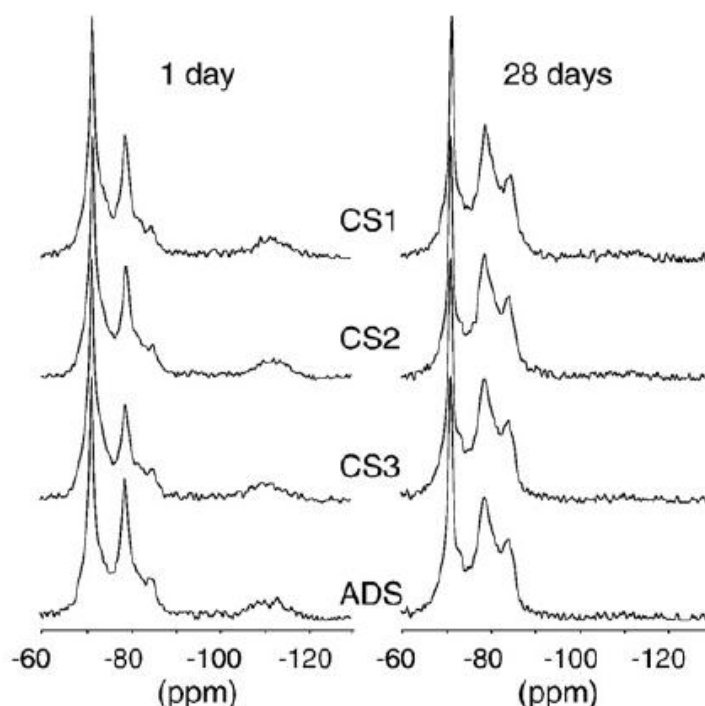


Figura 2.21 – Espectro de RMN MAS ^{29}Si das pastas com nanopartículas com de 1 dia (esquerda) e 28 dias (direita) de cura (GAITERO *et al.*, 2008).

A incorporação do alumínio na fase hidratada dos silicatos foi avaliada por SEVELSTED *et al.* (2013) que produziram três pastas de cimento Portland com 0%, 16%, e 25%, em massa, de calcário e a/c igual a 0,40. Após 1 ano de cura as análises RMN MAS ^{29}Si revelaram que o calcário acelerou a hidratação da alita mas que depois de um longo período de hidratação, até 1 ano, o grau de hidratação das pastas com e sem calcário eram semelhantes. Os resultados também mostraram que os comprimentos médios das cadeias dos aluminossilicato eram semelhantes nas pastas com e sem calcário, mas que, a proporção de Al/Si no C-S-H foi menor nas misturas com calcário.

CORDEIRO (2006) estudou pastas de cimento Portland com cinza ultrafina da casca do arroz, substituição de 20% de massa cimento, com relação água-material cimentício de 0,40. Os espectros obtidos por RMN MAS ^{29}Si da mistura anidra e hidratada são apresentados na Figura 2.22. Os resultados indicaram um aumento da intensidade de Q_4 (centrado em -110 ppm) atribuído à sílica amorfa presente na cinza ultrafina da casca do arroz e a redução de Q_0 (centrado em -71,7 ppm) devido ao efeito de nucleação causado pela cinza. No estudo, os valores de área, para cada unidade Q_n , foram obtidos por integração, onde cada área foi delimitada com uma linha vertical entre dois picos. Os valores de área e grau de hidratação são apresentados na Tabela 2.4

(A_n representa a área do pico Q_n). Observou-se que, com o avanço da hidratação, ocorreu a redução da área A_0 e o aumento das áreas A_1 e A_2 . O grau de hidratação das pastas foi de 0,09 com 1 dia de idade, e de 2,3 com 28 dias.

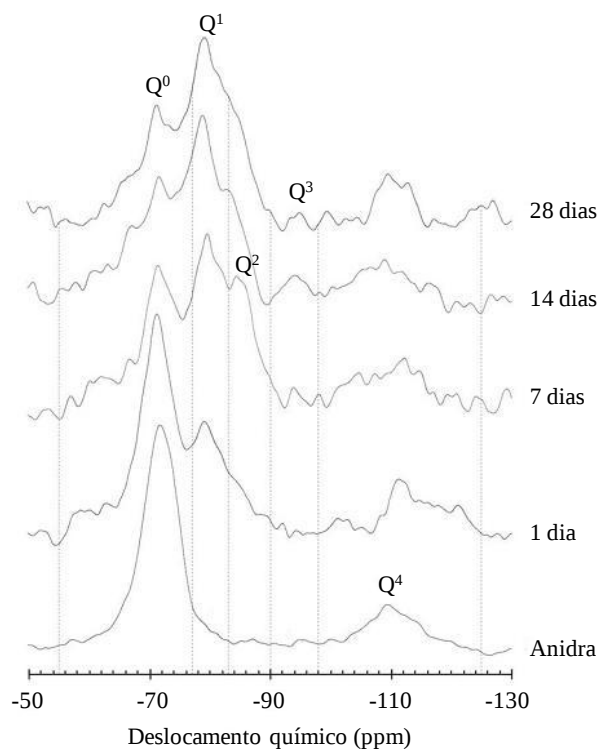


Figura 2.22 – Espectros de ressonância magnética nuclear ^{29}Si da mistura cimento-cinza ultrafina da casca de arroz (CORDEIRO, 2006).

Tabela 2.4 – Parâmetros referentes aos espectros de RMN de pastas de cimento com cinza ultrafina da casca de arroz (CORDEIRO, 2006).

Parâmetros	Mistura anidra	Pasta em hidratação			
		1 dia	7 dias	14 dias	28 dias
A_0 (%)	69	45	27	28	27
A_1 (%)	6	23	31	38	40
A_2 (%)	0	7	20	13	21
A_3 (%)	0	4	2	5	1
A_4 (%)	25	21	20	16	11
G_p	0,09	0,76	1,96	2,00	2,30

2.10.2 Análise do isótopo de alumínio - RMN MAS ^{27}Al

Os aluminatos são o segundo grupo de constituintes mais importantes do cimento Portland. Eles podem ter coordenação tetraédrica (Al_{iv}), pentaédrica (Al_{v}) ou octaédrica (Al_{vi}), e durante a hidratação do cimento, o monômero tetraedricamente coordenado AlO_4 sofre uma mudança estrutural e, após a hidratação, passa a ter coordenadas octaédricas transformando-se em AlO_6 (MASSAZA, 1998; MACKENZIE e SMITH, 2002).

O alumínio tetraedricamente coordenado, Al_{iv} , é geralmente observado entre os deslocamentos químicos 50 e 80 ppm, e ocorre apenas na ligação das cadeias Al-silicato. O alumínio octaedricamente coordenado, Al_{vi} , ressoa normalmente entre -20 e 20 ppm e, ocorre em aluminatos hidratados ou cadeias Ca-aluminato nas superfícies das partículas de C-S-H (HANNA *et al.*, 1995; ANDERSEN *et al.*, 2004).

Nos espectros de RMN MAS ^{27}Al obtidos por SUN *et al.* (2006), as estruturas dos aluminatos mostraram deslocamentos químicos máximos entre 58 a 74 ppm (Al_{iv} , pode ser observado também nas estruturas Q_2 e Q_3), em 35 ppm (Al_{v}) e, em 4 ppm (Al_{vi}). Os autores observaram que o Al_{iv} foi maior em amostras com as menores relações $\text{Ca}/(\text{Si}+\text{Al})$ e, com menores intensidades de $\text{Al}_{\text{v}}+\text{Al}_{\text{vi}}$.

ANDERSEN *et al.* (2006) demonstraram que o Al_{v} , em cimentos Portland hidratados e fases C-S-H, pode ser originário a partir de íons Al^{3+} substituindo íons Ca^{2+} nas intercamadas da fase de C-S-H (para C-S-H com altas proporções de Ca/Si). No mesmo estudo os autores também propuseram um novo aluminato hidrato amorfo/desordenado ou um aluminato de cálcio hidratado, com deslocamento químico isotrópico $\delta_{\text{iso}} = 5,0$ ppm produzido como uma fase separada ou como um precipitado na superfície nanoestruturada na fase C-S-H.

Os espectros obtidos por RMN MAS ^{27}Al também podem ser usados na análise dos desvios químicos e acoplamentos do CA_2 , CA , C_{12}A_7 e C_3A e, na análise estrutural de inúmeros aluminatos hidratados como o C_3AH_6 , C_2AH_8 , CAH_{10} , AH_3 e aluminatos complexos, como a etringita (AFt , $\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$) e monossulfoaluminato (AFm , $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$). Entretanto, a ressonância Al^{27} presente no C_4AF quase não é observável devido ao alargamento do espectro causado por alguns acoplamentos com os íons Fe^{3+} (BENSTED e BARNES, 2008).

SKIBSTED *et al.* (1994) estudaram pastas de cimentos Portland e amostras sintéticas de C_2S e C_3S , dopadas com Al, por RMN MAS ^{27}Al e observaram que o Al ocupou os sítios tetraédricos, substituindo o Si^{4+} no C-S-H. Além disso, foi demonstrado que a incorporação de um tetraedro AlO_4 na cadeia de tetraedros do silicato sofre uma ressonância separada, em aproximadamente -82 ppm, identificada por $Q_2(1Al)$, devido ao SiO_4 ligado ao tetraedro AlO_4 .

RICHARDSON *et al.*, (1993) observaram por {1H} RMN MAS ^{29}Si os deslocamentos químicos Al incorporado no C_2S , em amostras de escória sintetizada. O espectro obtido mostrou o deslocamento químico em - 82 ppm, referente ao $Q_2(1Al)$ e, em - 85 ppm, referente ao $Q_2(0Al)$, com os resultados obtidos, os autores determinaram a proporção de Al/Si no C-S-H (Figura 2.23).

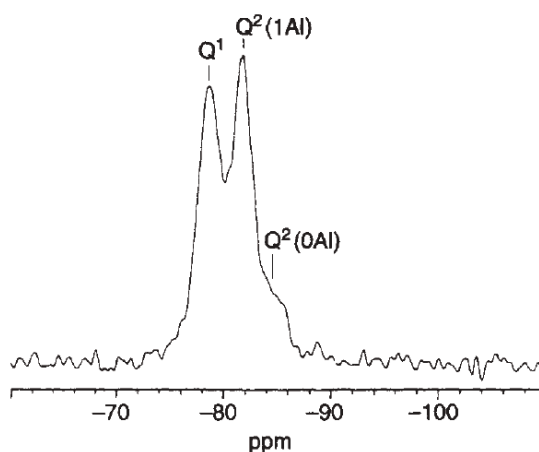


Figura 2.23 - Espectro de RMN MAS ^{29}Si (9.4T) de escória sintética ativada por uma solução 5 M de KOH ($Q_1 = -79$ ppm, $Q_2(1Al) = -82$ ppm e $Q_2(0Al) = -85$ ppm) (RICHARDSON *et al.*, 1993).

De acordo com MACKENZIE e SMITH (2002), a substituição do Al, no C-S-H de baixa cristalinidade, é facilitada pela presença de Na^+ , que se aloja nos espaços interlamelares da estrutura do C-S-H e, compensa o desequilíbrio de carga quando o Si tetraédrico é substituído pelo Al. O Al ao substituir o silício no C-S-H, gera um C-S-H não puro, nomeado C-A-S-H.

PARDAL *et al.* (2009) sintetizaram amostras de C-A-S-H com várias proporções de Al/Si. O estudo revelou que a inserção do Al no C-S-H é uma reação rápida, que normalmente dura menos que um dia e que o C-A-S-H puro só é obtido se a

relação Ca/Si, do C-S-H inicial, for inferior a 1. Caso contrário, carboaluminato de cálcio e/ou *strätlingite* ocorrem na estrutura do C-A-S-H.

Um estudo com análise quantitativa foi realizado por BRUNET *et al.* (2010), que estudaram a hidratação de pastas de cimento CP V com cinza volante e escória de alto forno por RMN MAS ^{29}Si e ^{27}Al . As pastas foram produzidas com relações a/c iguais a 0,3 e 0,4 e hidrataram durante 28 dias, 1 ano e 10 anos. As análises quantitativas mostraram que 40% do Al presente nos materiais hidratados estava na forma de Al(IV) incorporado no gel de C-S-H.

O estudo realizado por SEVELSTED e SKIBSTED (2015) revelou que a decomposição de C-A-S-H sintetizado mediante carbonatação após 12 semanas. Os espectros de RMN MAS ^{27}Al do C-A-S-H sintetizado com Al/Si de 0,05 e, C/S igual a 1,0 e 1,5, na Figura 2.24, mostraram deslocamentos químicos referentes ao Al_{iv} (73,0 ppm e 67,6 ppm), Al_{v} (37,3 ppm) e Al_{vi} (9,7 ppm e 4,5 ppm). Todos esses deslocamentos químicos foram associados com a fase de C-S-H, exceto para o pico em 9,7 ppm, atribuído ao aluminato de cálcio hidratado. Os autores afirmaram que as ressonâncias do Al_{iv} ocorreram devido ao Al no tetraedro de ligação do C-S-H. A ressonância a 37,3 ppm foi atribuída a Al_{v} na intercamada da estrutura C-S-H. E a ressonância a 4,5 ppm, (“o terceiro hidratado de aluminato”) foi associada ao aluminato precipitado na superfície da fase C-S-H. Ao fim, os autores concluíram que todo o alumínio nas cadeias do silicato ou presente nas intercamadas do C-S-H ou na superfície do C-S-H foi incorporado na fase da sílica mediante decomposição da fase de C-A-S-H, por exposição ao CO_2 .

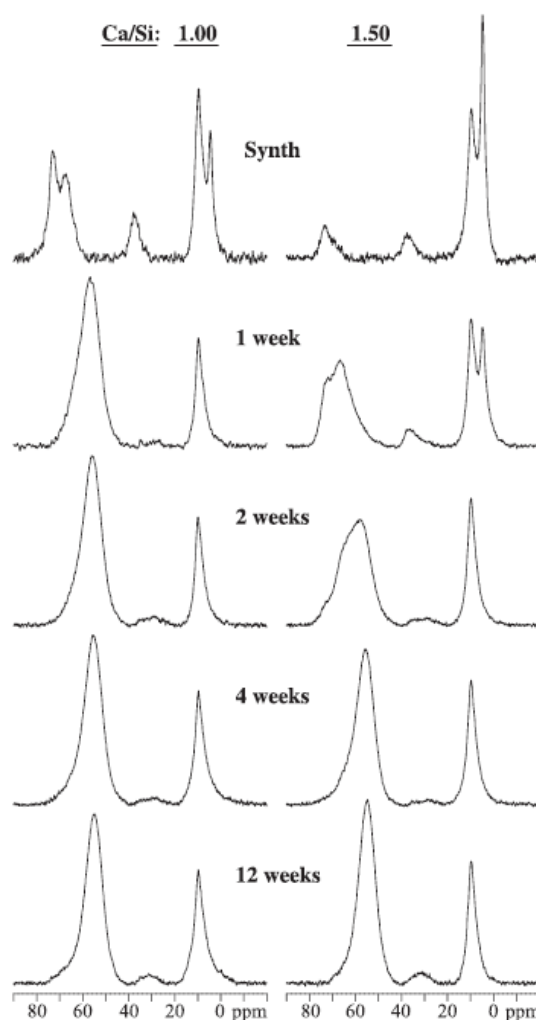


Figura 2.24 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al de C-S-H sintetizado com C/S iguais a 1,0 e 1,5 exposto a atmosfera de CO_2 , condições úmidas, por for 1, 2, 4, e 12 semanas.

ANDERSEN *et al.* (2004) avaliaram os efeitos da hidratação do cimento Portland branco soluções de $\text{NaAlO}_{2,m}$ com 0,30 e 0,50 M por RMN MAS ^{27}Al e ^{29}Si . Os espectros permitiram a quantificação dos os íons de Al incorporados na alita e belita, incorporado no C-S-H e nos produtos de hidratação como etringita, monossulfato e outros aluminatos hidratados. Os resultados indicaram que o Al atua como um ligante para as cadeias de silicato, produzindo assim correntes de aluminossilicato na estrutura do C-S-H. Os autores concluíram que o NaAlO_2 reduziu a quantidade de etringita formada durante a hidratação e aumentou as quantidades de monossulfato e de aluminato de cálcio hidratado. A identificação dos deslocamentos químicos das amostras foi realizada de acordo com a Tabela 2.5. Na Figura 2.25b estão os espectros obtidos por RMN MAS ^{27}Al das pastas (a/c de 0,5) com 12 horas e 1 ano de hidratação. No espectro foi identificada a presença de aluminato incorporado na alita/belita,

aluminato tricálcio, Al incorporado no C-S-H, etringita, aluminato hidratado e monossulfoaluminato. As análises de RMN mostraram o aumento do pico com o deslocamento químico referente ao Al incorporado no C-S-H e a diminuição da quantidade de etringita seguida do aumento da quantidade de monossulfoaluminato, com aumento do tempo de cura. A presença de etringita e monossulfoaluminato também foi observada por SKIBSTED e HALL (2008) em pasta de cimento Portland branco, hidratada por 30 semanas e, de uma amostra de C-S-H sintetizado com C/S de 1,0, Figura 2.26.

Tabela 2.5 – Deslocamentos químicos considerados para a análise dos produtos de hidratação (ANDERSEN *et al.*, 2004).

Fase	Deslocamento químico (δ , ppm)
Al incorporado na alita (C_3S)/belita (β - C_2S)	85 a 90
Aluminato tricálcico (C_3A)	80 a 85
Al incorporado no C-S-H	60 a 80
Etringita ($C_6A\check{S}_3H_{32}$)	~ 13
Monossulfoaluminato ($C_4A\check{S}H_{12}$)	~ 12
Aluminato de cálcio hidratado	
Aluminato hidratado	5

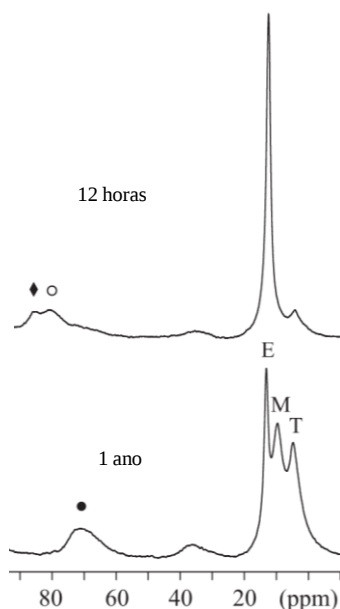


Figura 2.25 – Aluminato incorporado na alita/belita (♦), aluminato tricálcio (○), aluminato incorporado no C-S-H (●), etringita (E), aluminato hidratado (T), monossulfoaluminato (M) (ANDERSEN *et al.*, 2004).

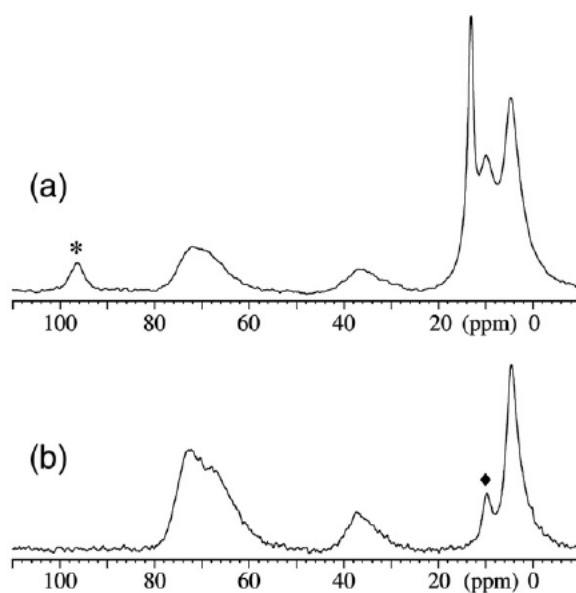


Figura 2.26 - RMN MAS ^{27}Al Cimento Portland branco hidratado por 30 semanas (a) e, C-S-H sintético com Ca/Si de 1,0 (b): bandas rotacionais da Etringita (*) e Fase impura de CAH ou Monossulfoaluminato (♦) (SKIBSTED e HALL, 2008).

WEI *et al.* (2012) estudaram os efeitos de sílica ativa sobre hidratação de pasta de cimento por RMN MAS ^{27}Al . Para fazer uma análise quantitativa e distinguir a área dos picos foi realizada a deconvolução dos espectros de RMN MAS ^{27}Al usando a função de Lorentz e o software Bruker Topspin. Na Figura 2.27 são apresentados os espectros das duas pastas, observou-se que, aos 3 dias de cura, o pico de monossulfato foi maior na pasta de referência (Figura 2.27a) do que na pasta com sílica ativa (Figura 2.27b). Com isso, os autores concluíram que a etringita presente na pasta de referência era mais instável que a observada na pasta com 10% de sílica ativa e, que a sílica ativa inibiu a conversão de etringita em monossulfato. SÁEZ DEL BOSQUE *et al.* (2014) também observaram, em pastas de cimento branco, por RMN MAS ^{27}Al , que a nanossílica favoreceu a formação de fases AFt e AFm.

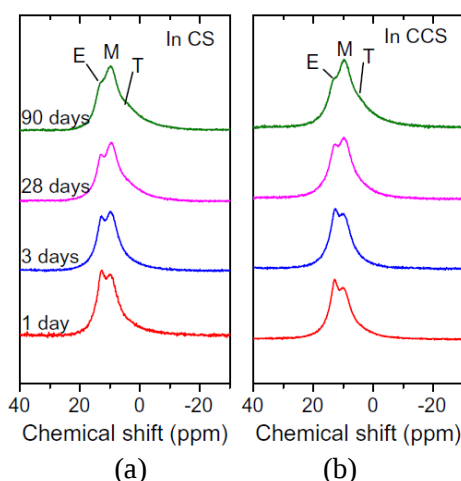


Figura 2.27 - Espectro RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência (a) e pasta com sílica ativa (b): etringita (E) e monossulfato (M) (WEI *et al.*, 2012).

2.10.3 Análise do isótopo de hidrogênio - RMN ^1H

2.10.3.1 Fundamentos

A RMN ^1H tem sido há muito tempo empregada como uma ferramenta na caracterização microestruturas de materiais cimentícios, incluindo a análise do tamanho de poros e o posicionamento das moléculas de hidrogênio e os percentuais de água ligadas a fase cristalina, amorfa e nos poros. A técnica também tem sido usada para determinar a densidade do C-S-H ao longo da hidratação, isso é importante porque a resistência mecânica dos materiais a base de cimento é ligada à densidade do C-S-H, que nesse caso, pode ser determinada com relação ao volume da água nanoporos do gel C-S-H (BHATTACHARJA *et al.*, 1993 e JEHNG *et al.*, 1996).

Em estudos de RMN ^1H , os grupos Si-OH são detectáveis imediatamente após a mistura cimento-água, esses grupos são atribuídos à formação de espécies hidroxilados na superfície do C_3S . Grupos Ca-OH, em combinação com grupos Si-OH, correspondem à formação de C-S-H, que podem ser detectáveis já durante o período de indução. Em seguida, grupos de Ca-OH pertencentes ao $\text{Ca}(\text{OH})_2$ pode também ser observados (MASSAZA, 1998). Esse monitoramento do H durante a hidratação ocorre porque as moléculas de água passam por uma migração do estado de água livre para água quimicamente ligada o que gera uma diminuição nos tempos de relaxação (T_2).

Com essa migração, a água passa a ser progressivamente uma parte da matriz cimentícia, incorporada aos produtos de hidratação, cristalinos e/ou amorfos, como o gel do C-S-H.

O tempo de relaxação spin-spin obtido com a RMN ^1H se baseia nos movimentos das espécies em que os spins residem e varia em várias ordens de grandeza para as moléculas de água do H^1 móveis ou rígidas e em grupos hidroxilas. Esta variação permite a extração de diferentes componentes T_2 a partir das intensidades observadas no decaimento de indução livre (FID), ou spin-eco, obtido por pulso único ou sequências de pulso *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*, CPMG (SKIBSTED e HALL, 2008).

A sequência de pulsos CPMG é composta por um impulso de excitação inicial, seguido, após um tempo τ , pela aplicação de uma série de impulsos de orientação π ou P_{180} ($P_{90}^x \tau P_{180}^y 2\tau P_{180}^y 2\tau P_{180}^y 2\tau$, etc). Pulsos reorientados invertem a fase de rotação dos núcleos em relação ao campo aplicado. Portanto, um sinal de eco é observado a 2τ , os sinais dessa sequência de ecos são definidos como o decaimento da relaxação spin-spin T_2 , e, suas intensidades diminuem com o tempo T_2 constante.

Com a aplicação dos pulsos subsequentes aplicados em 3τ , 5τ , 7τ ..., os ecos ocorrem nos tempos 4τ , 6τ , 8τ Para grandes quantidades de água líquida em uma amostra em repouso, esta decomposição diminui exponencialmente de acordo com a $\exp(-t/T_2)$ onde t é o tempo experimental e T_2 o tempo de relaxação característico do volume de água (MULLER, 2014; VALORI *et al.*, 2013). A aplicação de uma sequência de pulsos CPMG e os decaimentos sofridos pelos ecos podem ser observados na Figura 2.28.

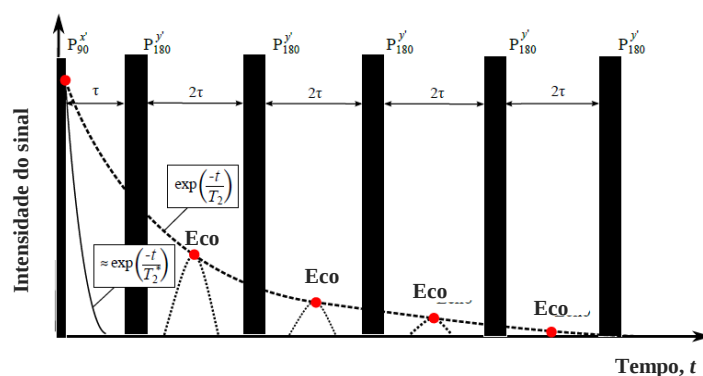


Figura 2.28 - Sequência de pulso CPMG (MULLER, 2014).

Essas medidas de ecos podem então ser transformadas em tempos de relaxação, T_2 , por uma inversão de Laplace. Um exemplo de pontos obtidos pela sequência de pulso CPMG e tempos de relaxação após a transformada de Laplace, obtidos no estudo de pastas de cimento branco realizado por MULLER (2014) são apresentados na Figura 2.29.

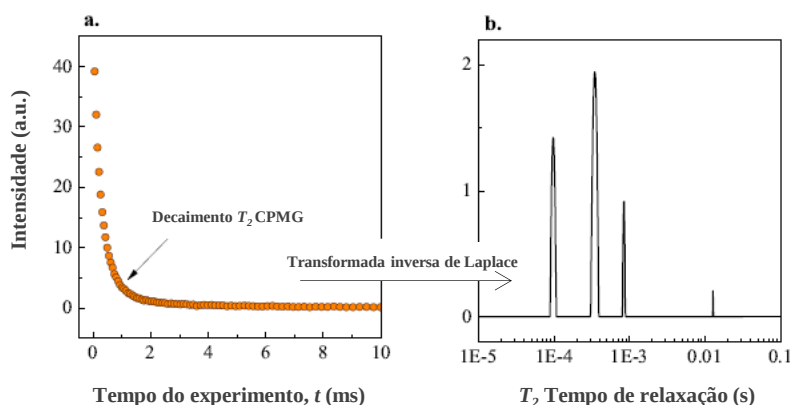


Figure 2.29 – (a) Exemplo de decaimento T_2 em pastas de cimento (b) Espectrogramas obtidos após a aplicação da transformada de Laplace (MULLER, 2014).

O tempo de relaxação, T_2 , de uma molécula de água adsorvida sobre uma superfície, como por exemplo, a superfície interna dos poros, tem a duração de alguns microssegundos. Para a água confinada em um poro pequeno, a taxa de relaxamento pode ser descrita como a média ponderada da taxa de relaxação das moléculas absorvidas na superfície do poro e no volume do poro (Figura 2.30 e Equação 2.13) (VALORI *et al.*, 2013).

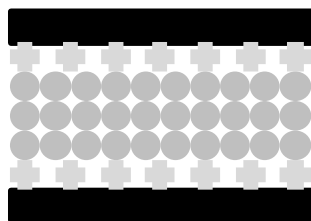


Figura 2.30 - Poro com moléculas de água na sua superfície (cruz) e em todo o seu volume (circulo).

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{surf}} + \frac{1}{T_2^{vol}}$$

Equação 2.13

Onde:

T_2 : é o tempo de relaxação da água, μs ;

T_2^{surp} : é o tempo de relaxação na água na superfície do poro, μs ;

T_2^{vol} : é o tempo de relaxação na água dentro do volume do poro, μs .

O número de moléculas de água adsorvida é função da área superficial dos poros, S , enquanto o número de moléculas dentro do volume do poro é função do volume, V . Assim, após algumas considerações matemáticas, a equação acima pode ser escrita em função do diâmetro característico do poro, ver Equação 2.14 (VALORI *et al.*, 2013; LANDEGHEM *et al.*, 2013).

$$T_2 \approx \frac{d}{2} \times \lambda^{-1} \quad \text{Equação 2.14}$$

Onde:

T_2 : é o tempo de relaxação do ^1H , μs ;

d : diâmetro do poro, nm ;

λ : é a relaxatividade de superfície do ^1H , $\text{nm}/\mu\text{s}$. Admite-se que ele é constante através da amostra, como uma consequência da suposta homogeneidade das propriedades de superfície.

2.10.3.2 Análise das fases hidratadas de pastas de cimento por RMN ^1H

Em análises por RMN ^1H , as moléculas de água são agrupadas de acordo com suas ligações na pasta de cimento (na estrutura dos hidratos, nos poros do gel C-S-H e nos poros capilares). Ou seja, o tempo de relaxação, T_2 , fornece informações sobre a dinâmica molecular e o movimento da água, além de informações sobre o tamanho dos poros (as taxas de relaxação são proporcionais ao tamanho do poro). De modo geral, as alterações nas taxas de relaxamento, correspondem as diferentes etapas da reação de hidratação. Ao contrário a maioria das técnicas utilizadas para a caracterização da estrutura do poro, a RMN ^1H não requer a secagem prévia da amostra, uma vez que usa os prótons nas moléculas de água para avaliar a estrutura. (VALORI *et al.*, 2013; LANDEGHEM *et al.*, 2013).

McDONALD *et al.* (2010) analisaram a porosidade em pastas de cimento branco por RMN ^1H . O trabalho realizou a caracterização do intra- e inter-gel de C-S-H, em pastas de cimento branco em função da quantidade de água na pasta. Para a análise, a perda de água da estrutura intra-C-S-H foi considerada igual à água nas camadas do C-S-H e, a água inter-C-S-H foi considerada como a água nos poros do gel. O posicionamento das moléculas de água no C-S-H é ilustrado na Figura 2.31. Os tempos de relaxação curtos, na ordem de 10 μs foram atribuídos à água na fase micro-cristalina, como a Portlandita. Os sinais de maior grandeza foram atribuídos à água nos poros do gel (80 a 120 μs) e poros capilares (500 μs a 2 ms). Tempos de relaxação maiores que esses são atribuídos à água em fissuras e a água adsorvida na superfície da amostra. A identificação da água entre as camadas do gel de C-S-H ainda causa dúvidas, às vezes ela se confunde com a água quimicamente combinada e, às vezes é considerada como a água dos poros gel.

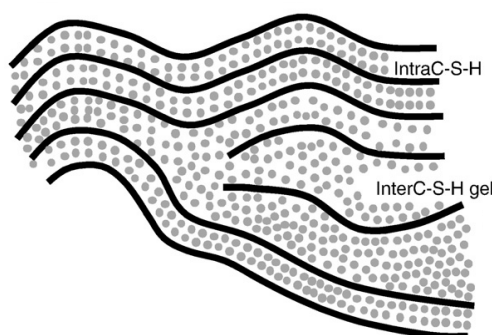


Figura 2.31 – Disposição da água na estrutura do C-S-H (McDONALD *et al.*, 2010).

VALORI *et al.* (2013) observaram que após o período de indução, a porosidade do gel de C-S-H evolui rapidamente, e que ela cessa após 2 ou 3 dias de hidratação. Os resultados também mostraram que a porosidade entre as camadas de C-S-H continuou a crescer e a porosidade entre os hidratos diminui progressivamente.

De acordo com LANDEGHEM *et al.* (2013), tempos curtos de relaxação correspondem ao grupo hidroxila no hidróxido de cálcio. Valores de T_2 entre 100 μs e 400 μs corresponde à água associada à nanoestrutura hidratada, incluindo a água estrutural das camadas do C-S-H e a água contida nos nanoporos do gel de C-S-H. O intervalo entre de 1 ms a 200 ms, e corresponde a água nos poros da pasta, água capilar. A relaxação mais lenta, cerca de 1 s, corresponde à água livre. Os intervalos de tempos de

relaxação e sua correlação com os tamanhos de poros utilizados nesse estudo são apresentados na Tabela 2.6.

Tabela 2.6 – Valores de tempo de relaxação, tamanho de poro e posicionamento da água na amostra (LANDEGHEM *et al.*, 2013 e McDONALD *et al.*, 2005).

T_2	Tamanho do Poro*	População do próton
Abaixo de 150 μ s	2 nm	água no "gel"
1 ms a 200 ms	(1 ms) 16 nm	Água capilar
	(50 ms) 170 nm	
	(200 ms) 270 nm	
1 s		Água livre

De acordo com VALORI *et al.* (2013), os tempos de relaxação curtos (poucos μ s) são atribuídos às fases cristalinas como $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a água nos cristais de etringita. Após experiências com pastas de cimento branco, os autores concluíram que T_2 na ordem de 100 μ s (frequência de RMN entre 10 e 20 MHz) é devido à água nas camadas internas do C-S-H. Valores de T_2 entre 300-400 μ s são atribuídos à água intersticial no gel de C-S-H.

AN-MING *et al.* (2013) estudaram por espectros de RMN ^1H a distribuição e o teor de água em pastas de cimento durante 78 h em função da relação a/c. Um espectrograma padrão de relaxação transversal detectada por sequência de pulso obtida por CPMG é mostrado na Figura 2.32. Os resultados indicaram que a água preencheu os poros capilares no período inicial, e, em seguida, difundiu-se para os poros do gel e mesoporos da amostra hidratada.

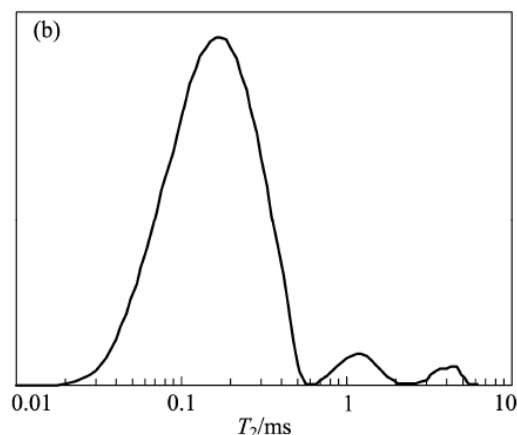


Figura 2.32 - Típico decaimento da relaxação transversal, T_2 , pela sequência de pulso CPMG (AN-MING *et al.*, 2013).

As distribuições de poros das pastas estudadas por AN-MING *et al.* (2013), em função do tempo de hidratação, são mostradas na Figura 2.33. A diminuição da área do pico, no espectro de distribuição de água, indicou uma transformação da água fisicamente em água quimicamente ligada. Com os resultados obtidos, os autores estipularam três faixas de tamanhos de poros com os tempos de relaxação T_2 , como apresentado da Tabela 2.7.

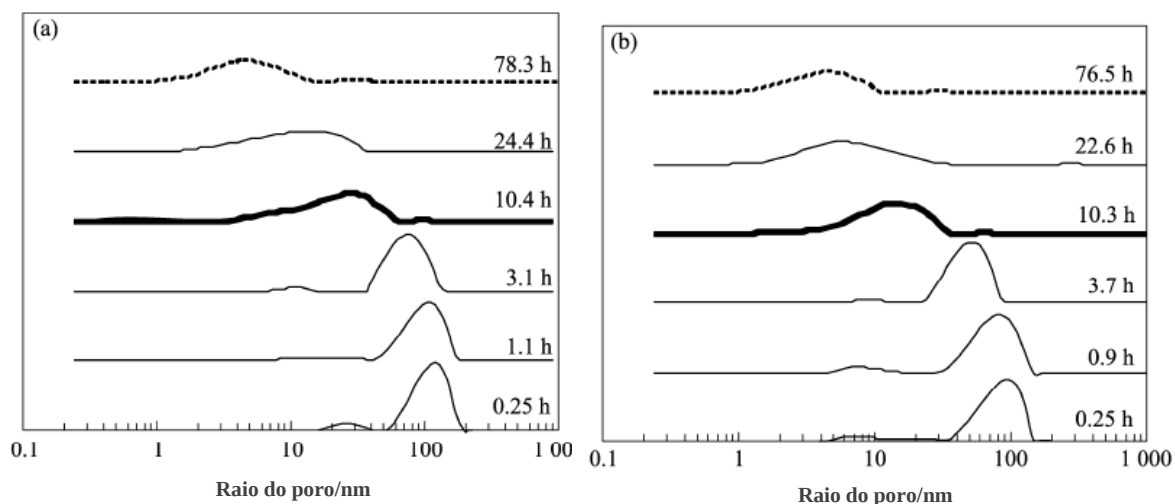


Figura 2.33 - Distribuição da água em pastas de cimento com diferentes relações a/c em diferentes tempos de hidratação, (a) a/c igual a 0,35 e (b) a/c igual a 0,28 (AN-MING *et al.*, 2013).

Tabela 2.7 – Relação entre a dimensão do poro e o tempo de relaxação (AN-MING *et al.*, 2013).

Tipo de poro	Poro capilar	Mesoporo	Poro do gel
Diâmetro do poro	>50	50 - 12	<12
T_2 /ms	>1,042	1,042-0,208	<0,25

Outra escala de classificação foi apresentada por MULLER (2014), na Figura 2.34 estão os espectrogramas obtidos pelo autor com pastas de a/c igual a 0,40. Os dados combinam sinais obtidos por CPMG e por outra sequência de pulso chamada Quad-eco (QE). Os tempos de hidratação variaram de 28 minutos a 62 dias. No início, aos 28 minutos, os principais sinais de T_2 são referentes à água livre. A área total dos picos indica 100% da água na pasta, logo, a área de cada pico indica a quantidade de água ligada na estrutura correspondente. Observando os sinais para a amostra com 10 dias, observou-se que: $22,6 \pm 2\%$ da área da curva está em $10 \mu\text{s}$; $25,7 \pm 2\%$ em $100 \pm 30 \mu\text{s}$; $46,8 \pm 2\%$ em $340 \pm 10 \mu\text{s}$; $4,6 \pm 2\%$ em $845 \pm 200 \mu\text{s}$; e menos de 0,5% em $12 \pm 2 \text{ ms}$ (Figura 2.34).

Durante o primeiro dia de hidratação, os tempos de relaxação são deslocados para valores menores, divididos em diferentes populações. O primeiro, com rápida relaxação, da ordem de $10 \mu\text{s}$, foi atribuído à água quimicamente ligada às fases cristalinas sólidas do hidróxido de cálcio e etringita (definido como "sinal sólido"). Os T_2 nos intervalos de $80\text{-}120 \mu\text{s}$ e $300\text{-}500 \mu\text{s}$ foram referentes à água interlamelar do C-S-H e à água nos poros gel do C-S-H, respectivamente. O quarto componente apresentou T_2 constante, especulou-se que isto represente os espaços entre as agulhas de crescimento do C-S-H e, por conseguinte, definidos como "poros nos hidratos". O quinto componente foi associado a poros maiores, capilares e microfissuras. Os dois últimos picos foram da água livre dentro da pasta.

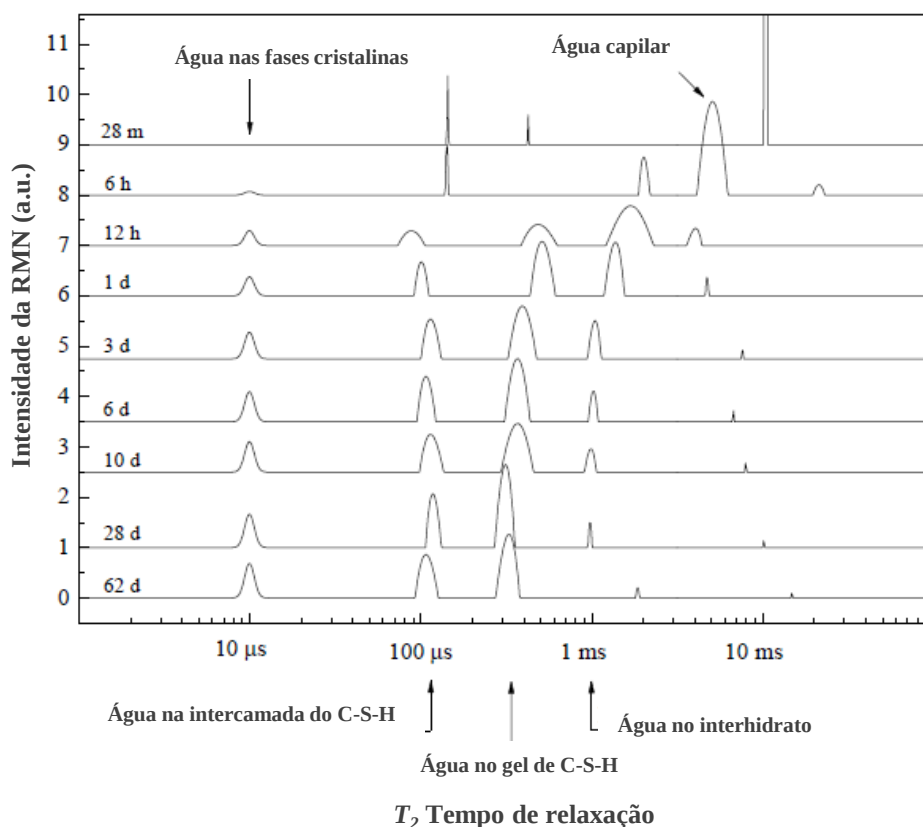


Figura 2.34 – Distribuição T_2 de pasta de cimento branco com a/c igual a 0,40 (MULLER, 2014).

Para calcular o tamanho do C-S-H formado, MULLER (2014) usou uma medida empírica da relaxatividade superficial da água (λ), determinada em um espectrômetro semelhante ao usado no seu estudo, o valor de λ foi de $3,73 \times 10^{-3}$ nm/ μ s. Os resultados mostraram que os poros do gel tinham diâmetros característicos iguais a 2,5 nm e, o valor encontrado para os poros inter-hidratos foi de 8,0 nm. O autor também estudou a hidratação de pastas de cimento branco com sílica ativa (10%, em massa). Nas pastas com sílica a formação dos poros do gel ocorreu em tempos menores em comparação a pasta de referência, a quantidade de água nas intercamadas do C-S-H foi muito menor nas pastas com sílica e, a quantidade de água no gel de C-S-H foi maior. Em idades maiores que 28 dias, foi observado um aumento do sinal referente à água nos capilares da pasta com de sílica ativa, o autor sugeriu que a reação pozolânica da sílica ativa pode ter deixado a água em poros desconectados dos demais.

MULLER *et al.* (2013) estudaram as distribuições T_2 de pastas de cimento após 10 dias de hidratação e a/c de 0,32, 0,40 e 0,48. Na pasta com a/c igual a 0,4 foram identificadas 5 tipos de ligações: a água ligada ao CH e a etringita (10 μ s), nas inter-

camadas do C-S-H ($100\ \mu\text{s}$), nos poros do gel de C-S-H ($340\ \mu\text{s}$), nos espaços inter-hidratos ($845\ \mu\text{s}$) e nos poros capilares ($12\ \text{ms}$). Sendo que a água nos dois últimos pode ser somada e considerada como sendo água "livre" dentro da pasta.

GORCE e MILESTONE (2007) investigaram a formação da microestrutura e as fases da água em pastas de cimento com escória por RMN ^1H e análise termogravimétrica. O estudo considerou que a área sob os espectrogramas era proporcional ao volume de água evaporável na matriz e que a água ligada quimicamente não foi detectada pela sequência de pulsos CPMG, pois seu tempo de relaxação spin-spin é extremamente curto. No mesmo trabalho, a água capilar foi definida como água retida nos poros com um raio maior do que tipicamente $100\ \text{nm}$ ($1\ \text{ms}$). A água intercamada, muitas vezes chamada de água gel, foi considerada a água com forte ligação do hidrogênio entre as camadas do gel C-S-H ($100\ \mu\text{s}$), com alguns nanômetros de espessura. E a água quimicamente ligada ($10\ \mu\text{s}$) que está nos hidratos (removível só por degradação térmica da matriz). As curvas de tempo de relaxação obtidas para as pastas estudadas por GORCE e MILESTONE (2007), com idades de cura de 1 a 360 dias, são mostradas na Figura 2.35 (75% de escória, Figura 2.35a e 90% de escória, Figura 2.35b). Observou-se que a pasta com 90% de escória sofreu uma redução na quantidade de hidratos e ficou com uma maior quantidade de água nos poros capilares. Para os autores foi claro que a hidratação nessa pasta foi mais lenta em relação à pasta com 75% de escória.

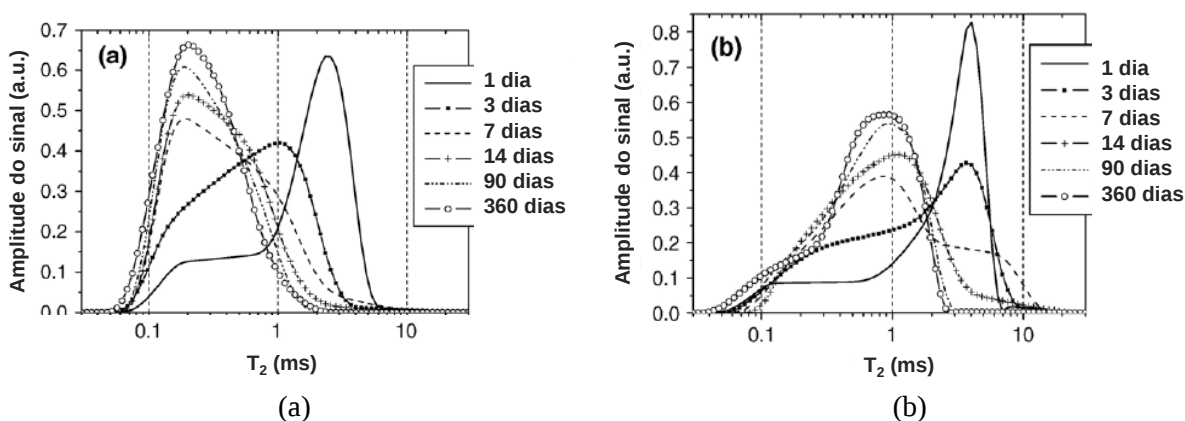


Figura 2.35 - Distribuição dos tempos de relaxação T_2 : (a) 75% de escória e (b) 90% de escória (GORCE e MILESTONE, 2007).

CANO-BARRITA *et al.* (2009) estudaram os tempos de relaxação de pastas com a/c igual a 0,60 e curadas a $23\ ^\circ\text{C}$ por 24 h, 96 h e 240 h, como apresentado na

Figura 2.36. O deslocamento dos picos para tempos menores indicou uma redução da distribuição dos tamanhos de poros, e o efeito do tempo de cura na microestrutura da pasta. Os tempos de relaxação em torno de 1 ms foram atribuídos à água nos poros do gel e, em 24 ms a água presente nos poros capilares.

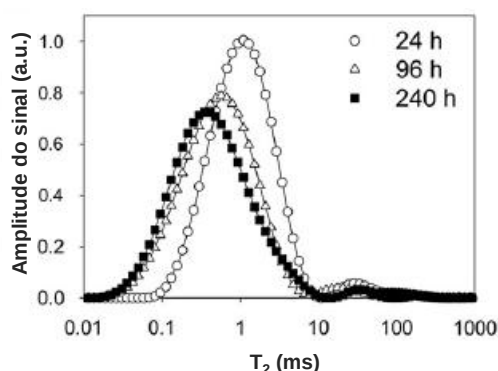


Figura 2.36 - Mudanças na distribuição T_2 ao longo do tempo em argamassas com a/c igual a 0,60 (CANO-BARRITA *et al.*, 2009)

YANG *et al.* (2013) estudaram pastas de cimento com até 6 h de hidratação, por RMN ^1H . As pastas analisadas foram moldadas com cimentos com superfícies específicas e relações a/c diferentes. Na Figura 2.37a estão as curvas de tempo de relaxação de pastas com relações a/c diferentes. Nota-se que com a redução de a/c ocorreu um deslocamento das curvas para a esquerda e uma diminuição da intensidade do sinal. Pastas com cimentos com diferentes áreas superficiais também foram analisadas com 10 minutos de hidratação (Figura 2.37b). A destruição bimodal mostrou que com o aumento da área superficial de 315 kg/m^2 para 418 kg/m^2 fez desaparecer o pico referente à água nos poros capilares da pasta. Quando a área superficial passou de 418 kg/m^2 para 500 kg/m^2 ocorreu uma pequena redução do tempo de relaxação referente à água no C-S-H.

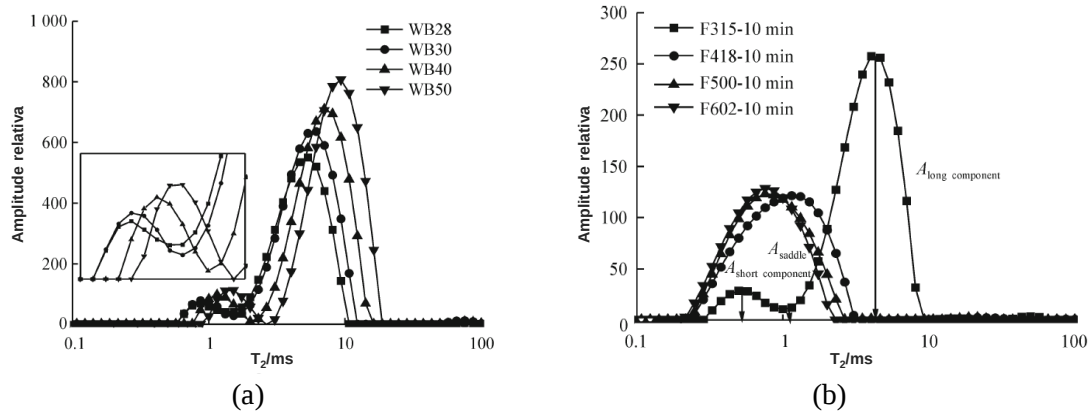


Figura 2.37 - (a) Distribuição T2 de pastas de cimento com diferentes relações a/c e, (b) com cimentos diferentes áreas superficiais, aos 10 minutos de hidratação (YANG *et al.*, 2013)

3 MATERIAIS UTILIZADOS

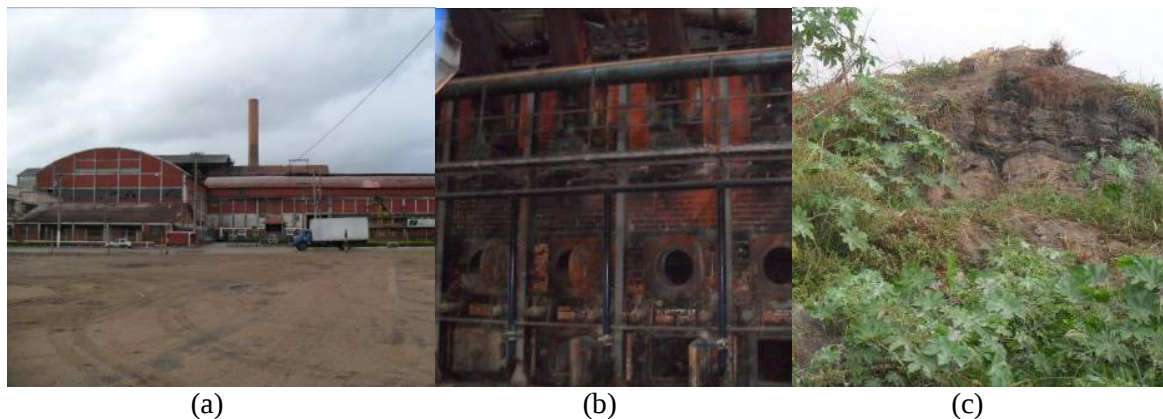
3.1 CINZAS DO BAGAÇO DA CANA-DE-AÇÚCAR

No presente estudo foram utilizadas cinzas do bagaço de cana-de-açúcar geradas em quatro usinas diferentes. A cinza identificada como CBCA1 foi coletada na Companhia Açucareira Usina Barcelos no Município de São João da Barra/RJ. A coleta da cinza residual foi realizada em dias de limpeza dos salões das caldeiras (Figura 3.1). A coleta da CBCA2 foi feita na Usina Santa Cruz no Município de Campos dos Goytacazes/RJ. A Figura 3.2 mostra a vista da fachada da empresa e das quatro caldeiras da usina. A amostra denominada de CBCA3 foi coletada na Agro-Indústrias do Vale do São Francisco S.A. - AGROVALE sediada no Município de Juazeiro/BA. A Figura 3.3 mostra a fachada da empresa e a caldeira durante a queima do bagaço de cana-de-açúcar para geração de energia. Na usina em questão, as temperaturas de queima normalmente variam entre 700 °C e 900 °C, com tempo de residência de 4 horas. A coleta da CBCA4 foi realizada na Usina Coagro no Município de Campos dos Goytacazes/RJ (Figura 3.4). As cinzas são resultado da queima do bagaço na caldeira que opera entre 900 e 1100 °C. As quatro cinzas coletadas podem ser visualizadas na Figura 3.5.



Figura 3.1 – Vista externa da caldeira da Usina Barcelos (a) e vista interna do salão da caldeira após a limpeza (b) (CORDEIRO, 2006). Fonte da imagem “a”:

<http://www.panoramio.com/photo/7648571>



(a) (b) (c)
 Figura 3.2 – Vista externa da caldeira da Santa Cruz (a), vista frontal das caldeiras (b) e depósito das cinzas nas dependências da usina (c).



(a) (b) (c)
 Figura 3.3 – Vista externa das chaminés das caldeiras da Usina AGROVALE (a), depósito de bagaço de cana-de-açúcar no pátio da usina (b) e vista frontal da fornalha durante a queima do bagaço (c).



(a) (b) (c)
 Figura 3.4 – Vista das chaminés da caldeira da Usina Coagro (a), caldeiras da usina (b) e limpeza das caldeiras (c) (BARROSO, 2011).

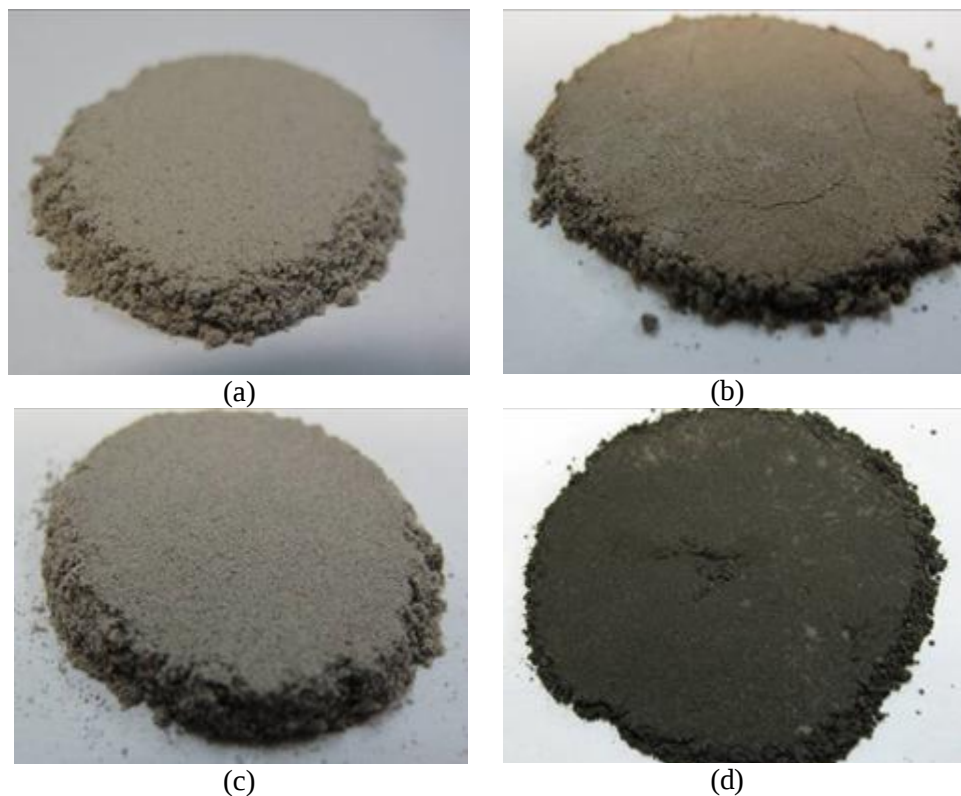


Figura 3.5 – Cinzas coletadas: CBCA1 (a), CBCA2 (b), CBCA3 (c) e CBCA4 (d).

3.2 NANOSSÍLICA COMERCIAL

A nanossílica comercial Cembinder W50 AkzoNobel (Eka Chemical do Brasil) foi utilizada na comparação do desempenho da sílica gel produzida nesse estudo. As características fornecidas pelo fabricante estão na Tabela 3.1, com exceção da composição química. O difratograma de raios X apresentado na Figura 3.6 indicou que a nanossílica não apresentou fases cristalinas.

Na micrografia eletrônica de transmissão, apresentada na Figura 3.7, observou-se partículas de nanossílica com aproximadamente 100 nm, tamanho bem maior que o fornecido pelo fabricante. A superfície específica B.E.T. obtida foi de 194.467 m²/kg, o que também não está de acordo com o valor fornecido pelo fabricante.

Tabela 3.1 - Características da nanossílica comercial.

Óxidos	(%)	Tamanho da partícula	5 nm
SiO ₂	95,88	Superfície específica	500.000 m ² /kg
SO ₃	1,89	Aspecto	Suspensão
Al ₂ O ₃	1,12	Cor	Branco turvo
P ₂ O ₅	0,86	Densidade da solução	1,096 g/cm ³
CaO	0,25	Teor de Sólidos médio	15,00 %

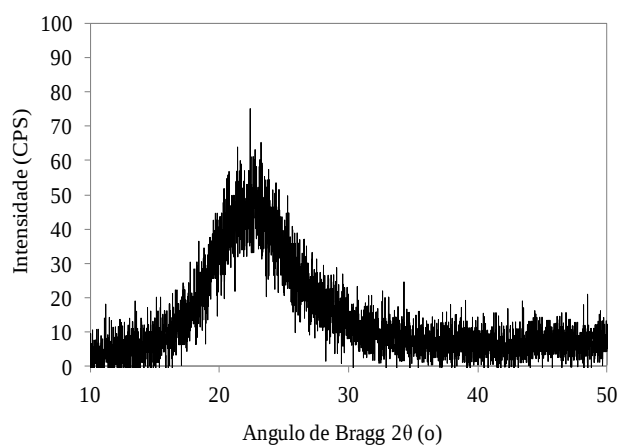


Figura 3.6 – Difratograma de raios X da sílica comercial.

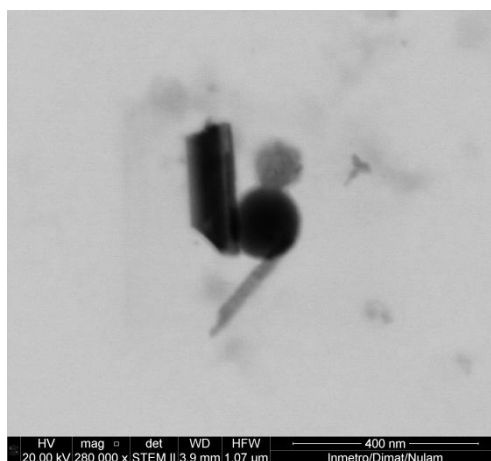


Figura 3.7 – Microscopia eletrônica de transmissão da nanossílica comercial.

3.3 CIMENTO PORTLAND

Um cimento Portland para Poços Petrolíferos - CPP classe G, conforme NBR 9831 (2006), produzido pela empresa Holcim, sem adições minerais foi usado para a

produção das pastas. Desta forma, os produtos formados após a hidratação das pastas não serão influenciados por qualquer adição mineral utilizada durante o processo de fabricação do cimento. Todo o cimento empregado foi proveniente de um único lote de produção.

A Tabela 3.2 apresenta a composição química, em termos de óxidos, a composição potencial de Bogue e as principais características físicas do cimento utilizado. O CPP apresentou massa específica de $3,196 \text{ g/cm}^3$ e a distribuição granulométrica apresentada na Figura 3.8. Verifica-se que o cimento apresentou tamanho médio de partículas (D_{50}) igual a $15,98 \mu\text{m}$. As fases cristalinas presentes são apresentadas no difratograma apresentado na Figura 3.9.

Tabela 3.2 – Características do cimento Portland.

Análise química	(%)	Análise	(%)
SiO ₂	21,08	Cal livre	0,59
Al ₂ O ₃	4,03	Equivalente alcalino	0,58
Fe ₂ O ₃	4,97	Retido na # 325	4,4
CaO	63,37	Compostos (Bogue)	(%)
MgO	2,00	C ₃ S	56,68
SO ₃	2,40	C ₂ S	17,99
K ₂ O	0,41	C ₃ A	2,28
Na ₂ O	0,31	C ₄ AF	15,11
Perda ao fogo	0,85	Superfície específica Blaine (cm²/g)	3078
Resíduo insolúvel	0,37	Massa específica (g/cm³)	3,196

Fonte: Holcim Brasil, Batelada 449/12, produzida em 05/06 e 07/01/12.

A Figura 3.10 apresenta a termogravimetria do cimento (Curva TG), onde o teor de material calcinado a 1000°C é de 98,15 % da massa inicial da amostra analisada. Na termogravimetria derivada (Curva DTG) a primeira perda de massa até a temperatura de 200°C foi de 0,24 % associada aos picos em 74°C e 104°C atribuídos à perda de água procedente da hidratação do cimento. A segunda perda de massa de 0,25 % associada ao pico a 353°C é referente à desidroxilação de hidróxido de cálcio e a terceira perda de massa de 1,21 %, com pico endotérmico de $636,52^\circ\text{C}$ foi referente à decomposição do carbonato de cálcio.

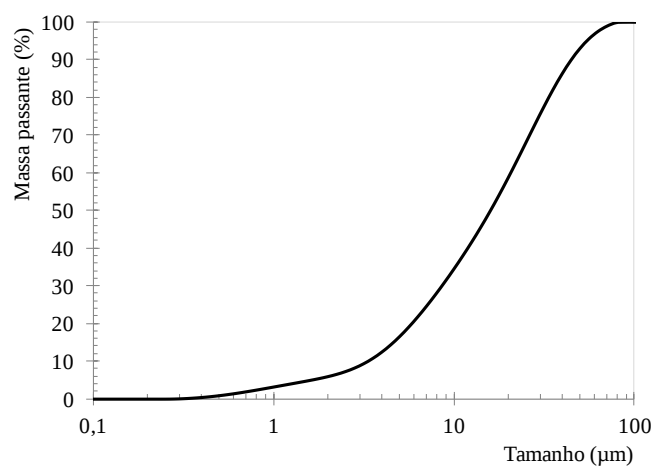


Figura 3.8 – Distribuição granulométrica do Cimento CPP Classe G.

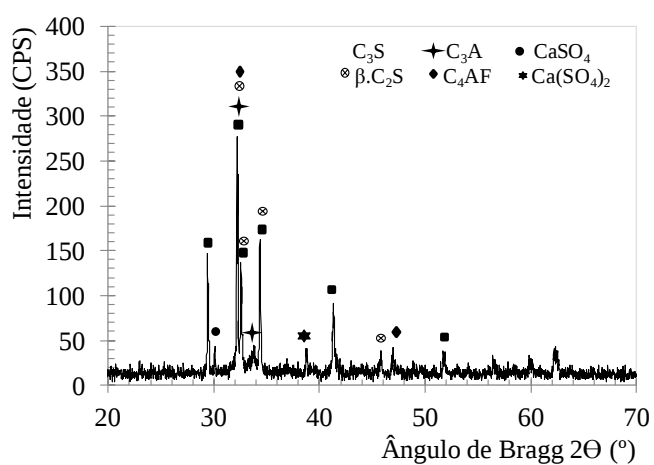


Figura 3.9 – Difratrograma do Cimento CPP Classe G.

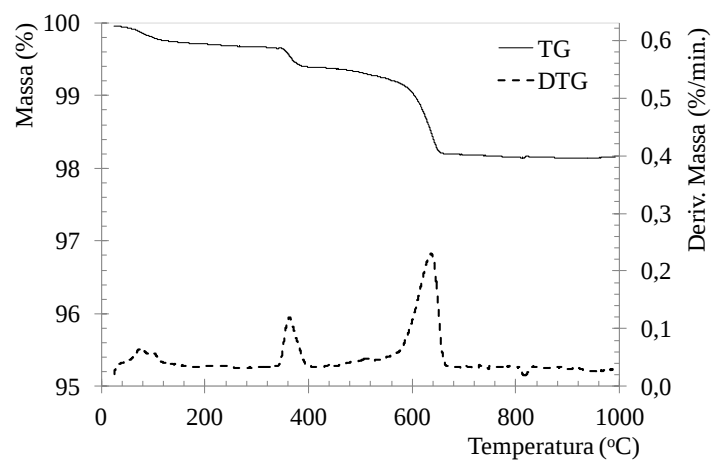


Figura 3.10 – Curvas TG/DTG do cimento CPP Classe G.

3.4 ÁGUA

A água utilizada durante os ensaios foi proveniente do sistema de abastecimento da cidade do Rio de Janeiro e após processo de deionização.

3.5 ADITIVO SUPERPLASTIFICANTE

O superplastificante de terceira geração Glenium 51[®], da BASF, foi utilizado nesse trabalho na dosagem das pastas. As características fornecidas pelo fabricante são descritas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características do aditivo superplastificante fornecidas pelo fabricante.

Função	Superplastificante
Base química	Éter carboxilato
Aspecto	Líquido viscoso
Cor	Bege
Densidade	1,07 g/cm ³
Teor de Sólidos médio	31,52 %

3.6 REAGENTES QUÍMICOS

Na extração de sílica gel foram utilizados o ácido clorídrico (P.A.), HCl e, o hidróxido de sódio (P.A.), NaOH. Na interrupção da hidratação das pastas foi utilizado álcool etílico absoluto (P.A.), C₂H₆O. Na análise das cinzas pelo método de Rietveld foi usado como padrão interno o fluoreto de cálcio (P.A.), CaF₂.

4 MÉTODOS DE ANÁLISE E PROCESSAMENTO

4.1 PROGRAMA EXPERIMENTAL

Nesse estudo as principais matérias primas estudadas são quatro cinzas do bagaço de cana-de-açúcar coletadas em usinas diferentes do Brasil. O programa experimental foi estruturado de forma que as CBCAs fossem utilizadas como amostras-base para a produção de pozolanas por uma rota mecânica e outra química (sol gel), como indica a Figura 4.1. Essas CBCAs foram caracterizadas através das seguintes técnicas: fluorescência de raios X, perda ao fogo, massa específica, superfície específica BET, análise granulométrica, difratometria de raios X (para perfil cristalográfico e pelo Método quantitativo de Rietveld), termogravimetria e microscopia eletrônica de varredura.

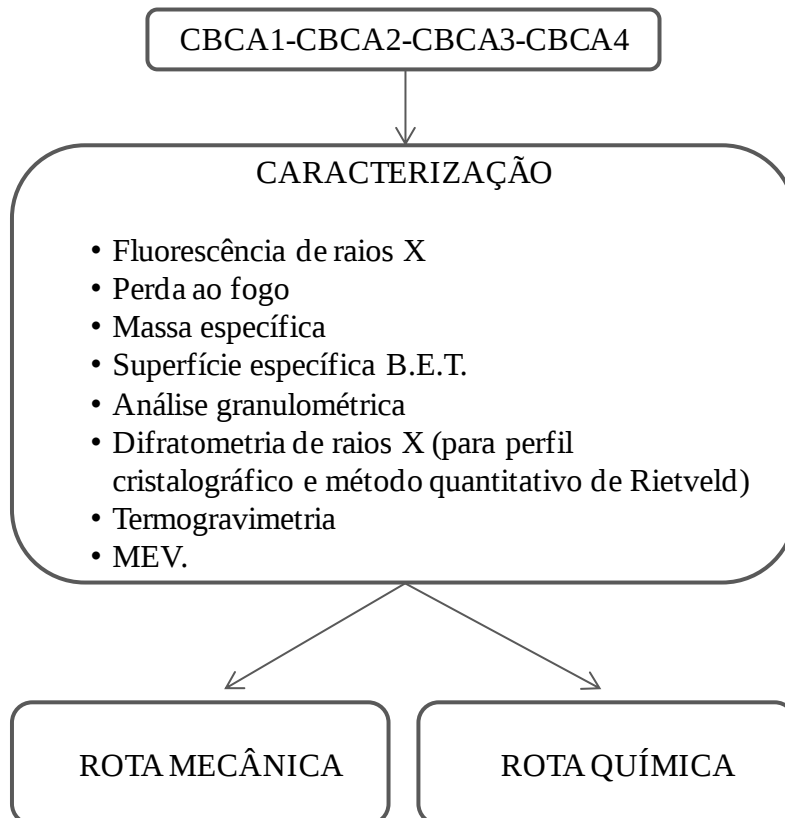


Figura 4.1 – Fluxograma da etapa de caracterização das CBCAs.

Na rota mecânica, uma das CBCAs foi escolhida para ser cominuída nos tamanhos característicos, D_{50} , de 20 μm , 7 μm e 1 μm , Figura 4.2. Nesse ponto, foi avaliada a mudança das características das amostras devido à cominuição mecânica. As CBCAs (D_{50} de 20 μm , 7 μm e 1 μm) foram caracterizadas através das seguintes técnicas: massa específica, superfície específica, análise granulométrica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e atividade pozolânica. Em seguida, as três CBCAs foram utilizadas na produção das pastas de cimento Portland, em substituição parcial da massa do cimento nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0% com relação água/material cimentício igual a 0,45.

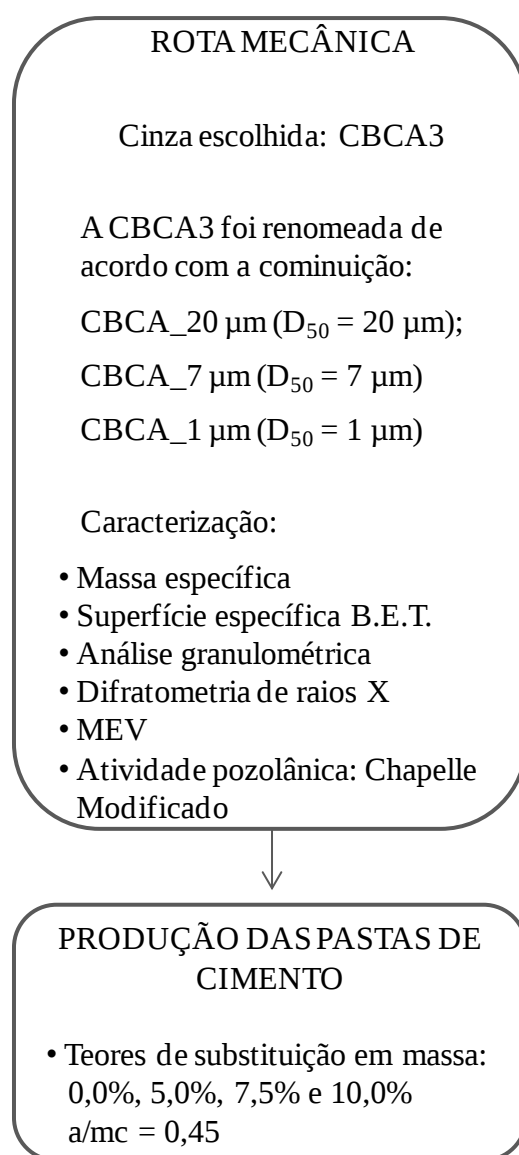


Figura 4.2 – Rota mecânica para a produção de micropartículas de CBCAs para a utilização em pastas de cimento.

Na rota química, as quatro CBCAs iniciais (coletadas em usinas diferentes do Brasil) também foram usadas como precursores moleculares no processo sol gel para a extração quatro sílicas géis Figura 4.3. Nesse ponto foi analisada a influência das características das CBCAs na quantidade (rendimento) e nas características das sílicas géis extraídas. As sílicas géis foram caracterizadas através das seguintes técnicas: fluorescência de raios X, termogravimetria, massa específica, superfície específica, análise granulométrica, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e atividade pozolânica.

Uma das sílicas géis foi escolhida para a aplicação em pastas de cimento Portland. Para comparação do desempenho da sílica gel extraída da CBCA, uma nanossílica comercial também foi utilizada como pozolana. A nanossílica comercial foi caracterizada através das seguintes técnicas: termogravimetria, difratometria de raios X e microscopia eletrônica de transmissão. Dados de fluorescência de raios X, concentração de sólidos e superfície específica foram fornecidos pelo fabricante. Dessa forma, a sílica gel (nSG) e a nanossílica comercial (nSC) foram utilizadas na produção das pastas de cimento Portland, em substituição parcial da massa do cimento nos teores de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%, com relação água-material cimentício igual a 0,45.

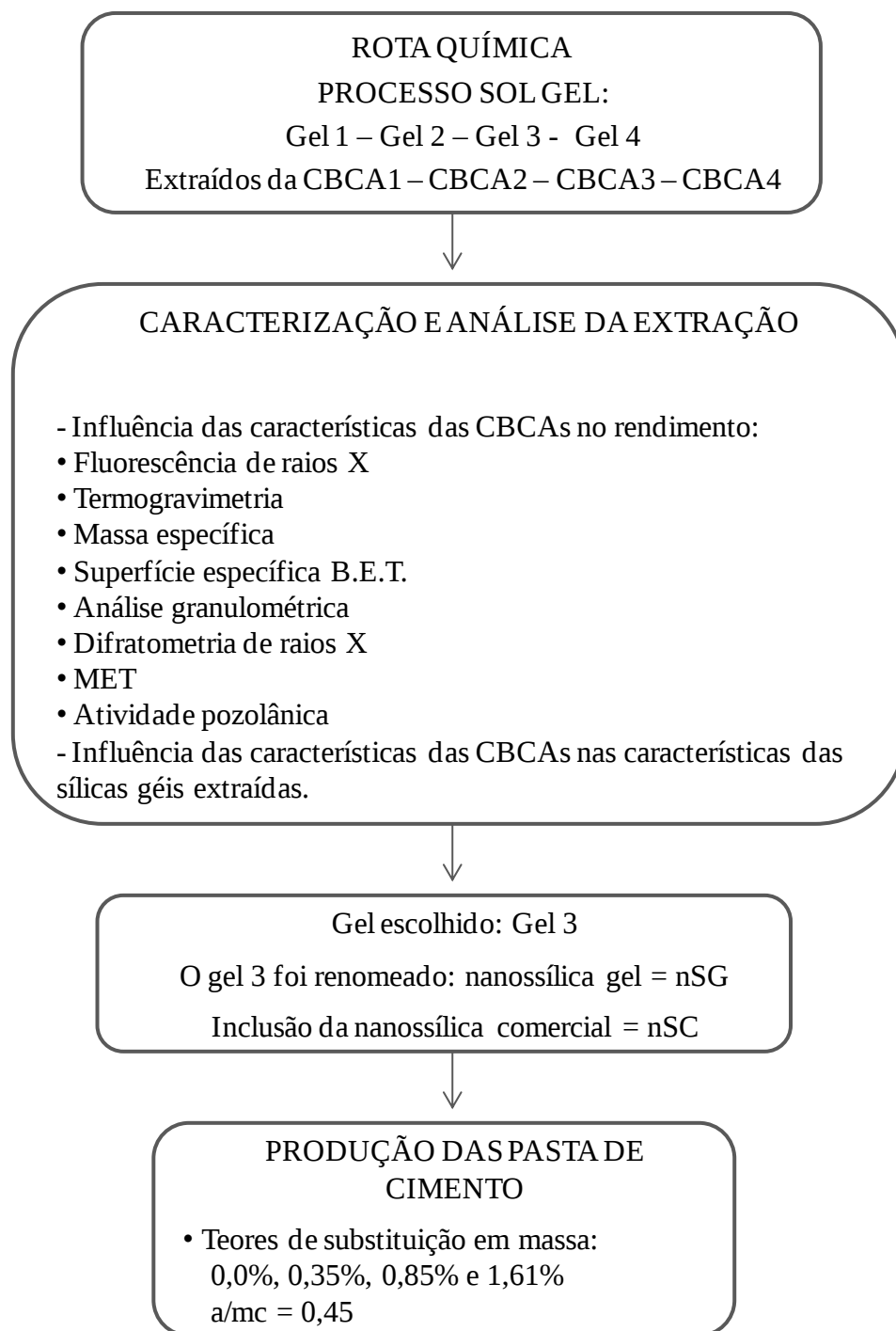


Figura 4.3 – Rota química para a produção de nanopartículas a partir da CBCA para a utilização em pastas de cimento.

As pastas de cimento Portland foram analisadas de acordo com as etapas abaixo, indicadas na Figura 4.4:

Etapa I – Reologia, calorimetria isotérmica e resistência à compressão axial (3, 7, 28, 56 e 181 dias):

- Pastas com CBCA_20 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_7 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_1 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com nSG nos teores de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%.
- Pastas com nSC nos teores de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%.

Etapa II – Termogravimetria (24 horas, 3 e 28 dias):

- Pastas com CBCA_20 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_7 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_1 μ m, nos teores de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%.
- Pastas com nSG nos teores de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%.
- Pastas com nSC nos teores de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%.

Etapa III – RMN MAS ^{29}Si , RMN MAS ^{27}Al e Porosimetria por intrusão de mercúrio (3 e 28 dias):

- Pastas com CBCA_7 μ m nos teores de 0,0% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_1 μ m nos teores de 0,0% e 10,0%.
- Pastas com nSG nos teores de 0,0% e 1,61%.
- Pastas com nSC nos teores de 0,0% e 1,61%.

Etapa IV – RMN ^1H (durante 55 horas)

- Pastas com CBCA_7 μ m nos teores de 0,0% e 10,0%.
- Pastas com CBCA_1 μ m nos teores de 0,0% e 10,0%.
- Pastas com nSG nos teores de 0,0% e 1,61%.
- Pastas com nSC nos teores de 0,0% e 1,61%.

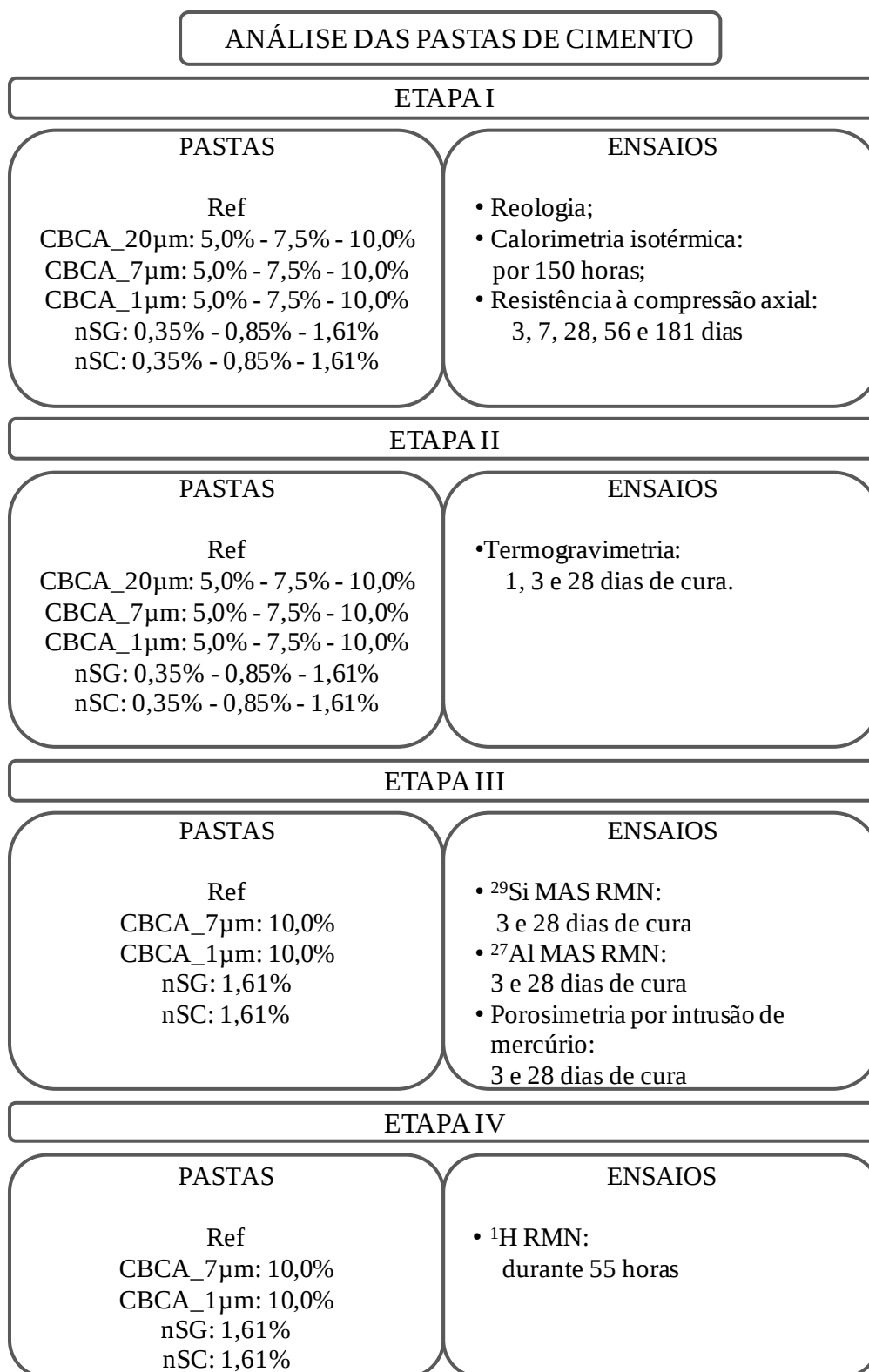


Figura 4.3 – Rota química para a produção de nanopartículas a partir da CBCA para a utilização em pastas de cimento.

4.2 PROCESSO DE MOAGEM DAS CINZAS DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

No presente trabalho foram realizadas três moagens distintas para a obtenção de diferentes distribuições granulométricas. A primeira moagem foi realizada em um moinho de bolas rotativo (Figura 4.4) do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM/COPPE/UFRJ). O moinho possui carcaça cilíndrica de porcelana (diâmetro interno de 24 cm) que gira sobre roletes e volume de 10 litros. Foram utilizados 2,5 litros de cinza por batelada e 5 litros de corpos moedores de alumina, com diâmetros de 10 mm, 15 mm, 20 mm e 30 mm, em proporções iguais, e rotação de 35 rpm (40% da velocidade crítica). A moagem completa teve duração de 3 horas e 40 minutos ($D_{50\text{inicial}} \approx 240 \mu\text{m}$ e $D_{50\text{final}} \approx 20 \mu\text{m}$). Esse moinho também foi utilizado para a homogeneização das cinzas antes do processo sol gel para a extração da sílica gel. Neste caso, as condições de moagem foram: 2,5 litros de cinza, 5 litros de corpos moedores (proporções iguais as anteriores) e duração de 30 minutos.



Figura 4.4 – Moinho sobre roletes para início da rotação (a) e cinzas do bagaço da cana-de-açúcar e corpos moedores dentro da carcaça de porcelana (b).

A segunda moagem da CBCA foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT. O moinho utilizado foi do tipo vibratório Aulmann & Beckschulte Maschininfabrik, composto por dois cilindros de aço com diâmetro de 19,5 cm e comprimento de 121 cm, com capacidade de 36 litros cada (Figura 4.5 a). O volume adotado de corpos moedores do tipo *cylpebs* de alumina (cilindros com diâmetro e altura de 13 mm) foi de 60% e um percentual de 50% de vazios para preenchimento pelo material foi adotado. Dessa maneira, para cada batelada em circuito aberto foram

utilizados 22 litros de corpos moedores (Figura 4.5b) e 11 litros de amostra de CBCA. A moagem completa teve duração de 120 minutos ($D_{50\text{inicial}} \approx 120 \mu\text{m}$ e $D_{50\text{final}} \approx 7 \mu\text{m}$).



Figura 4.5 – Moinho vibratório (a) e corpos moedores de alumina (b).

A terceira moagem, ao contrário das demais, foi realizada a úmido com o objetivo de produzir cinzas com D_{50} de aproximadamente de $1 \mu\text{m}$. O moinho utilizado foi o atritor Modelo 1-S Batch Attritor VFD da UNION PROCESS do Laboratório de Tecnologia Mineral (LTM - COPPE/UFRJ) (Figura 4.6a). O equipamento possui um tanque fixo de capacidade de 5,7 L com jaqueta de resfriamento e haste com pinos que faz a movimentação constante da polpa no vaso. Para as moagens acoplou-se ao tanque um vaso menor com 600 cm^3 de capacidade (Figura 4.6b). Além disso, corpos moedores de nitreto de silício (Si_3N_4) com diâmetro de 5 mm (Figura 4.6c) foram utilizados, a rotação empregada foi de 300 Hz (18000 rpm) e água deionizada foi usada como meio dispersor. A moagem completa teve duração de 8 horas e a proporção de materiais foi de 768 g de corpos moedores para 158,3 g de água e 136,3 g de CBCA (D_{50} inicial igual a $4,18 \mu\text{m}$ após pré-moagem em moinho vibratório por 240 minutos).

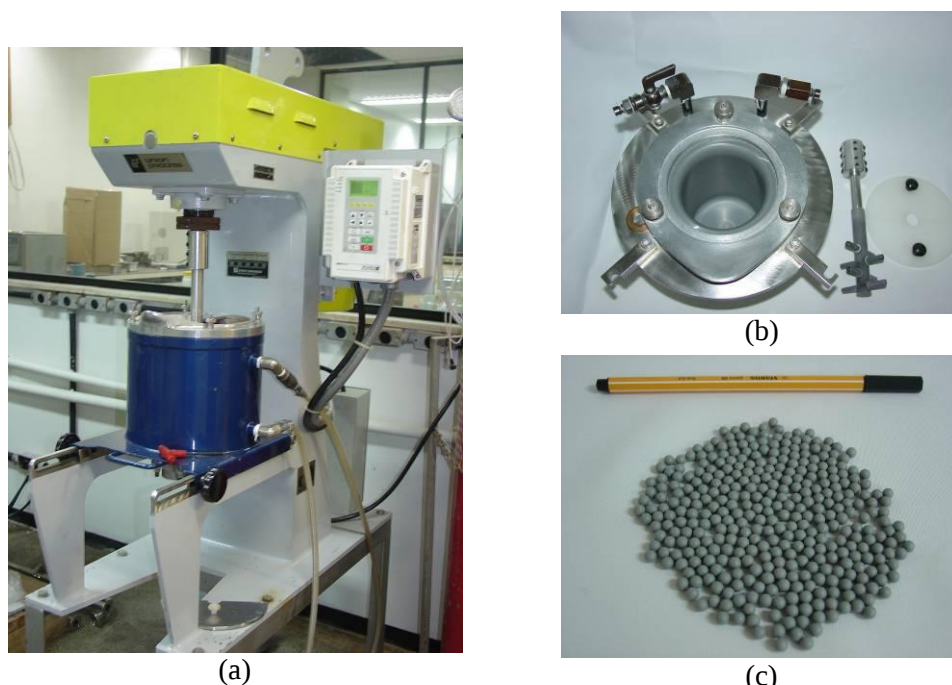


Figura 4.6 – Moinho atritor (a), vaso de 600 cm³ e seus componentes (b) e corpos moedores (c).

4.3 PROCESSO DE EXTRAÇÃO DE SÍLICA GEL

O processo sol gel foi utilizado com o objetivo de produzir nanossílica a partir de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar geradas em diferentes usinas. As cinzas utilizadas para a extração da sílica gel foram inicialmente moídas em moinho de bolas (item 4.2) por 30 minutos. O objetivo da moagem foi cominuir as CBCAs para redução do tamanho das partículas e aumento da área superficial.

O processo sol gel consistiu basicamente de três etapas: limpeza das cinzas, extração da sílica em forma de silicato de sódio e gelificação (formação do gel com a diminuição do pH do silicato de sódio), na Figura 4.7 está o fluxograma de todo o processo utilizado.

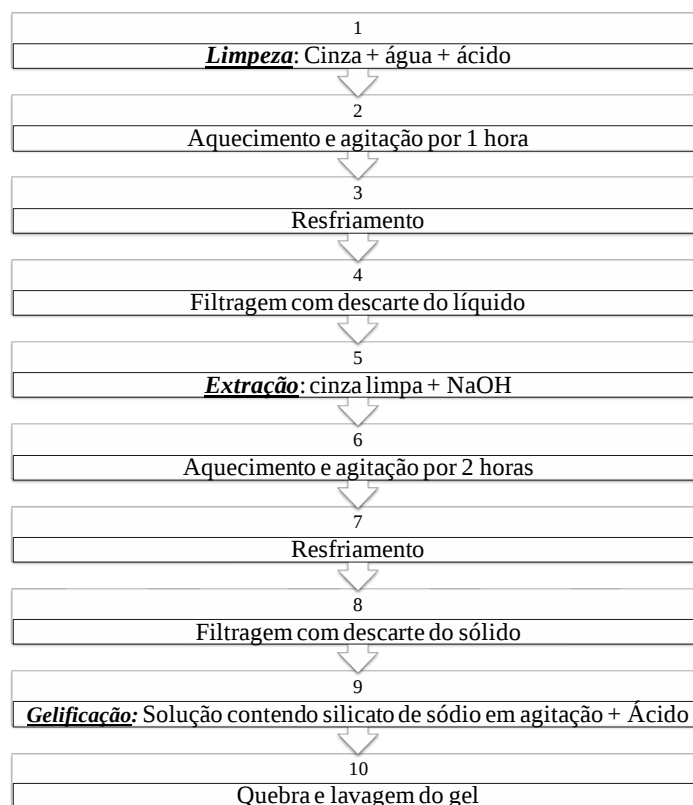


Figura 4.7 – Processo de extração de sílica gel (LIMA, 2009).

Na primeira etapa, para reduzir as impurezas das cinzas utilizou-se solução com 3% v/v de ácido clorídrico, pois em estudos realizados por LIOU *et al.* (1997) observou-se que o HCl promoveu maior remoção dos metais presentes como impurezas contidas em cinzas da casca de arroz. As cinzas e a solução ácida foram mantidas em agitação e aquecimento por 1 hora a 90 °C.

Após a etapa de aquecimento e fervura, seguiu-se com o resfriamento em temperatura ambiente. Posteriormente, as amostras resfriadas foram filtradas (com descarte da fase líquida) com papel de filtro Whatmann nº 41, funil de porcelana, e sistema de filtragem com kitassatos e bomba a vácuo.

Na segunda etapa do processo, as cinzas tratadas com a solução ácida foram agitadas e fervidas novamente por 2 horas em solução de 1M de NaOH, na Figura 4.8 estão as soluções de NaOH com as cinzas durante a agitação. Na terceira etapa ocorreu a formação do gel, ou gelificação, obtida com a diminuição do pH da solução de silicato de sódio em agitação constante (pH alcalino) para pH neutro ou ácido (pH do gel).

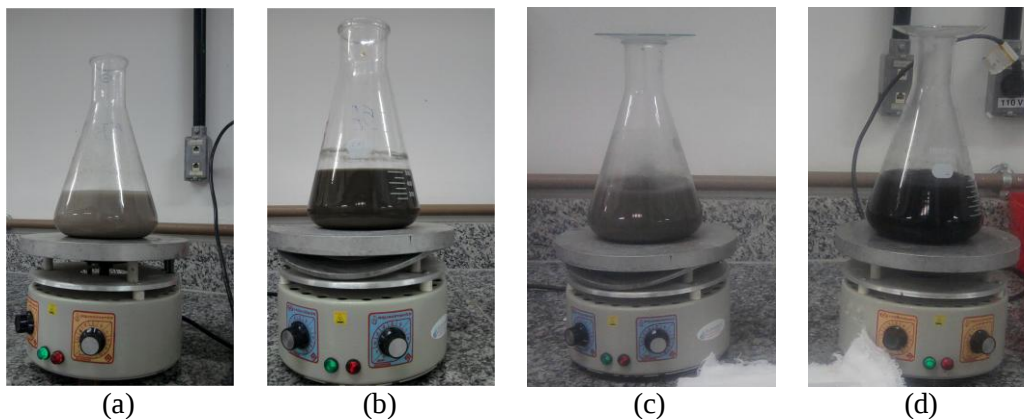


Figura 4.8 – Cinzas durante a produção dos silicatos de sódio: CBCA1 (a), CBCA2 (b), CBCA3 (c) e CBCA4 (d).

Por fim, os géis produzidos foram desintegrados com uma haste de vidro e, em seguida, deu-se início à lavagem com água destilada e agitação vigorosa manual. Após a decantação do gel, a água em excesso foi descartada e trocada por mais água destilada. Esta lavagem foi realizada seis vezes para cada amostra com a finalidade remover o NaCl presente nos géis, com base no estudo realizado por LIMA (2009).

O rendimento da extração da sílica (RE) foi determinado para a extração de cada CBCA foi considerado como sendo o valor percentual de sílica extraída em relação à quantidade de sílica presente na cinza utilizada, de acordo com a Equação 4.1.

$$RE (\%) = \frac{\text{sílica xerogel}_n}{CBCA_n \times SiO_{2n}} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde:

Sílica xerogel_n: sílica extraída da CBCAn (n = 1, 2, 3 ou 4) após secagem em estufa a 100 °C até massa constante, g;

CBCA_n: quantidade de cinza do bagaço de cana-de-açúcar utilizada na extração, g;

SiO_{2n}: percentagem de SiO₂ na composição química de CBCA_n, %.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.4.1 Composição química

A composição química das amostras foi determinada em espectrômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, EDX – 720 da Shimadzu. O equipamento faz análises de sódio a urânio, possui tubo de Rh (ródio) e resfriamento com nitrogênio. As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C por 24 horas e mantidas a 38 °C até o momento do ensaio.

4.4.2 Perda ao fogo

A perda ao fogo indica o teor de material que pode ser perdido pela amostra quando a mesma é queimada até 950 °C. As amostras foram previamente secas em estufa por 24 horas em temperatura de 80 °C. As massas foram medidas em balança analítica de quatro casas decimais. O ensaio consiste, basicamente, na queima da amostra em forno mufla à temperatura de 950 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de residência de 15 min. A perda ao fogo foi obtida de acordo com a ABNT NBR 5743 (1989).

4.4.3 Massa específica

O ensaio de massa específica foi realizado em um picnômetro a gás (hélio), modelo Accupyc da Micromeritics. As amostras foram previamente secas em estufa a 100 °C por 24 horas, e mantidas a 38 °C até o momento do ensaio. O resultado obtido foi igual à média aritmética calculada a partir de cinco leituras.

4.4.4 Superfície específica B.E.T.

A superfície específica BET das amostras foi determinada em equipamento ASAP 2020 V3.01. As amostras foram tratadas com um dia de antecedência à análise com aquecimento a 10°C/min até 350 °C, com isoterma de 16 horas para eliminação da umidade e/ou dos gases adsorvidos na superfície do material.

4.4.5 Termogravimetria

As análises foram conduzidas em equipamento SDT Q600, módulo DSC-TGA Standard, da TA Instruments do LabEst (COPPE/UFRJ). As condições experimentais foram: 40 mg de amostra, atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), fluxo máximo de 100 ml/min., porta amostras de platina, faixa de temperatura entre 22 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto com isoterma de 35 °C, por 1 hora.

4.4.6 Análise granulométrica

A distribuição do tamanho das partículas das cinzas e do cimento foi determinada via analisador de partículas a laser Malvern Mastersizer 2000 (Figura 4.9). A análise foi feita via úmida e empregou-se desaglomeração física por meio de agitação por bomba e/ou por ultrassom. Utilizou-se agitação de 2000 rpm, juntamente com pulso ultrassônico de 5,5 durante os 10 segundos iniciais de análise e obscuração entre 10 e 20%. Álcool etílico absoluto P.A. foi usado como meio suspensor para o cimento, e água deionizada para as cinzas do bagaço da cana-de-açúcar.



Figura 4.9 – Granulômetro a laser.

A distribuição do tamanho das partículas da sílica em gel foi determinada no analisador de tamanho de partícula Malvern Zetasizer Nano Series Nano ZS, do Instituto de Macromoléculas – IMA/UFRJ. O equipamento detecta com precisão partículas com tamanho inferior a $1\ \mu\text{m}$. A sílica gel foi diluída em água deionizada até que os aglutinados de sílica se dispersassem visivelmente. Posteriormente, colocou-se o material no porta-amostra prismático (Figura 4.10).

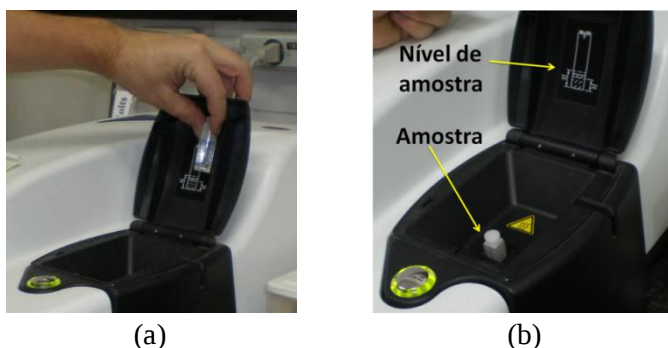


Figura 4.10 – Verificação da quantidade de amostra no gabarito do equipamento (a) e amostra no analisador de partícula (b).

4.4.7 Difractometria de raios X

Para determinar as fases cristalinas presentes nas amostras utilizou-se o difratômetro da Bruker, modelo D8 Focus. A radiação foi monocromática de cobre ($\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 1,5418\ \text{\AA}$), operando a 30 kV e 40 mA, com varreduras de velocidade angular de $0,02^\circ$, com 1 s de aquisição e intervalo de medida entre os ângulos de Bragg (2θ) de 8° e 60° . Os feixes de raios passavam por uma fenda de 0,6 mm (divergente), após a difração ocasionada pela amostra, o feixe passava por outra fenda de 0,6 mm (anti-

scattering), em seguida por filtro de níquel (filtro $k\beta$) e por fim, por outra fenda de 0,1 mm (*detector slit*). As amostras analisadas foram previamente moídas em almofariz e posteriormente compactadas no porta-amostra do equipamento. Nas análises foram utilizados os padrões de difração fornecidos pelo International Centre for Diffraction Data, PDF04 + (ICDD, 2008).

O teor de sílica amorfa presente nas cinzas foi determinado pelo Método de Rietveld, que calcula um difratograma digital a partir do difratograma da amostra com todas as suas fases identificadas. O refinamento por Rietveld consiste na aproximação do difratograma calculado ao difratograma observado através do método dos mínimos quadrados. Desta forma, os diversos parâmetros na Equação 4.2 (usada no cálculo da intensidade dos picos) são modificados para que ocorra a menor diferença possível entre as intensidades do difratograma observado e o calculado essa diferença entre esses difratogramas é o resíduo da análise (GOMES, 2007).

$$Y_{ci} = \Phi_{rsi} \sum_{\Phi} S_{\Phi} \sum_{h\Phi} J_{h\Phi} L_{p_{h\Phi}} |F_{h\Phi}|^2 G_{h\Phi i} a_{h\Phi i} P_{h\Phi} + y_{bi} \quad \text{Equação 4.2}$$

Onde:

Φ_{rsi} - correção da rugosidade superficial no ponto i;

S - fator de escala;

J_h - multiplicidade da reflexão h;

L_{p_h} - fator de Lorentz e de polarização;

F_h - fator de estrutura;

G_{hi} - função de perfil;

a_{hi} - função assimetria no ponto i;

P_h - função para corrigir a orientação preferencial;

y_{bi} - intensidade da radiação de fundo no ponto i.

No método de Rietveld cada estrutura cristalina tem seu próprio espectro de difração caracterizado pelas posições e intensidades de cada pico, a superposição dos espectros é feita por adição e a integral da superfície do espectro de cada fase é proporcional à porcentagem da fase na amostra. (PHILIPPO *et al.*, 1997).

Três grupos de parâmetros devem ser incluídos no modelamento: i) parâmetros instrumentais; ii) parâmetros estruturais, como grupo espacial, parâmetros de cela unitária, posições dos átomos no retículo e sua ocupação, absorção e fatores térmicos;

iii) parâmetros de cristalinidade, como assimetria dos picos, orientação preferencial, largura a meia-altura e forma dos picos (NEUMANN *et al.*, 2004). Esses parâmetros de refinamento observam as emissões do tubo do aparelho, a linha de base (*background*), as dimensões do goniômetro, das fendas empregadas e da amostra, o desalinhamento do aparelho, a preparação da amostra, a absorção dos raios, os erros em baixos ângulos, o espalhamento dos picos, a cristalinidade não conforme e as características dos minerais contidos na amostra. Todos esses itens são considerados com o objetivo de reduzir o erro da análise.

Alguns índices estatísticos do refinamento representam a precisão dos resultados como o Rwp (*Residue weight profile*) que fornece a medida de ajuste entre os dados e deve ser inferior a 15% para ser considerado aceitável (PAULUK, 2008). Outros indicadores numéricos também são gerados ao final da análise, como o índice de Bragg (Rp) que mede a quantidade do ajuste entre as intensidades integradas observadas e calculadas e o índice esperado (Rexp) que representa a qualidade das intensidades coletadas. Quando o refinamento obtém valores de Rwp e Rexp próximos, significa que os mesmos apresentam uma tendência, sendo assim é possível considerar como satisfatório o refinamento. Por fim, foi considerado satisfatório o refinamento cujo *goodness-of-fit* (GOF), valor equivalente da relação entre Rwp e Rexp, for menor que 1,7, na prática, valores inferiores a 5 já refletem um refinamento otimizado (CORDEIRO *et al.*, 2009). Além desses parâmetros numéricos, também deve ser feita a avaliação visual do ajuste gráfico dos difratogramas, visto que a linha do difratograma calculado deve se sobrepor a do difratograma observado, e a linha que representa a diferença entre eles (resíduo da análise) deve ser aproximadamente uma reta (GOBBO, 2009).

Para a determinação da quantidade de material amorfo utilizou-se o método do padrão interno, com picos individualizados, sem sobreposição com os picos da amostra estudada e com microabsorção similar. Nesse método, as intensidades dos picos do difratograma da amostra são relacionadas com os picos do padrão interno. O padrão interno é misturado à amostra em proporções fixas, o que possibilita a determinação da fase amorfa pelo recálculo dos valores obtidos, para valores reais do padrão inserido, sendo a diferença entre a soma dos pesos dos componentes cristalinos e a unidade, o valor da fração em peso total dos componentes amorfos (NEUMANN, 2004).

Os difratogramas das cinzas foram determinados em equipamento da Bruker-AXS D4 ENDEAVOR, do Centro de Tecnologia Mineral - CETEM/MCT, equipado

com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação Co K α (35 kV/40 mA); velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 2,0 segundo por passo (análise qualitativa), com intervalo de coleta de 5° a 80° 2 θ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada pelo software Diffracplus Basic Evaluation Package – EVA 13 da Bruker.

Após a identificação das fases cristalinas presentes nos difratogramas, outro difratograma foi obtido com uma mistura de cada amostra com fluorita (padrão interno). A fluorita foi empregada como padrão interno, pois, tem arranjo cúbico com poucos picos difratados. A quantidade de fluorita nas amostras foi de aproximadamente 20% (adição em massa). Em seguida, foram realizadas varreduras com velocidade do goniômetro de 0,02° 2 θ por passo com tempo de contagem de 2,0 segundo por passo (análise quantitativa). Esses difratogramas foram interpretados com o software TOPAS R. da Bruker, onde os parâmetros de cada mineral anteriormente identificado, juntamente com o da fluorita foram inseridos, e parâmetros de refinamento foram estipulados. Para a determinação da quantidade de sílica amorfa foram seguidas as seguintes etapas:

- Retirada do teor de fluorita dos resultados quantitativos por Rietveld;
- Determinação da composição química com os resultados incluindo o teor de cinzas;
- Determinação da quantidade de sílica cristalina em cada mineral quantificado por Rietveld, levando em consideração a fórmula química de cada fase e sua molecular total;
- Cálculo da quantidade de sílica amorfa como sendo a subtração da quantidade de sílica cristalina, da sílica determinada pela composição química;
- Cálculo da quantidade de material amorfo restante, sendo a subtração de quantidade de sílica amorfa reativa, da quantidade de material amorfo determinado por Rietveld.

4.4.8 Microscopia eletrônica de varredura

As análises foram obtidas em microscópio JEOL JSM-6460 LV do Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LABMIC) do Programa de

Engenharia Metalúrgica e de Materiais (COPPE/UFRJ), com captação de sinais de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Amostras foram aderidas ao porta-amostra com fita condutora adesiva e recobertas com ouro.

4.4.9 Microscopia eletrônica de transmissão

As microscopias foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Transmissão Jeol 1200 EX do Instituto de Biofísica Carlos Chagas Filho do Centro de Ciências da Saúde – IBCCF/CCS (Figura 4.8). O gel de sílica foi diluído em água, pipetado em grades de cobre com diâmetro de 3,05 mm, malha de 200 mesh da PELCO, abertura da malha de $90\ \mu\text{m}^2$ e coberta com filme de Formvar. A manipulação das grades foi realizada com pinça de alta precisão tipo EMS 78321-6 Switzerland.

A preparação das amostras de sílica gel seguiu as seguintes etapas. Primeiramente, realizou-se uma diluição seletiva com as amostras de gel em água na proporção de 1 vez, 10 vezes e 20 vezes. Assim, utilizou-se a diluição de 10 vezes e foram preparadas mais duas diluições de 4 e 2 vezes. As amostras foram então diluídas e homogeneizadas por 5 segundos no agitador tipo Vortex QL-901 para a homogeneização de amostras a velocidade de 2.800 rpm (Figura 4.12a). Por fim, as amostras foram submetidas a ultrassom por 10 min. com 10% a 20% de amplitude com 20 pulsos de 2 s no Ultra Cleaner 7500A da Unique (Figura 4.12b).

As grades, antes de receberem as amostras, foram submetidas a "*glow discharge*" no easiGlow da PELCO através de um tratamento de descarga luminescente com o ar a fim de deixá-las hidrofílicas (Figura 4.13). Esse processo carrega negativamente o filme de carbono sobre a grade, tornando a superfície hidrofílica, o que permite que soluções aquosas se espalhem facilmente sobre a superfície. Após isso, prosseguiu-se com a colocação da amostra de sílica gel diluída sobre a grade de cobre.



Figura 4.11 – Microscópio eletrônico de transmissão Jeol 1200 EX.



(a)



(b)

Figura 4.12 –Vortex QL-901 (a) e *ultra cleaner* 7500A (b).



(a)



(b)

Figura 4.13 – EasiGlow da PELCO (a) e grades em processo de hidrofilição (b).

Para evitar a aglomeração das partículas de sílica ocasionada pela secagem do gel em temperatura ambiente, optou-se por realizar o processo de liofilização das amostras já colocadas nas grades. A liofilização é um processo de desidratação de baixo impacto à estrutura da amostra. O procedimento consiste em congelar a amostra e em seguida sublimar a água do material. Dessa forma, a água passa do estado sólido direto para o estado de vapor, sem passar pela fase líquida. Essa mudança de estado ocorre quando a temperatura e a pressão parcial do vapor da água forem inferiores às do ponto triplo da água (0,006 atm à temperatura de 0,01 °C, para a água pura).

Assim, após colocar as amostras nas grades, o conjunto grade-sílica gel foi congelado utilizando-se uma câmara de criopreparação LEICA EMCPC (Figura 4.14a). Nesse equipamento a grade é presa por uma pinça de alta precisão, a qual é acoplada a um suporte (Figura 4.14b). A fixação da grade foi feita de forma que ela ficasse alinhada para imersão no Etano (C_2H_6) semissólido, mantido a $-171\text{ }^{\circ}\text{C}$ mediante à circulação de nitrogênio líquido em seu entorno (Figura 4.14c). O objetivo foi mergulhar a grade de forma rápida e precisa no etano semissólido e, dessa maneira, realizar o congelamento instantâneo do gel e da grade sem a formação de bolhas em torno da amostra. Após retirar as amostras do etano, as grades foram colocadas no porta-amostra que também já estava em atmosfera de nitrogênio dentro do equipamento.

As amostras congeladas foram transferidas para um recipiente com nitrogênio (Figuras 4.15a-b) e levadas para o equipamento criofratura da Balzers (Figura 4.15c) com o objetivo de sublimar a água do gel. No equipamento, a amostra foi mantida em vácuo (10^{-6} Torr = $1,3159 \times 10^{-9}$ atm) por 24 horas para completar a sublimação. Em seguida, antes de serem levadas para o microscópio, as amostras liofilizadas foram observadas na lupa DiscoveryV8 Zeiss para observar a concentração de amostra sobre a grade (Figura 4.16).

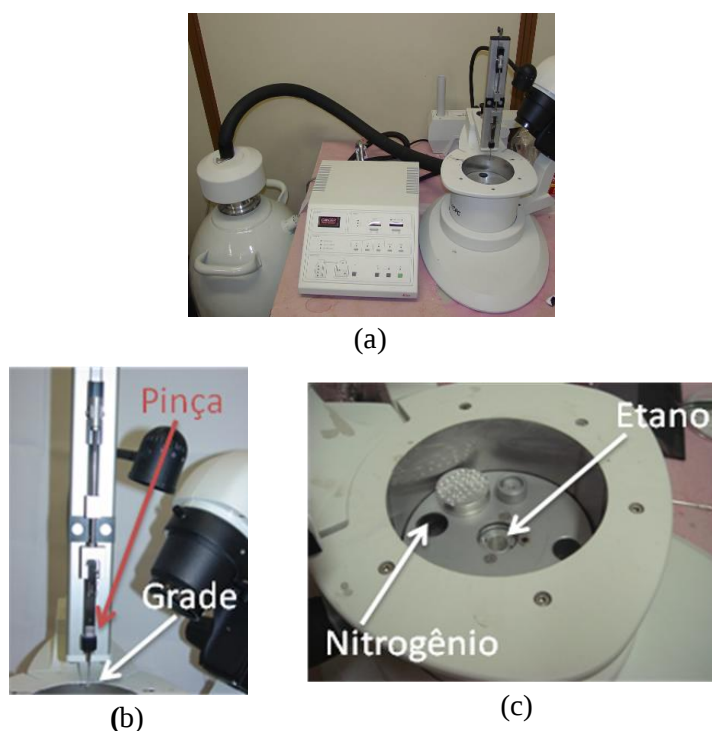


Figura 4.14 – Vista frontal do LEICA EMCPC (a), suporte para a pinça (b) e local para a colocação do etano e circulação do nitrogênio líquido (c).

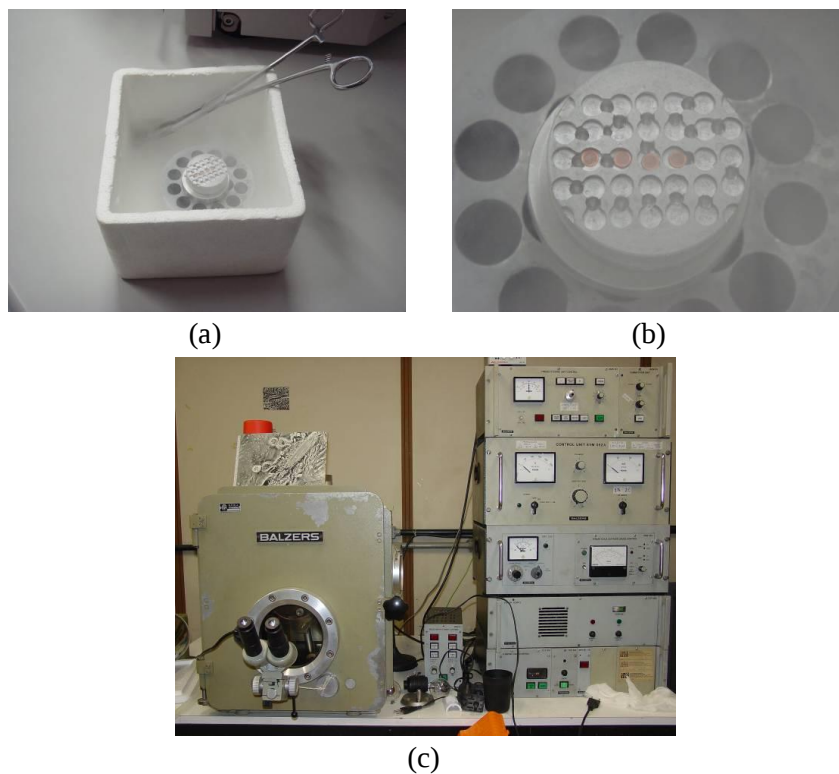


Figura 4.15 – Recipiente para o transporte do porta-amostra em nitrogênio (a), porta-amostra com as grades de cobre (b), criofratura da Balzers (c).

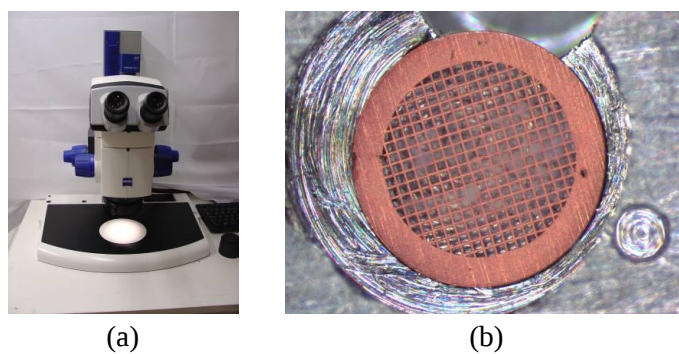


Figura 4.16 – Lupa DiscoveryV8 Zeiss (a) e grade de cobre com sílica gel (b).

4.4.10 Atividade Pozolânica

A atividade pozolânica das amostras foi determinada pelo método de Chapelle modificado, de acordo com a NBR 15895 (2015) no Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). A análise consiste na determinação da quantidade de hidróxido de cálcio que um material pozolânico pode fixar em um tempo pré-definido à elevada temperatura. A amostra consiste em uma mistura com 250 g de água isenta de CO_2 , 2g de CaO e 1g de

amostra. A mistura foi aquecida (90 °C) e agitada constantemente por um período de 16 h. Ao final, a amostra foi titulada e o resultado foi expresso por quantidade de óxido de cálcio consumido ou fixado por grama de amostra (mg de CaO/g de amostra).

4.5 PRODUÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

4.5.1 Dosagem

Todas as pastas de cimento Portland foram moldadas com relação água-material cimentício igual a 0,45 e, com substituição parcial em massa do cimento pelos materiais estudados. Os espalhamentos foram determinados com o mini tronco de cone de Kantro (AİTCIN, 2004) e ajustados em aproximadamente 10 ± 1 cm com a utilização de aditivo superplastificante (SP). A água presente no SP foi contabilizada na relação água-material cimentício das pastas.

Nas pastas com micropartículas, os teores de substituição do cimento Portland por CBCA foram de 0,0%, 5,0%, 7,5% e 10,0%. O teor máximo de CBCA nas pastas foi escolhido com base nos resultados de SINGH *et al.* (2010), que indicaram que pastas de cimento Portland com 10% de substituição do cimento por CBCA não sofreram redução da resistência à compressão axial. Com base nos resultados obtidos CORDEIRO *et al.* (2010) que mostraram, através da análise de concretos com CBCA, que a maior resistência à compressão axial nos concretos estudados ocorreu nas amostras com 10% de substituição do cimento por CBCA.

O teor de sólido da CBCA_{1µm} após a moagem a úmido foi de 37,2%, determinado após secagem em estufa a 100 °C até constância de massa. Nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 estão os valores do consumo de materiais das pastas produzidas.

Tabela 4.1 - Consumo de materiais nas pastas com CBCA_{20µm}.

Material	Ref (kg/m ³)	20µm_5,0% (kg/m ³)	20µm_7,5% (kg/m ³)	20µm_10,0% (kg/m ³)
Cimento	1310,80	1238,71	1202,94	1167,35
Água	589,86	586,75	585,21	583,68
SP	-	-	-	-
CBCA	-	65,19	97,54	129,71

Tabela 4.2 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com CBCA_7 μ m.

Material	Ref (kg/m ³)	7 μ m_5,0% (kg/m ³)	7 μ m_7,5% (kg/m ³)	7 μ m_10,0% (kg/m ³)
Cimento	1310,80	1239,32	1203,83	1168,51
Água	589,86	587,05	585,648	525,83
SP	-	-	-	-
CBCA	-	65,23	97,61	129,83

Tabela 4.3 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com CBCA_1 μ m.

Material	Ref (kg/m ³)	1 μ m_5,0% (kg/m ³)	1 μ m_7,5% (kg/m ³)	1 μ m_10,0% (kg/m ³)
Cimento	1310,80	1239,75	1204,43	1169,24
Água*	589,86	453,11	385,02	317,25
SP	-	0,41	0,83	1,24
Polpa: (CBCA_1 μ m +água)	-	199,11	298,01	396,45

*a água presente no SP e na CBCA_1 μ m (decorrente da moagem a úmido) foi contabilizada para relação água/material cimentício das pastas.

Nas pastas com nanopartículas, após a última etapa da extração do processo sol gel (lavagem do gel), a sílica gel foi deixada em repouso por 24 horas para que ocorresse a decantação da amostra. Como indicado na Figura 4.17, a parte sobrenadante da amostra, com 1,56% de sólidos, foi separada. A parte decantada da mostra foi filtrada a vácuo (3,26% de sólidos) e, uma porção dessa amostra ainda foi centrifugada na Centrífuga para Tubos - Q222T, QUIMIS, do Laboratório de Tecnologia Inorgânica da UFRJ, a aproximadamente 1700 rpm por 10 min. (3,58% de sólidos). Após isso, verificou-se que não ocorria mais a retirada da água da sílica gel. O teor de sólidos da sílica gel foi determinado após secagem em estufa a 100 °C até constância de massa.

Com base na relação água-material cimentício e na concentração de sólidos de cada parte do gel (sobrenadante, filtrado e filtrado-centrifugado) verificou-se que: com a parte sobrenadante, 0,35% do cimento poderia ser substituído; com a parte filtrada, a substituição poderia ser de 0,85% e, com a parte centrifugada, 1,61% do cimento poderia ser substituído pela sílica gel, sem modificar a relação água/material cimentício. Dessa forma, os teores de substituição do cimento Portland por sílica gel (nSG) e nanossílica comercial (nSC) foram de 0,0%, 0,35%, 0,85% e 1,61%. Estes teores estão de acordo com os utilizados por RONG *et al.* (2015) que indicaram que teores de nanossílica acima de 3,0% diminuiram a resistência à compressão axial de pastas de cimento. Nos estudos de SHIH *et al.* (2006) e SENFF *et al.* (2009) também foram

usados teores menores que 3%. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 estão os valores do consumo de materiais das pastas produzidas.

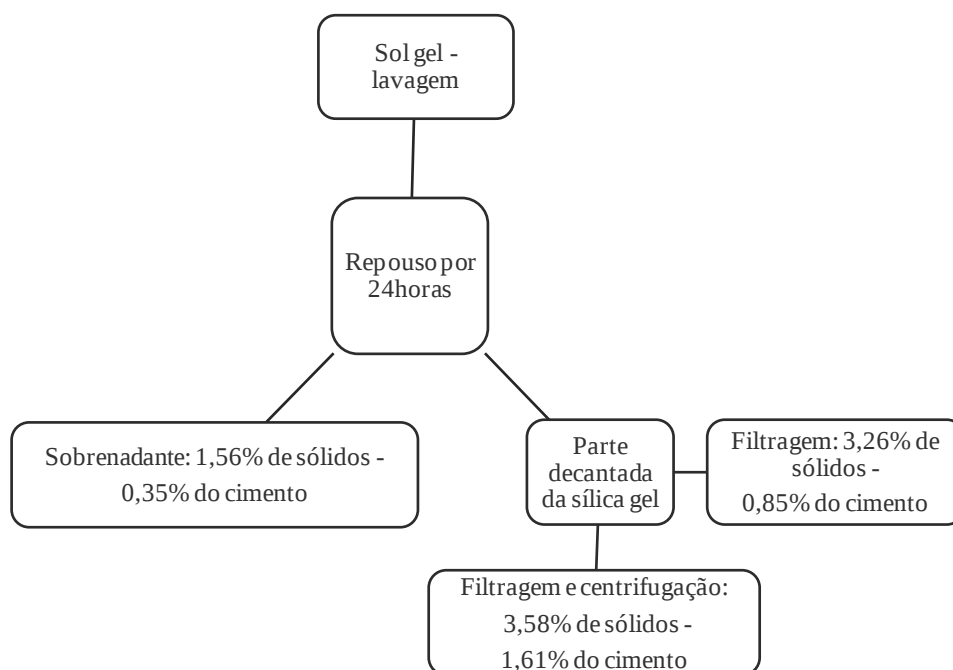


Figura 4.17 – Separação da sílica gel para ser utilizada nas pastas de cimento.

Tabela 4.4 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com nSG.

Material	Ref (kg/m ³)	nSG_0,35% (kg/m ³)	nSG_0,85% (kg/m ³)	nSG_1,61% (kg/m ³)
Cimento	1310,80	1303,67	1294,30	1282,65
Água*	589,86	296,99	254,31	22,92
SP	-	4,98	9,94	10,34
nSG: (na forma de gel)	-	292,86	337,26	577,14

*a água presente no SP e na nSG foi contabilizada para relação água/material cimentício das pastas.

Tabela 4.5 - Consumo de materiais nas pastas de cimento com nSC.

Material	Ref (kg/m ³)	nSC_0,35% (kg/m ³)	nSC_0,85% (kg/m ³)	nSG_1,61% (kg/m ³)
Cimento	1310,80	1305,03	1296,33	1283,17
Água*	589,86	562,01	514,27	459,98
SP	-	2,08	6,64	14,04
nSC (em solução)	-	30,45	73,46	137,73

*a água presente no SP e na nSC foi contabilizada para relação água/material cimentício das pastas.

4.5.2 Moldagens e preparação das pastas de cimento

As pastas foram produzidas em sala climatizada à 22 ± 1 °C. A pesagem da água e do aditivo superplastificante foi realizada diretamente no copo do misturador. A pesagem da sílica gel, nanossílica e CBCA_1µm também foi realizada junto com a água e o SP.

Para o ensaio de resistência à compressão axial e reologia, 600 ml de pasta foram confeccionados em misturador mecânico da Chandler Engineering por 8 min. a 2481 rpm. Os primeiros 30 segundos de mistura eram reservados para a homogeneização dos materiais líquidos.

Para os ensaios de calorimetria isotérmica e RMN ^1H , foram produzidos 30 ml de pasta, com processo de mistura feito manualmente em béquer de vidro com haste de vidro por 1,5 minutos.

Para os ensaios de termogravimetria, RMN MAS ^{29}Si e RMN MAS ^{27}Al , aguardou-se as idades de cura dos corpos de prova de resistência à compressão axial, para que as partes centrais das amostras fossem separadas. Para todas as amostras rompidas à compressão axial o processo de hidratação foi interrompido com os procedimentos adotados por KOCABA (2009). Neste caso, pequenos pedaços de amostra foram imersos em álcool isopropílico durante 7 dias. De acordo com o autor, a água presente na amostra é permutada com álcool isopropílico, que não reage com o cimento. Após 7 dias, as amostras foram colocadas em um dessecador com sílica gel para ser submetida a vácuo. Em seguida, as amostras foram seladas em uma seladora a vácuo AP 450 da TecMac e, reservadas para análises (termogravimetria, RMN MAS ^{29}Si e RMN MAS ^{27}Al). A hidratação das amostras enviadas para o ensaio porosimetria por intrusão de mercúrio também foi interrompida (cubos de aproximadamente 1 cm de aresta).

4.6 ANÁLISE DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

4.6.1 Propriedades reológicas

As propriedades reológicas das pastas foram determinadas conforme o recomendado pelo PROCELAB (CAMPOS, 2005). Para a realização dos ensaios foi utilizado o viscosímetro Chandler Engineering, modelo 3506. O equipamento possui rotor fator R1 com diâmetro de 3,68 cm e 5,84 cm de comprimento útil e *Bob* fator B1 com diâmetro de 3,45 cm e comprimento útil de 3,80 cm. A distância entre as paredes do rotor e do *Bob* (*gap*) é de 1,17 mm. As pastas foram misturadas e homogeneizadas, conforme item 4.3.2, em seguida vertida para o copo do viscosímetro. O copo foi então levantado até a altura do cilindro, que se encontrava a uma taxa de cisalhamento de $5,1 \text{ s}^{-1}$, a qual foi mantida por 30 segundos. Ao fim foi anotado o valor da deflexão angular. Após, aplicou-se taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes em intervalos de 10 segundos de 5, 10, 51, 102, 170, 340 e 511 s^{-1} . A deflexão máxima foi anotada ao final de cada intervalo de 10 segundos.

Para a determinação dos parâmetros reológicos, calculou-se a taxa de deformação (γ) e a tensão de cisalhamento (τ) das pastas de acordo com as Equações 4.3 a 4.5.

$$\gamma = \frac{2\omega R_0^2}{R_0^2 - R_1^2} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde:

γ é a taxa de deformação, s^{-1} ;

R_0 é o raio interno do rotor, igual a 1,80 cm;

R_1 é o raio interno do “Bob”, igual a 1,725 cm;

ω é a velocidade angular, s^{-1} , dada pela equação 3.

$$\omega = \frac{2\pi\Omega}{60} \quad \text{Equação 4.4}$$

Onde Ω é a velocidade de rotação do viscosímetro, rpm.

$$\tau = F_{\tau} F_m \theta$$
Equação 4.5

Onde:

τ é a tensão de cisalhamento, Pa;

F_{τ} é o fator de tensão de cisalhamento do viscosímetro para uma dada combinação “rotor-bob, igual a 0,511 Pa;

F_m é o coeficiente da mola de torção do instrumento, igual a 1;

θ é a leitura do viscosímetro em graus nas velocidades de ensaio.

O limite de escoamento e a viscosidade aparente das pastas, de acordo com o modelo de Bingham, foram determinados de acordo com as Equações 4.6 e 4.7.

$$\tau = \mu_p \cdot \gamma + \tau_0$$
Equação 4.6

Onde:

μ_p é a viscosidade plástica, Pa/s;

γ : é a taxa de cisalhamento, s^{-1} ;

τ_0 : limite de escoamento, Pa;

τ : tensão de cisalhamento, Pa.

$$\mu_a = \mu_p + \frac{\tau_0}{\gamma}$$
Equação 4.7

Onde:

μ_a : é a viscosidade aparente, Pa/s;

μ_p : é a viscosidade plástica, Pa/s;

γ : é a taxa de cisalhamento, s^{-1} ;

τ_0 : limite de escoamento, Pa;

O limite de escoamento e a viscosidade das pastas, de acordo com o modelo de Herschell-Buckley, foram calculados de acordo com a Equação 4.8 e 4.9.

$$\tau = K (\gamma)^n + \tau_0$$
Equação 4.8

Onde:

K: índice de consistência, Pa.sⁿ;

n: é o índice de comportamento ou de fluxo (adimensional);

γ : é a taxa de cisalhamento, s⁻¹;

τ_0 : tensão de escoamento, Pa.

$$\mu = \frac{3K}{n+2} \gamma_{max}^{n-1}$$

Equação 4.9

Onde:

μ : é a viscosidade, Pa/s;

K: índice de consistência, Pa.sⁿ;

n: é o índice de comportamento ou de fluxo (adimensional).

γ_{max} : taxa de cisalhamento máxima de ensaio

Análises de Variância (ANOVA) foram empregadas nas análises estatísticas dos valores de limite de escoamento, viscosidade plástica e área de histerese das curvas. O *software Origin Pro® 7.0* foi empregado na realização do estudo da variância dos resultados, os quais foram computados ao nível de significância de 10%, e a *posteriori*, o método de comparação de *Tukey* foi empregado para a comparação entre os valores médios.

4.6.2 Calorimetria isotérmica

Os ensaios foram realizados em um calorímetro TAM Air da TA Instrument, com temperatura de ensaio de $23 \pm 0,02$ °C e precisão de ± 20 μ W. O equipamento possui 8 canais paralelos, cada canal possui uma configuração dupla, uma entrada para a amostra de ensaio e outra para a amostra de referência. Nos canais destinados às amostras de referência foram utilizadas 2,4 g de água deionizada. Para garantir mais estabilidade ao sinal captado e diminuir o erro da análise, a massa das duas amostras, referência e pasta de cimento, possuíam o calor específico total. As massas utilizadas no ensaio foram calculadas como descrito abaixo.

$$Mc = \frac{Cr.Mr}{Cc+xCa} \quad \text{Equação 4.10}$$

Onde:

Mc : massa de cimento na pasta;

Cr : Calor específico da amostra de referência (4,18 J/K·g, pois foi utilizado água na ampola de referência);

Mr : massa da amostra de referência (água, igual a 2,4 g);

Cc : Calor específico do cimento (0,75 J/K·g)

x: relação a/material cimentício;

Ca: Calor específico da água (4,18 J/K·g)

Para a CBCA e sílicas foi usado o calor específico de 0,80 J/K·g.

As pastas foram misturadas como descrito no item 4.3.2 e, com uma seringa plástica descartável, foram colocadas em ampola de vidro. Em seguida, as ampolas foram seladas e levadas para o calorímetro isotérmico, como pode ser observado na Figura 4.18. A duração total dos ensaios foi de 150 horas.

A identificação dos picos foi realizada como indicado na Figura 4.19, que apresenta o gráfico típico de fluxo de calor liberado durante as primeiras horas de hidratação do cimento. O pico 1 refere-se à precipitação do CH e C-S-H, pico 2 à segunda formação de etringita (AFt) e o pico 3 à formação do monossulfoaluminato (AFm).

O início e o fim do período de dormência foi determinado pela interseção de três retas como indicado na Figura 4.14. O coeficiente angular da reta tangente período de aceleração ($\tan \alpha$) foi interpretado como sendo a taxa de liberação de calor de hidratação nesse período. Essa taxa foi calculada a partir da regressão linear da parte linear da curva de fluxo de calor em função do tempo em horas (BETIOLI, 2007).

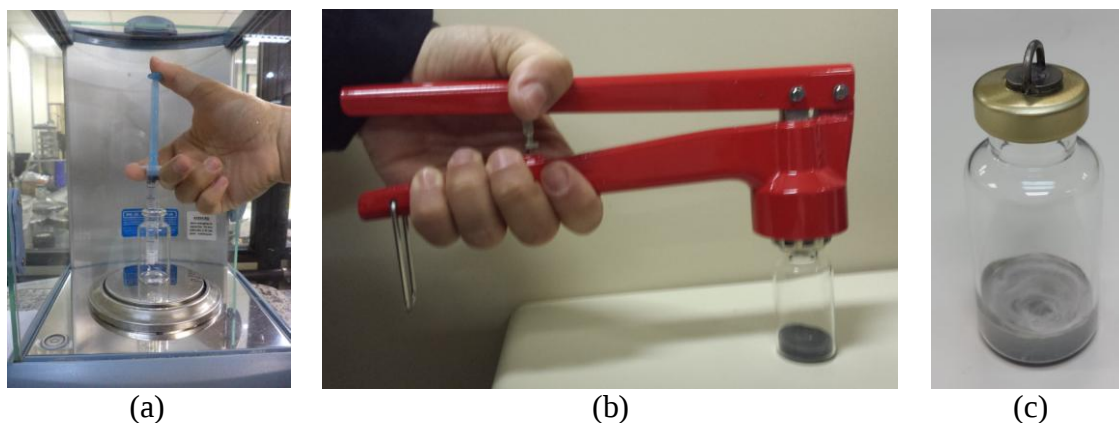


Figura 4.18 - Ensaio de calorimetria isotérmica: colocação da pasta dentro da ampola (a), selagem da ampola (b) e amostra pronta para entrar no equipamento (c).

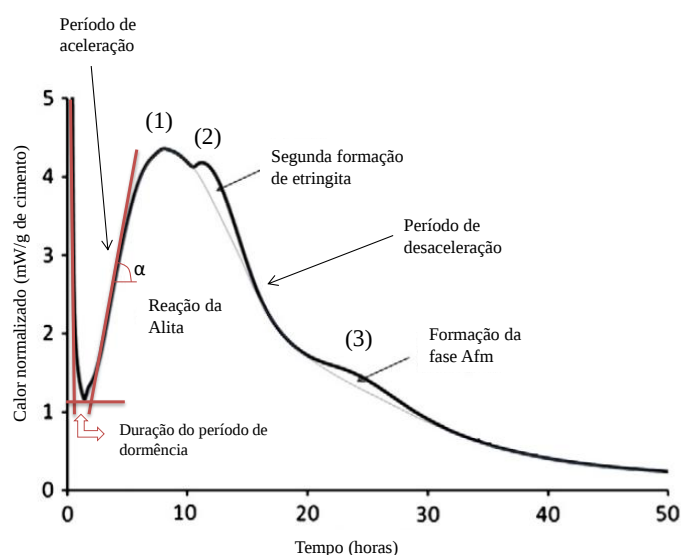


Figura 4.19 - Curva de calorimetria de pasta de cimento Portland mostrando o típico pico ou ombro onde a segunda formação de etringita ocorre e subsequentemente um pequeno pico da formação da fase AFm (adaptado de BULLARD *et al.*, 2011)

4.6.3 Resistência à compressão axial

O comportamento mecânico das pastas foi analisado mediante a determinação da resistência à compressão axial de corpos de prova cilíndricos com carregamento controlado. As pastas foram confeccionadas como descrito no item 4.3.2. Para cada idade de rompimento foram moldados quatro corpos de prova, com 2,5 cm de diâmetro e 5 cm de altura em moldes de PVC com base de acrílico, com uma única camada. Os corpos de prova foram curados em água saturada com cal, com temperatura de 22 °C.

Após as idades de cura de 3, 7, 28, 56 e 181 dias, as amostras foram faceadas nas duas extremidades em torno mecânico.

O ensaio foi realizado em prensa mecânica Wikeham Farrance com célula de carga de 200 kN, com velocidade de carregamento de 0,1 mm/min. As deformações sofridas durante o carregamento e a deformação de pico foram registradas somente nos corpos de prova curados por 28 dias.

Análises de Variância (ANOVA) foram empregadas nas análises estatísticas dos valores de resistência à compressão, módulo de elasticidade e deformação de pico. O *software Origin Pro® 7.0* foi empregado na realização do estudo da variância dos resultados, os quais foram computados ao nível de significância de 10 %, e *a posteriori*, o método de comparação de *Tukey* foi empregado.

4.6.4 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram conduzidas em equipamento SDT Q600, módulo DSC-TGA Standard, da TA Instruments do LabEst (COPPE/UFRJ). As condições experimentais foram: atmosfera inerte (N_2), fluxo máximo de 100 ml/min., panelinha de platina, faixa de temperatura entre 22 °C e 1000 °C e taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, com uma isoterma de 35 °C, por 1 hora somente. Para as análises foram utilizadas aproximadamente 40 mg de amostra.

A quantificação do teor de água livre e quimicamente ligada aos produtos de hidratação das pastas foram realizadas por análise termogravimétrica (TG) e termogravimetria derivada (DTG). Na Figura 4.20 estão representadas curvas típicas TG/DTG das pastas de cimento Portland. A perda de água até aproximadamente 371 °C é referente à água combinada à etringita (AFt), silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e fases aluminatos. O pico com máximo em 431,90 °C é referente à perda de água devido a desidroxilação do hidróxido de cálcio ($Ca(OH)_2$ ou CH) e, pico com máximo em 662,93 °C é referente à perda de água devido a descarbonatação do carbonato de cálcio ($CaCO_3$ ou $C\bar{C}$). Essas perdas de massa estão de acordo com o relatado na literatura (TAYLOR, 1997; RAMACHANDRAN, 1969; RAMACHANDRAN, 2001).

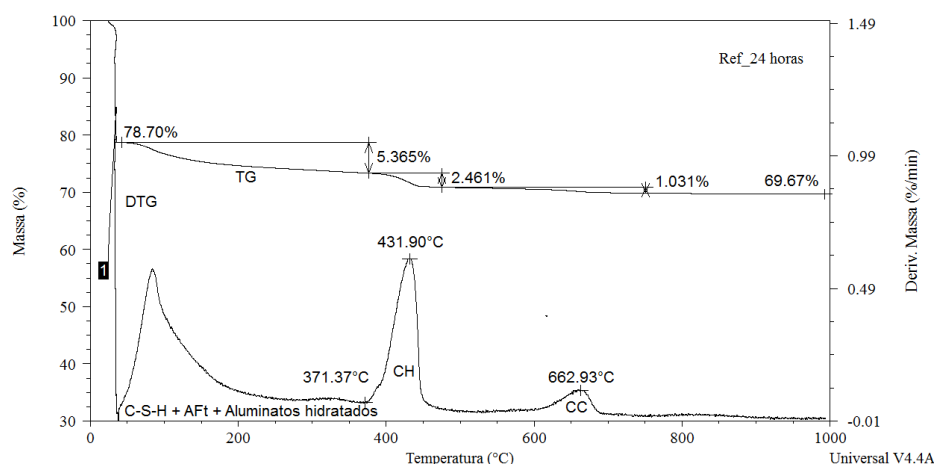


Figura 4.20 - Curva típica TG, indicando o percentual de massa inicial (78,70%) e percentual de massa calcinada (69,77%). Curva típica DTG com indicação da perda de água combinada (até aproximadamente 371 °C), água ligada ao CH e descarbonatação do C $\bar{C}$.

Para determinação das perdas de massas registradas nas curvas TG foi utilizado o software *TA Instruments Universal Analysis 2000 Version 4.7A*. Em seguida, as perdas de massa foram divididas pela massa calcinada da pasta (em 1000 °C), como indica a Equação 4.11. As perdas de massa referentes ao CH foram utilizadas juntamente com os percentuais de perdas teóricas de cada composto (Equações 4.12 e 4.13) para a determinação da quantidade de CH e C $\bar{C}$ presente nas pastas, como apresentado nas Equações 4.15 e 4.16.

$$M_c = \frac{\%M}{M_{1000}} \times 100 \quad \text{Equação 4.11}$$

Onde:

M_c : Porcentagem de perda de massa da base calcinada;

$\%M$: Porcentagem de perda de massa com relação à massa inicial de amostra.

M_{1000} : Porcentagem de perda de massa a 1000 °C;



$$100\% \rightarrow 75,68\% + 24,32\%$$

$$M_{CH} = \frac{\%M_c (CH)}{24,32} \times 100 \quad \text{Equação 4.13}$$



$$M_{CC} = \frac{\%Mc(\overline{CC})}{44,00} \times 100 \quad \text{Equação 4.15}$$

A análise da hidratação das pastas foi realizada com base na quantidade de água quimicamente ligada até o início da desidroxilação do CH e mediante a determinação da quantidade de CH nas pastas.

4.6.5 Ressonância magnética nuclear em sólidos

As análises por RMN de sólidos foram realizadas em um espectrômetro Bruker, modelo Avance III 400 WB (9,4 Tesla). Os espectros de RMN-MAS de ^{29}Si foram obtidos na frequência de 99,32 MHz (frequência de Larmor do ^{29}Si) utilizando-se uma sonda de 7mm de duplo canal. As amostras foram preparadas como descrito no item 4.3.2 e empacotadas em rotores de ZrO_2 de 7 mm, munidos de tampas de Kel-F. As condições de aquisição foram: sequência de pulso simples com desacoplamento de alta potência no canal do hidrogênio; velocidade de rotação da amostra de 5000 Hz; duração do pulso ($\pi/2$) de 6,00 μs ; tempo de reciclo de 60s; número de acumulações entre 256 e 512. Os deslocamentos químicos foram calibrados a partir de uma amostra de caulinita ($\delta = -91,5$ ppm) utilizada como referência externa secundária. A identificação dos deslocamentos químicos das pastas de cimento foi realizada de acordo com os estudos de ANDERSEN *et al.* (2004), GAITERO *et al.* (2008), GALVÃO (2010) e BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.* (2015):

- Silicatos: C_3S , de -66 a -78 ppm e $\beta\text{-C}_2\text{S}$ em -71,3 ppm (Q_0); Q_1 , -78 ppm; Q_2^p , -85,9 ppm; e Q_2^b , -83,8 ppm; $Q_2(1\text{Al})$, -81 ppm; Q_3 , -93 ppm, Q_4 , -110 ppm.

Na Figura 4.21 pode ser observado um espectro típico de RMN MAS ^{29}Si com a identificação das ligações estruturais e a delimitação da área sob os picos.

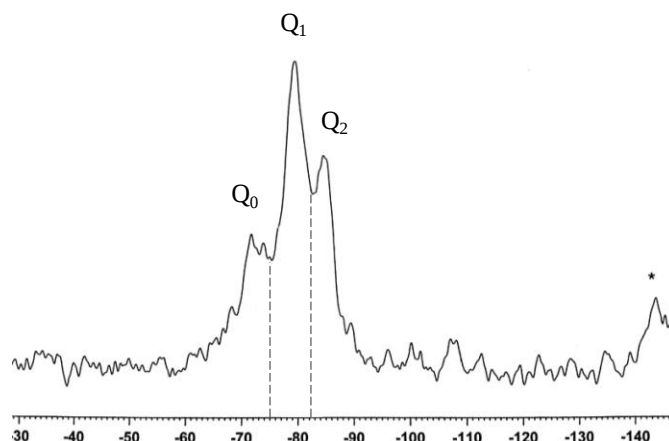


Figura 4.21 - Espectro de RMN MAS ^{29}Si típico das pastas de cimento Portland com a identificação do picos referente às ligações estruturais Q_0 , Q_1 e Q_2 .

Após a identificação dos espectros foi calculado o comprimento médio das cadeias (L), grau de polimerização (G_p) e grau de hidratação (H) dos silicatos. O comprimento médio da cadeia dos silicatos, ou o número de tetraedros SiO_4 no C-S-H, foi determinado como realizado no estudo de RICHARDSON *et al.* (2004) por utilização da Equação 4.16. O grau de polimerização foi calculado como descrito por RONCERO (2010), Equação 4.17. Por fim, o grau de hidratação da amostra foi determinado de acordo como proposto por RICHARDSON (1999), Equação 4.18.

$$L = \frac{2 \times (A_1 + A_2)}{A_1} \quad \text{Equação 4.16}$$

$$G_p = \frac{A_1 + A_2 + A_3}{A_0} \quad \text{Equação 4.17}$$

$$H = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4}{A_0 + A_1 + A_2 + A_3 + A_4} \quad \text{Equação 4.18}$$

Onde A_i representa a área do pico referente à ligação estrutural i .

Os espectros de RMN-MAS de ^{27}Al foram obtidos na frequência de 104,23 MHz (frequência de Larmor do ^{27}Al), utilizando-se uma sonda de 4mm de duplo canal. As amostras foram empacotadas em rotores de ZrO_2 de 4mm munidos de tampas de Kel-F. Condições de aquisição: sequência de pulso simples, e velocidade de rotação da amostra de 12 000 Hz. Duração do pulso ($\pi/12$) de 1,00 μs , tempo de reciclo de 0,5s e número

de acumulações 4096. Os deslocamentos químicos foram calibrados a partir de uma amostra de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\delta = 0,0$ ppm), utilizada como referência externa primária. A identificação dos deslocamentos foi realizada de acordo com os estudos de SKIBSTED *et al.* (1993), SKIBSTED *et al.* (1994), ANDERSEN *et al.* (2003), ANDERSEN *et al.* (2004) e FAUCON *et al.* (1999):

- Aluminatos: Al incorporado no C_3S e $\beta\text{-C}_2\text{S}$, 86 ppm; Al na forma impura de aluminato de cálcio, 81 ppm; Al em substituição Si^{4+} no C-S-H, 74,7 ppm; Al em substituição Ca^{2+} no C-S-H, 33,5 ppm; etringita ($\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$), 13,1 ppm; monossulfoaluminato ($\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$), 11,8 ppm e terceira fase aluminato hidratado ($\text{Al}(\text{OH})_6$), 5 ppm.

Na Figura 4.22 pode ser observado um espectro típico de RMN MAS ^{27}Al com a identificação das ligações estruturais e a delimitação da área sob os picos.

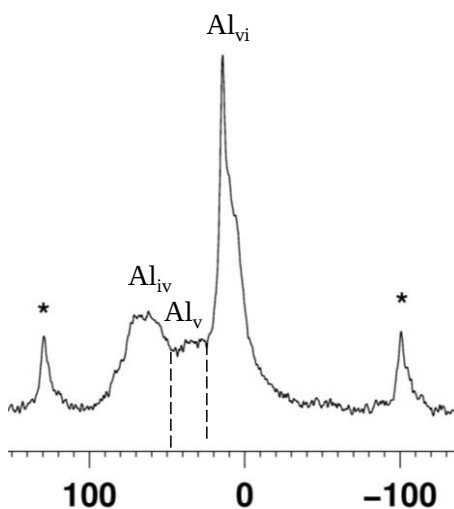


Figura 4.22 - Espectro de RMN MAS ^{27}Al típico das pastas de cimento Portland com a identificação do picos referente às ligações estruturais Al_{iv} , Al_v e Al_{vi} .

4.6.7 Porosimetria por intrusão de mercúrio

Os ensaios de porosimetria foram conduzidos no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Engenharia de Minas da Universidade de São Paulo (LCT/USP) em um porosímetro Autopore IV da Micromeritics, de acordo com o procedimento descrito pela norma ISO 15901-1/2005. Os corpos de prova foram moldados como descrito no item

4.3.2. Amostras foram cortados para a confecção de cubos com aproximadamente 1 cm de aresta com a utilização de uma serra circular IsoMET 1000 *Precision Cutter*.

Os poros foram avaliados mediante a intrusão forçada de mercúrio na amostra, pois este não entra naturalmente nos poros da amostra devido seu ângulo de contato ser maior que 90°, o ângulo de contato considerado no ensaio foi de 130°. Com os valores de pressão aplicados determinou-se o diâmetro dos poros do corpo com a Equação de Washburn, Equação 4.19 (TAYLOR, 1997, BEAUDOIN e MARCHAND (2001). As faixas de tamanho de poros podem ser divididas TAYLOR (1997) e MEHTA e MONTEIRO (2008), como descrito na Tabela 4.6.

$$P = \frac{-4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi}{D_p} \quad \text{Equação 4.19}$$

Onde:

P: pressão externa aplicada;

γ : tensão superficial do líquido, 0,483 N/m;

φ : ângulo de contato entre líquido e sólido capilar, de 117° e 140°;

D_p: diâmetro do poro capilar.

Tabela 4.5 - Classificação do tamanho de poros de uma pasta de cimento hidratada e suas propriedades afetadas.

Tipo de poros	Diâmetro do poro
Fases hidratadas (gel)	< 10 nm
Capilares médios	10 – 50 nm
Capilares grandes	50 nm – 1 µm
Capilares grandes e ar incorporado	> 1 µm

Com base nos estudos realizados por ATAHAN *et al.* (2009) , LIU e WINSLOW (1995) e ALIGIZAKI (2006) foram determinados o diâmetro limite do poro (*threshold*) e diâmetro crítico (ou característico). O diâmetro limite, é o diâmetro abaixo do qual se inicial a percolação da rede de poros da amostra, e pode ser identificado na curva de distribuição de poros como o ponto de inflexão da curva, determinado por meio da intersecção de retas ajustadas aos trechos lineares, como indicado na Figura 4.23. O diâmetro crítico corresponde ao tamanho médio dos poros que permite a máxima passagem de mercúrio pela rede de poros da amostra e, foi determinado como sendo diâmetro correspondente ao pico máximo da curva de distribuição diferencial dos poros, como apresentado na Figura 4.24.

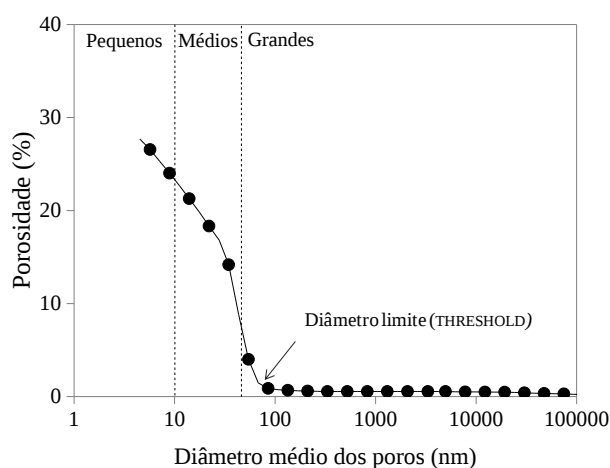


Figura 4.23 - Indicação do diâmetro limite (*threshold*) de uma pasta de cimento na curva de distribuição de poros típica.

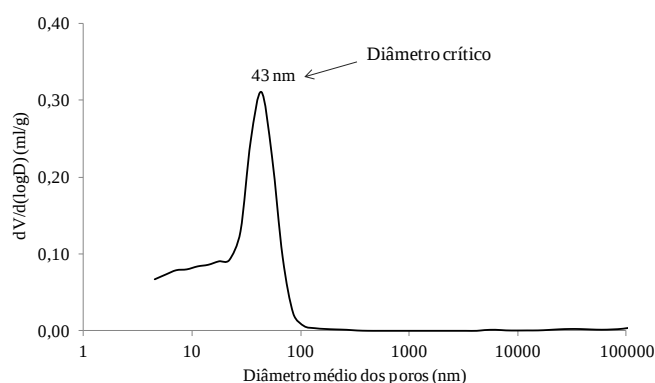


Figura 4.24 - Indicação do diâmetro crítico ou característico de uma pasta de cimento na curva de distribuição diferencial de poros típica.

4.6.8 Ressonância magnética nuclear de baixo Campo

Para as análises de RMN ^1H utilizou-se o espectrômetro MARAN Ultra 0,54 T de baixo campo produzido pela Oxford Instruments do Instituto de Macromoléculas da UFRJ. O campo magnético fixo foi de 0,54 T, sonda com diâmetro de 18 mm, corresponde à frequência de ressonância para o próton de 23 MHz. A temperatura ambiente foi fixada em $(28 \pm 1)^\circ\text{C}$ por ar condicionado durante todo o experimento.

As amostras foram moldadas como descrito no item 4.3.2 e colocadas em um tubo de vidro cilindro com dimensões de 15 mm de diâmetro e 200 mm de

comprimento, como é indicado na Figura 4.25 e, em seguida, inseridas na sonda para a medição do equipamento.

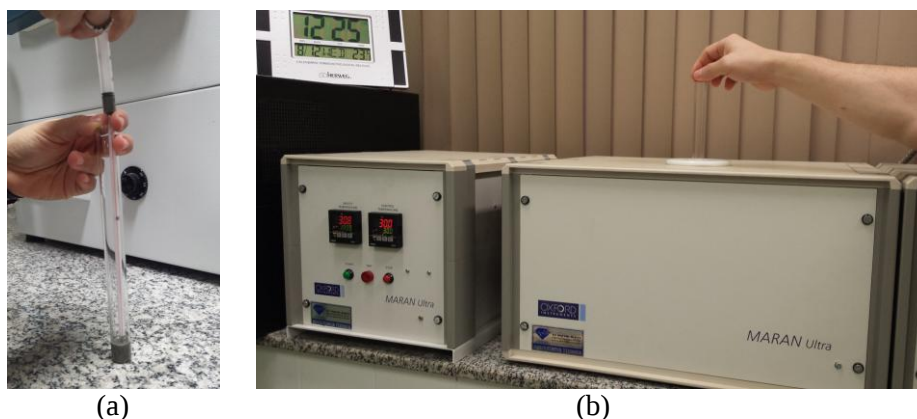


Figura 4.25 - Colocação da pasta de cimento no tubo de ensaio (a) e conjunto amostra-porta amostra sendo colocado no espectrômetro.

As especificações experimentais foram: sequência de pulsos CPMG definida por $[p90x - (t - p180y - t)n]$, o número de ecos (n) foi de 1024, com coleta de 1 ponto por eco, a cada $0,5 \mu s$, totalizando 128 escaneamentos. O pulso foi de 90° com duração de $7,5 \mu s$, entre intervalos de $100 \mu s$, tempo de reciclo de 1 s. O programa usado para o ajuste dos pontos foi o *Originlab OriginPro* e, o programa de transformada inversa de Laplace foi o *WinDXP*.

Em cada análise foi registrado o decaimento da relaxação. Em seguida, a Transformada Inversa de Laplace foi utilizada para transformar os decaimentos em tempos de relaxação do hidrogênio, T_2 . Essa taxa de relaxação transversal foi correlacionada com a estrutura microporosa através da Equação 4.20, com base nos estudos de VALORI *et al.* (2013) e LANDEGHEM *et al.* (2013).

Como a água quimicamente ligada possui T_2 extremamente curto, aproximadamente 10 ms, que ultrapassa o limite detecção do equipamento utilizado, não foram detectados os tempos de relaxação da água ligada ao hidróxido de cálcio e a etringita. Por isso, os tempos de relaxação registrados foram decorrentes da água livre e quimicamente ligada ao C-S-H.

Com base no estudo de MULLER (2014), utilizou-se a taxa de relaxatividade da água usado foi de $3,73 \times 10^{-3} \text{ nm}/\mu s$, pois a frequência de ensaio do autor foi similar a utilizada na análise das pastas de cimento, de 20 MHz (GAJEWICZ, 2014).

$$d \cong 2000T_2\lambda$$

Equação 4.20

Onde:

D , é o diâmetro médio do poro, nm;

T_2 , é o tempo de relaxação máximo do ^1H , ms;

λ , é a taxa de relaxatividade do ^1H , nm/ μs (valor usado de $3,73 \times 10^{-3}$ nm/ μs).

A classificação dos poros de acordo com o tempo de relaxação foi:

$T_2 > 2$ ms: água nas fissuras ou adsorvida (McDONALD *et al.*, 2010);

$T_2 \approx 0,85$ ms: água nos espaços intra-hidratos ou camadas do C-S-H (MULLER, 2013);

$T_2 \approx 0,34$ ms: água nos espaços inter-hidratos ou poros do gel do C-S-H (MULLER, 2013);

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ROTA MECÂNICA PARA A PRODUÇÃO DE POZOLANAS A PARTIR DA CBCA

As quatro cinzas foram moídas por 30 minutos em moinho de bolas, como descrito no item 3.1. Na Figura 5.1 são apresentadas as curvas granulométricas das amostras após a moagem. Na Tabela 5.1 estão os tamanhos de partículas, as massas específicas e superfícies específicas das cinzas. Mediante a observação das curvas obtidas, os tamanhos característicos (D_{50}) foram 37,7 μm (CBCA1), 32,4 μm (CBCA2), 56,0 μm (CBCA3) e 29,6 μm (CBCA4). O maior tamanho de partícula da CBCA3 pode ser atribuído ao maior tamanho de partículas da amostra de partida (*in natura*), visto que todas as amostras foram moídas pelo mesmo tempo.

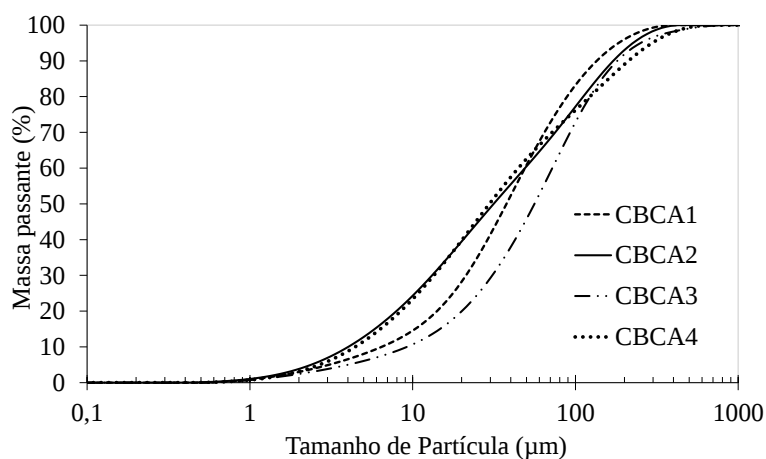


Figura 5.1 – Curvas granulométricas das cinzas.

Tabela 5.1 – Características das cinzas coletadas.

Parâmetro	CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
D₁₀ (µm)	6,4	4,0	9,2	4,4
D₅₀ (µm)	37,7	31,4	55,9	29,6
D₉₀ (µm)	135,0	170,7	180,6	211,6
Superfície específica BET (m²/kg)	90	4473	25	12640
Massa específica (kg/m³)	2530	2600	2520	2310

A variabilidade do tamanho das partículas e a morfologia das amostras podem ser observadas nas micrografias obtidas por MEV apresentadas na Figura 5.2. Nas micrografias foi possível observar a presença de estruturas celulares e partículas maiores de fratura conchoidal relativas ao quartzo presente nas amostras. Observações semelhantes foram feitas por FRIAS (2011), FREITAS (2005) e CORDEIRO *et al.* (2008). Observando as Figuras 5.2d e 5.2h, que mostram as amostras CBCA2 e CBCA4, respectivamente, foi possível notar a maior cominuição dessas cinzas em comparação com as outras duas amostras, o que está de acordo com os resultados de distribuição granulométrica, onde a CBCA2 e CBCA4 apresentaram menor tamanho de partículas.

A Tabela 5.2 contém os resultados de composição de óxidos e perda ao fogo. De acordo com os resultados nota-se que o dióxido de silício, SiO₂, é o composto preponderante em todas as cinzas, com 77,9% (CBCA1), 66,0% (CBCA2), 65,3% (CBCA3) e 53,2% (CBCA4). Outros óxidos presentes em quantidades significativas são Al₂O₃ (18,5% na CBCA2), K₂O (5,4% na CBCA2), CaO (6,4% na CBCA3) e Fe₂O₃ (4,4% na CBCA4). O anidrido sulfúrico (SO₃) presente em todas as amostras é derivado da matéria orgânica da cana-de-açúcar.

Com relação os resultados de perda ao fogo, o maior valor encontrado foi para a CBCA4 (20,9 %) e o menor para a CBCA1 (0,4 %). Esses resultados podem estar relacionados com os processos de queima das amostras nas usinas, pois, o valor de perda ao fogo varia com a temperatura de queima e tempo de permanência do bagaço de cana nas caldeiras. Essa maior perda ao fogo, atribuída a maior quantidade de carbono, que reduz a massa específica do material, corrobora com o menor valor de massa específica encontrado para a CBCA4, de 2310 kg/m³. O maior valor de superfície específica foi encontrado para a amostra CBCA4 de 12.640 m²/kg (Tabela 5.1), o que também está relacionado com a maior quantidade de carbono na amostra. Esse valor é

muito superior aos valores observados para as demais cinzas que foram de 90 m²/kg (CBCA1), 4.473 m²/kg (CBCA2) e 25 m²/kg (CBCA3). Os maiores valores de superfície específica estão de acordo com os obtidos por CORDEIRO *et al.* (2009) e CORDEIRO (2006).

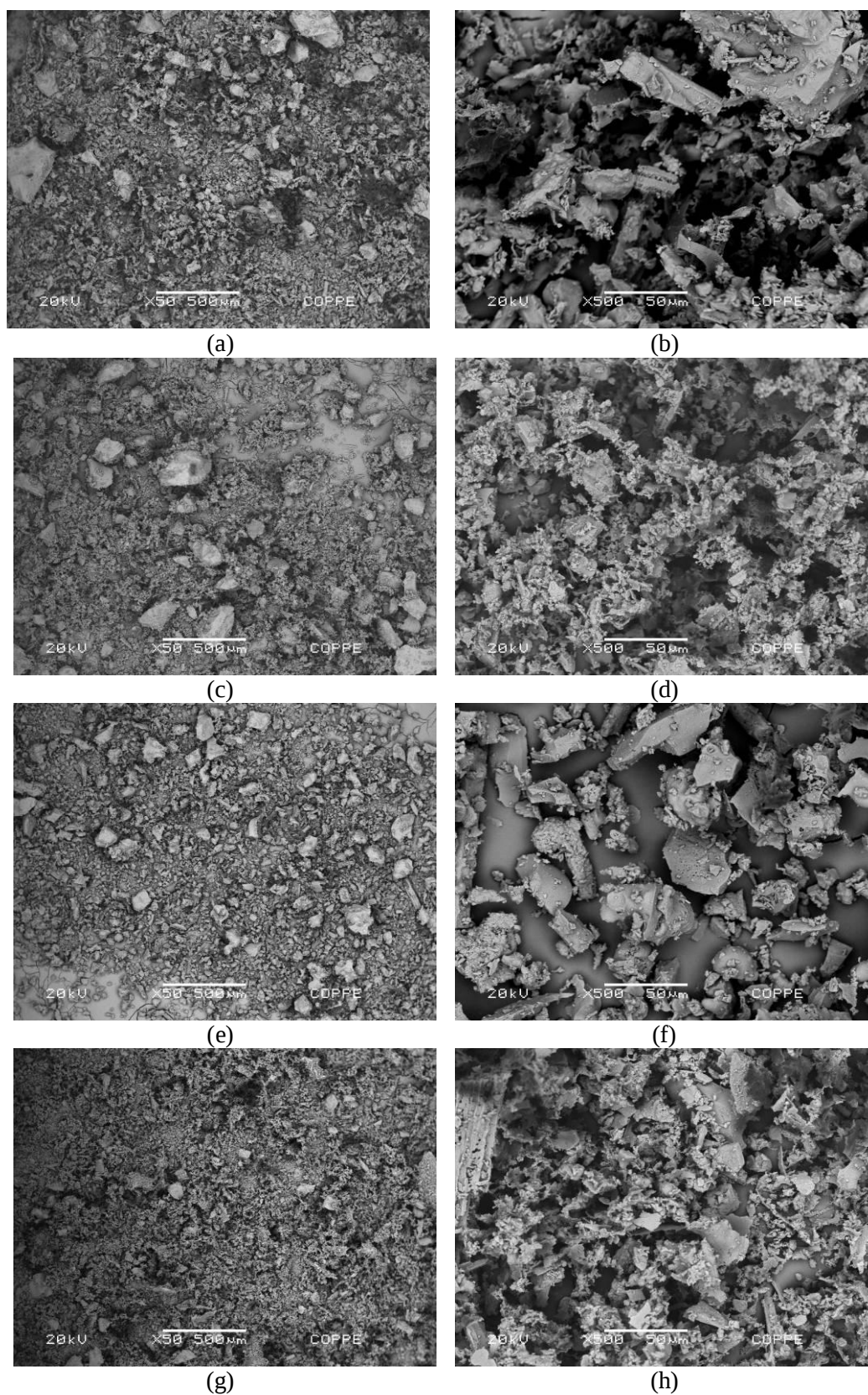


Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura das cinzas (à esquerda, aumento de 50 vezes) e detalhe da aglomeração das partículas (à direita, aumento de 500 vezes): CBCA1 (a-b), CBCA2 (c-d), CBCA3 (e-f) e CBCA4 (g-h).

Tabela 5.2 – Composição de óxidos e perda ao fogo das cinzas.

Composto		Composição (% , em massa)			
		CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
Óxido de Silício	SiO ₂	77,9	66,0	65,3	53,2
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	6,8	18,5	4,3	13,9
Óxido de Potássio	K ₂ O	5,3	5,4	12,8	2,3
Óxido de Cálcio	CaO	2,9	1,7	6,4	1,5
Óxido de Fósforo	P ₂ O ₅	2,4	1,0	2,4	1,3
Óxido de Magnésio	MgO	2,0	-	-	-
Óxido de Ferro	Fe ₂ O ₃	1,7	3,8	1,6	4,4
Óxido de Enxofre	SO ₃	0,2	1,1	5,3	1,6
Óxido de Titânio	TiO ₂	0,2	0,8	0,2	0,8
Óxido de Manganês	MnO	0,1	-	0,3	0,1
Perda ao fogo		0,4	1,6	1,3	20,9

A Figura 5.3 mostra as curvas termogravimétricas das cinzas. Para a CBCA1 (ver Figura 5.3a), observaram-se pequenas perdas de massa até 120 °C que foi referente à perda de umidade da amostra e, posteriormente, entre as temperaturas de 120 e 400 °C, possivelmente devido à presença de uma pequena quantidade de extrativos do bagaço presente que não foi queimado nos fornos da usina de cana, o que levou a obtenção de uma massa residual de 99,94% ao final da análise (1000° C).

A CBCA2 apresentou pequena perda de massa até 400 °C decorrente da umidade e extrativos do bagaço não queimados. Foi observada uma perda de massa mais expressiva de 0,84%, em torno de 550 °C, atribuída a queima do carbono presente. A quantidade de amostra no término ensaio foi de 98,04% (Figura 5.3b).

Na CBCA3 não foi observado quaisquer picos bem definido na DTG. A amostra perdeu 0,40% de sua massa até 650 °C, referente à umidade, extrativos da matéria orgânica presente e queima do carbono. Para a CBCA4 a perda de massa foi de 3,85% até 160 °C e, em seguida, sofreu uma perda de massa de aproximadamente 20% atribuída a decomposição dos extrativos da cinza e de carbono não queimado presente, o que está de acordo com o valor de perda ao fogo da cinza (Tabela 5.2) que foi de 20,9%, o que indica que essa cinza foi submetida a queima em menores temperaturas que as demais. O pico em 335 °C pode ser atribuído a decomposição de algum resíduo de bagaço de cana-de-açúcar ainda presente na cinza, uma vez que no estudo feito por

MALIGER *et al.* (2011) e, MOTHÉ e MIRANDA (2009), em amostras de bagaço de cana-de-açúcar, essa perda de massa foi atribuída a desvolatilização dos componentes da biomassa, como celulose, hemi celulose e lignina.

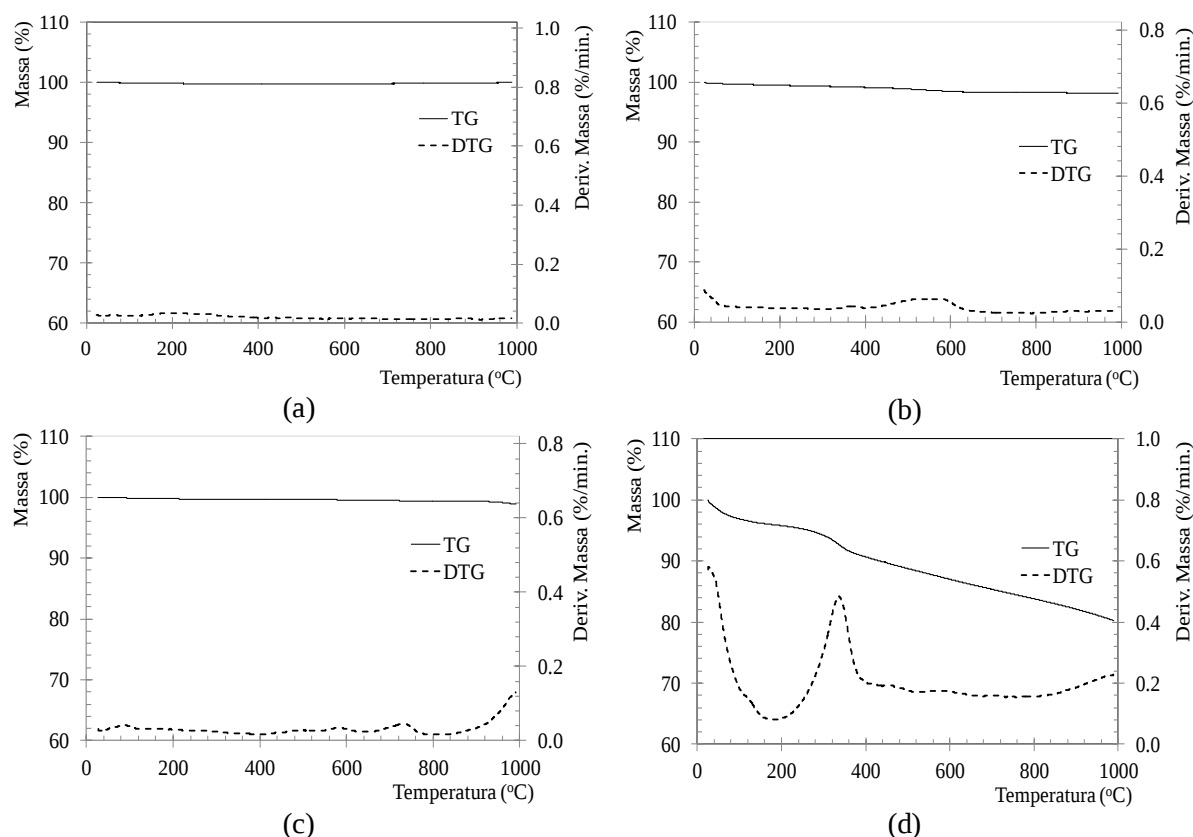


Figura 5.3 – Análise termogravimétrica das cinzas: (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA 3 e (d) CBCA4.

Apresenta-se na Figura 5.4 os compostos cristalinos presentes nas cinzas, identificados por difratometria de raios X. O quartzo está presente em todas as amostras e isso se justifica pelo fato de existir uma contaminação pela areia oriunda do processo de colheita da cana-de-açúcar. Essa contaminação permanece mesmo após a etapa de lavagem da cana ao chegar à usina visto que uma parte da areia continua aderida ao material até a chegada do bagaço nas caldeiras (CORDEIRO *et al.*, 2009a). O microclínio é um mineral característico de solos argilosos e, que pode ter aderido às amostras durante a colheita (BARROSO, 2011). A presença de quartzo em CBCA também foi observada por MARTIRENA HERNANDEZ *et al.* (1998), GANESAN *et al.* (2007) e CORDEIRO (2006).

Os difratogramas de raios X da CBCA1, CBCA2 e CBCA3 mostraram a presença de cristobalita, o que indica que as amostras foram obtidas a partir de queimas

realizadas a temperaturas superiores a 700 °C (CORDEIRO *et al.*, 2008, 2010; FREITAS, 2005). Observe que no difratograma da CBCA4 não foi registrada a presença de cristobalita, o que indica que uma baixa temperatura foi utilizada na sua queima. Esse resultado de está de acordo com o alto valor de perda ao fogo encontrado para essa amostra (ver Tabela 5.2). O pequeno desvio da linha de base entre 20° e 30° indica a presença de material amorfo.

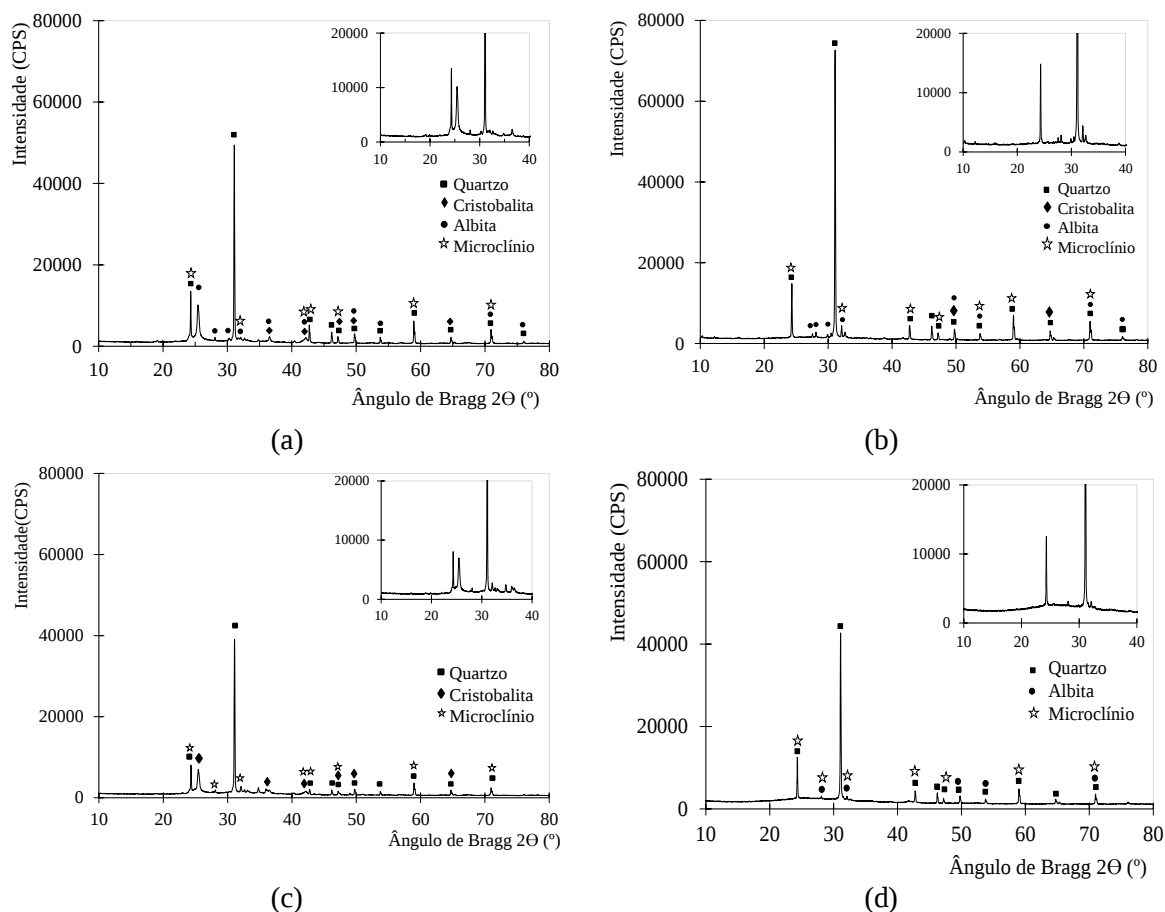


Figura 5.4 – Difratogramas das cinzas (a) CBCA1, (b) CBCA2, (c) CBCA3 e (d) CBCA4.

Nas Figuras 5.5 a 5.8 são apresentados os difratogramas obtidos com os picos de refinamento (picos em vermelho), os observados (picos em azul) e, os picos dos resíduos da análise (picos em cinza). Uma boa convergência pode ser observada, uma vez que as intensidades calculadas ficaram próximas às observadas e que os resíduos das análises apresentaram poucos picos (ver picos em cinza nas Figuras). A qualidade dos refinamentos pode ser comprovada por meio dos índices estatísticos R_p (índice de Bragg), R_{wp} (*Residue weight profile*), R_{exp} (*Residue expected*) e GOF (*goodness-of-*

fit), apresentados na Tabela 5.3. No que diz respeito aos valores de Rwp, nota-se que todos estão abaixo do limite máximo de ajustes aceitável de 15%, sendo o maior valor (cerca de 11%) obtido para a cinza CBCA3. A razão entre os valores de Rwp e Rexp representam os valores de GOF e devem ser menores que 5%. Para refinamentos perfeitos o valor de GOF é igual a 1. Os resultados indicam que todos os refinamentos foram satisfatórios, sendo o melhor refinamento obtido para a cinza CBCA4 (GOF de 1,7%) e o pior para a cinza CBCA3 (GOF de 4,7%).

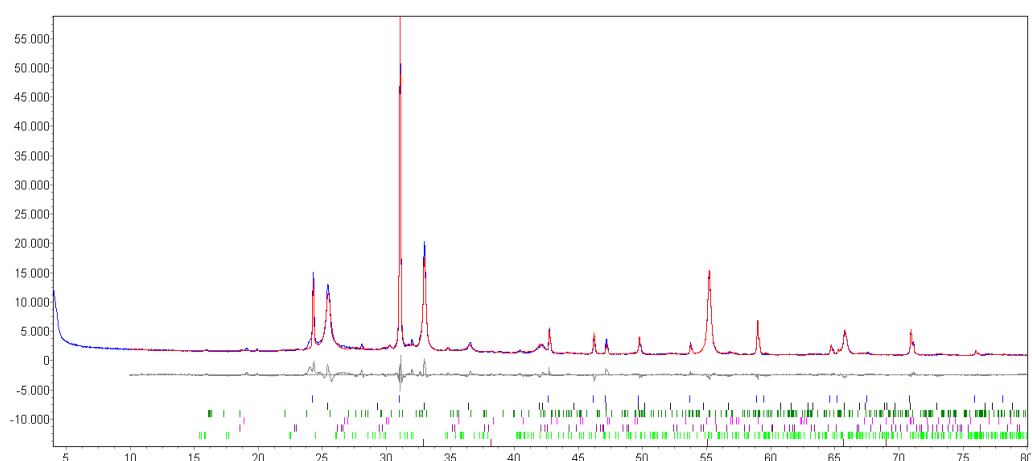


Figura 5.5 – Difratogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA1.

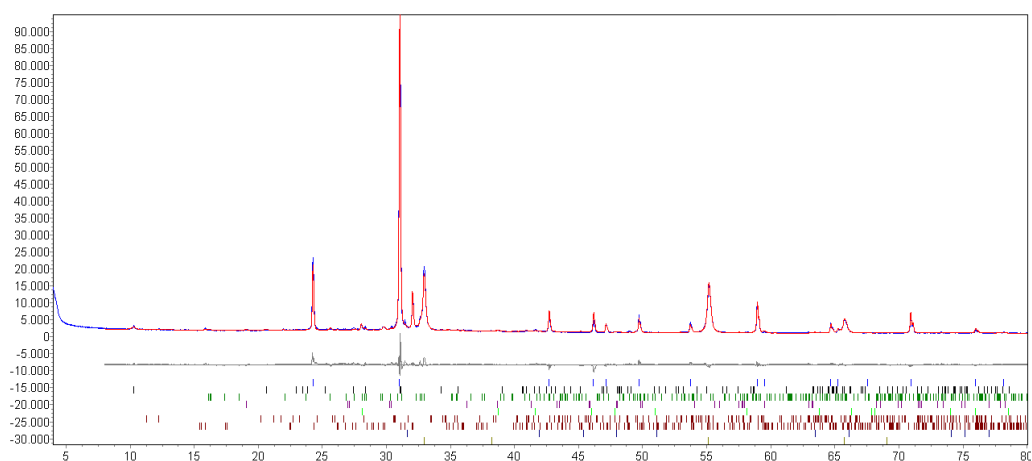


Figura 5.6 – Difratogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA2.

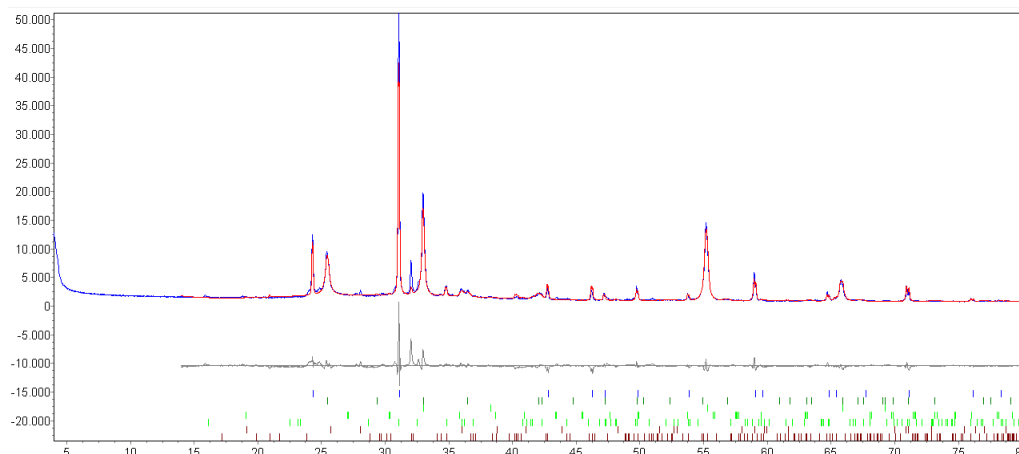


Figura 5.7 – Difratomogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA3.

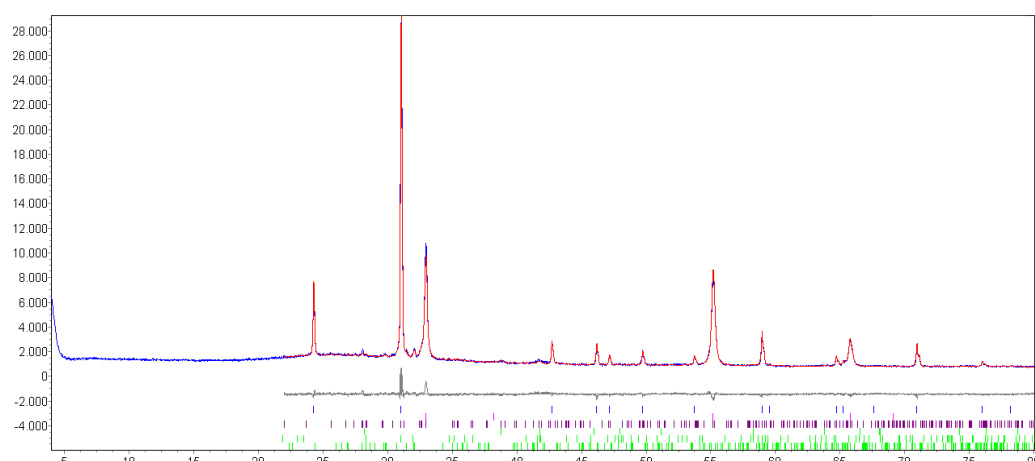


Figura 5.8 – Difratomogramas do refinamento pelo Método de Rietveld da CBCA4.

Tabela 5.3 – Parâmetros de avaliação do refinamento.

Índice estatístico	Limite de aceitação	Amostras			
		CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
Quantidade de ajustes (Rp, %)	-	6,12	5,59	7,91	3,65
Ajuste (Rwp, %)	< 15%	8,24	7,46	11,13	4,65
Qualidade das intensidades (Rexp, %)	-	2,27	2,10	2,36	2,71
Refinamento otimizado (GOF, %)	< 5%	3,63	3,55	4,73	1,71

As quantidades de sílica amorfa presentes nas cinzas são apresentadas na Tabela 5.4. Observando-se os resultados nota-se que apesar da CBCA 1 ter apresentado o maior teor de SiO_2 (77,9%), apenas 6,5% dessa sílica é amorfa. A cinza CBCA 2, composta por 66,0% de SiO_2 , apresentou teor de sílica amorfa de apenas 0,9%. A cinza CBCA 3 que possuía praticamente o mesmo teor total de SiO_2 na sua composição apresentou uma quantidade de sílica amorfa de 14,7%. Esses resultados mostram a importância da

quantificação da quantidade de fase amorfa na sílica, pois nem todo material amorfo presente nas cinzas é sílica.

Tabela 5.4 – Quantificação pelo Método de Rietveld.

Material	CBCA1	CBCA2	CBCA3	CBCA4
Sílica cristalina	71,37	65,08	50,57	40,26
Sílica amorfa	6,53	0,92	14,70	12,93
Amorfo restante	15,32	25,59	26,94	43,23
Outros minerais	6,79	8,41	7,79	3,57

Devido ao seu maior teor de sílica amorfa, a CBCA3 foi escolhida para a produção das cinzas em três escalas de tamanho (D_{50} em torno de 1, 7 e 20 μm). Espera-se, assim, que, em conjunto com as moagens, se obtenha cinzas mais reativas e isso será verificado no estudo de hidratação das pastas de cimento.

As curvas de distribuição granulométrica das cinzas oriundas da CBCA3 são apresentadas na Figura 5.9. Após os processos de moagem, a cinza obtida com a moagem a úmido foi denominada CBCA_1 μm e as obtidas com a moagem a seco foram denominadas CBCA_7 μm e CBCA_20 μm . Os valores de tamanhos característicos estão apresentados na Tabela 5.5, juntamente com os resultados de superfície específica BET, massa específica e atividade pozolânica pelo método de Chapelle Modificado.

As curvas granulométricas obtidas indicam que a moagem a úmido deixou a distribuição de tamanho de grãos mais uniforme. Por exemplo, coeficiente de não uniformidade (Cnu) obtido com a divisão D_{60}/D_{10} da curva granulométrica da CBCA_1 μm foi de 16,34 enquanto as cinzas CBCA_7 μm e CBCA_20 μm obtidas com a moagem a seco apresentaram Cnu de 4,43 e 0,71, respectivamente.

A moagem proporcionou também incrementos nos valores de massa específica que variaram de 2.540 a 2.620 kg/m^3 , que são valores similares aos encontrados por CORDEIRO *et al.* (2010) e LIMA (2009). Esses valores de massa específica devem-se a grande contaminação por quartzo presente nas cinzas, que foi superior a 40% conforme resultados indicados na Tabela 5.4. A moagem resultou no aumento da superfície específica das cinzas sendo observado, para a cinza CBCA_1 μm , um valor de cerca 8271 m^2/kg . Em relação as cinzas CBCA_20 μm e CBCA_7 μm os acréscimos de área superficial são de, respectivamente 602% e 176%.

Esse acréscimo de área superficial causou aumentos expressivos nos valores de atividade pozolânica das cinzas. Por exemplo, Enquanto a cinza CBCA_20 μ m apresentou um valor de atividade pozolânica de 427 mg CaO/g de cinza a CBCA_1 μ m apresentou um valor de 805 mg CaO/g de cinza (acrécimo de 88%). Aumentos da atividade pozolânica de CBCAs com a redução do tamanho da partícula também foram observados por CORDEIRO *et al.* (2008).

Os difratogramas de raios X das CBCAs cominuídas são apresentadas na Figura 5.10. A CBCA_20 μ m, CBCA_7 μ m e CBCA_1 μ m apresentaram estruturas cristalinas e, comparando o perfil cristalográfico das cinzas, pode-se afirmar qualitativamente, que a CBCA_1 μ m, foi amorfizada com a moagem, o que acarretou a redução da intensidade no picos dos espectros. Esse resultado corrobora o aumento da atividade pozolânica das cinzas com a cominação.

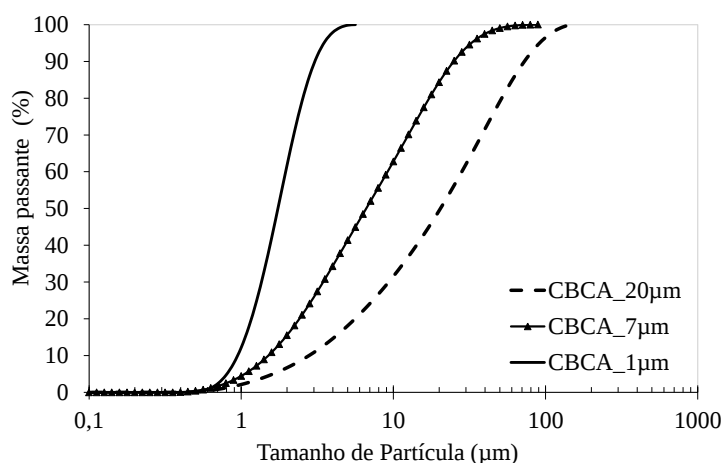


Figura 5.9 – Curvas granulométricas das cinzas CBCA_20 μ m, CBCA_7 μ m e CBCA_1 μ m após os processos de moagem.

Tabela 5.5 – Valores de tamanho de partículas, massa específica, superfície específica e atividade pozolânica.

Parâmetro	CBCA_20 μ m	CBCA_7 μ m	CBCA_1 μ m
D₁₀ (μm)	2,79	1,51	0,95
D₅₀ (μm)	20,37	6,63	1,74
D₉₀ (μm)	72,56	24,94	3,04
Chapelle (mg CaO/g)	427	512	805
Superfície específica BET (m²/kg)	1.178	2.998	8.271
Massa específica (kg/m³)	2.540	2.590	2.640

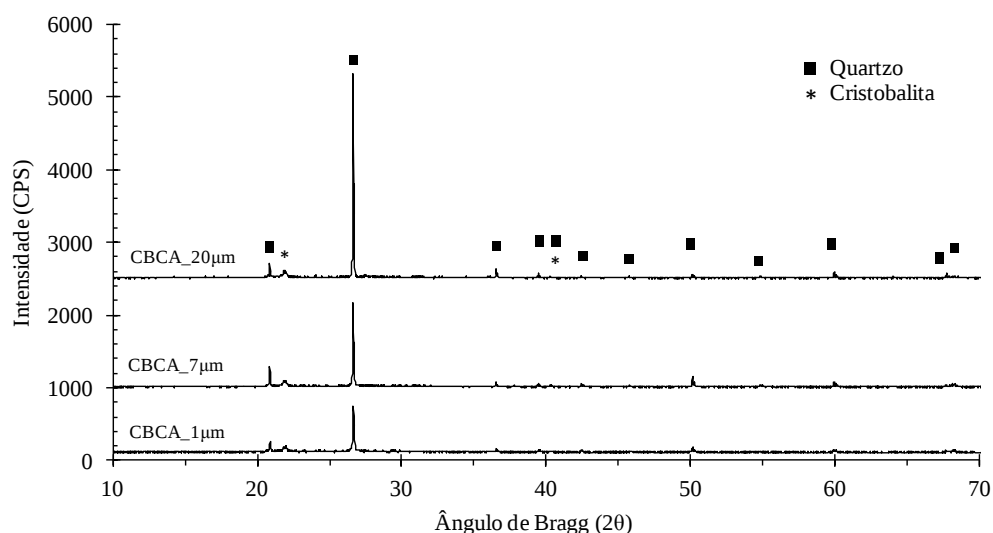


Figura 5.10 – Difratoogramas de raios X das cinzas CBCA_20µm, CBCA_7µm e CBCA_1µm.

As morfologias das amostras de CBCA_20µm, CBCA_7µm e CBCA_1µm podem ser observadas nas micrografias da Figura 5.11. Observou-se na CBCA_20µm a presença de estruturas celulares, o que está de acordo com os resultados de CORDEIRO *et al.* (2008), BAHURUDEEN e SANTHANAM (2015) e CASTALDELLI *et al.* (2013) que observaram a presença de partículas irregulares e fibrosas em amostras de CBCA. Nas CBCA_7µm e CBCA_1µm, não foram observadas estruturas celulares nas escalas utilizadas, porém partículas de quartzo continuaram presentes até a CBCA_1µm, como indica a Figura 5.11f.

Os resultados obtidos com a moagem permitem concluir que com as rotas de moagem a seco e a úmido foi possível aumentar a reatividade das cinzas e diminuir a intensidade da cristalinidade.

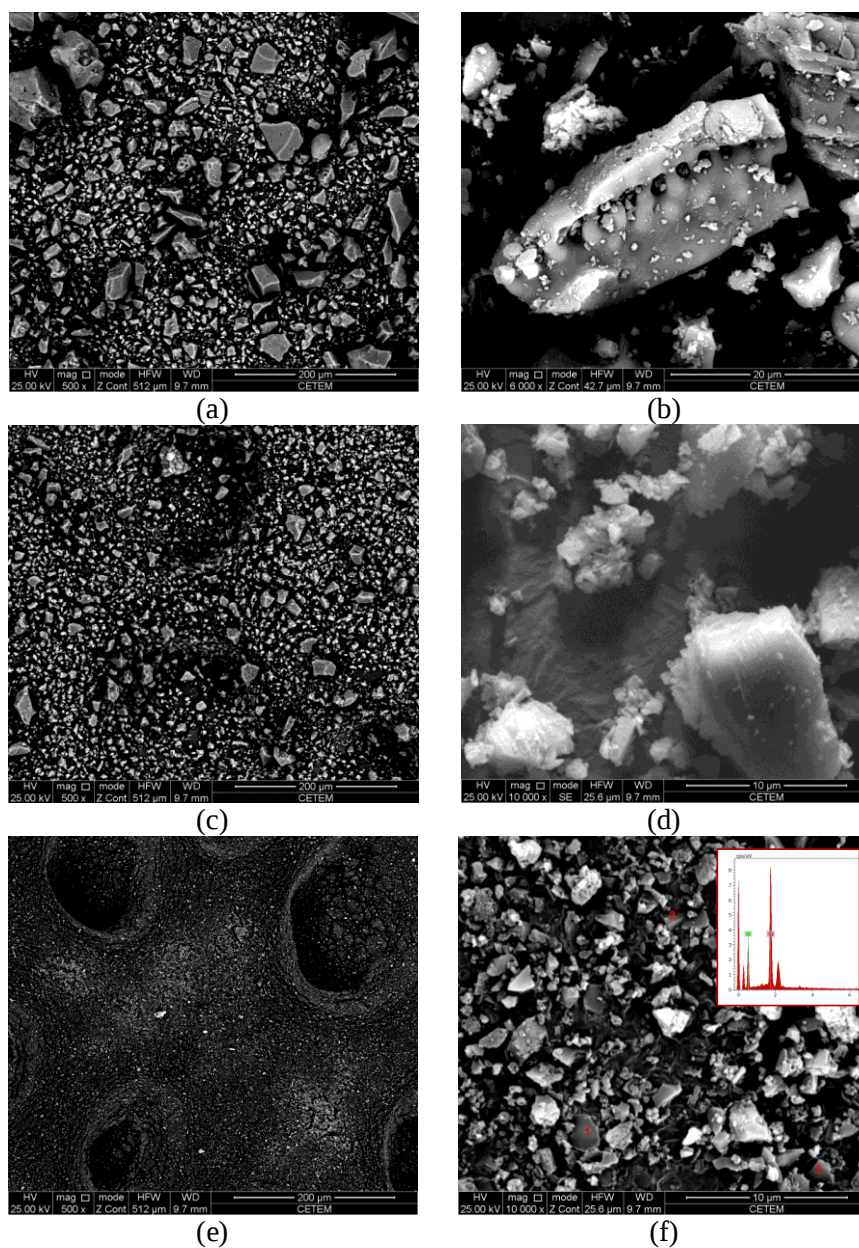


Figura 5.11 – Curvas granulométricas da CBCA_20µm, com aumento de 500 vezes (a) e 6000 vezes (b), CBCA_7µm, com aumento de 500 vezes (c) e 10000 vezes (d) e, CBCA_1µm, com aumento de 500 vezes (e) e 10000 vezes (f).

5.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS COM CBCA

Com base no formato da curva de fluxo foi definido que o limite de escoamento da pasta de referência e das pastas com CBCA seriam determinados a partir do modelo reológico de Herschell-Buckley, conforme descrito no item 4.13. De acordo com

NELSON e GUILLOT (2006), esse modelo é o que melhor representa o comportamento pseudoplástico de pastas cimentícias.

Os valores de tensão cisalhante de escoamento das pastas com CBCA são apresentados na Tabela 5.6. A partir das curvas de fluxo da pasta de referência e CBCA_20 μ m (Figura 5.12a), pode-se observar que a presença da CBCA_20 μ m não causou grandes mudanças na curva de fluxo. JIMÉNEZ-QUERO *et al.* (2013) observaram aumentos da tensão de escoamento de pastas com 10% de CBCA (D_{50} de aproximadamente 20 μ m e perda ao fogo de 10,53%), o que pode ser atribuído ao elevado valor de perda ao fogo da cinza estudada pelo autor.

Na Figura 5.12b estão representadas as curvas de fluxo das pastas CBCA_7 μ m. Essas pastas apresentaram tensões de cisalhamento maiores que a pasta de referência, devido ao aumento da área superficial das cinzas que retém parte da água da mistura e diminui a água que facilita o rolamento entre as partículas, com isso a distância entre as elas torna-se menor, o que gera maiores valores de tensão de escoamento devido o maior atrito superficial.

As curvas de fluxo das pastas com a CBCA_1 μ m são mostradas da Figura 5.12c. Nessas pastas, utilizou-se aditivo superplastificante em teores de 0,01%, 0,02% e 0,03% nas pastas 1 μ m_5,0%, 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10%, respectivamente. Quanto maior o teor de superplastificante e de cinzas, mais o traçado das curvas se distanciou da curva de fluxo da pasta de referência, durante a aplicação das taxas de cisalhamento menores. Esse comportamento indicou que as pastas com CBCA precisaram de uma maior tensão de cisalhamento inicial que a referência, o que foi atribuído a maior área superficial das cinzas em comparação ao cimento.

A Figura 5.12d mostra as curvas de fluxo das pastas com os maiores teores de CBCA (10%). A redução do D_{50} de 20 μ m para 7 μ m causou um aumento na tensão de escoamento da pasta sem modificar o limite de escoamento. Se na pasta com CBCA de D_{50} de 1 μ m não fosse empregado o superplastificante, esse aumento de tensão certamente seria ainda maior. Porém, o aditivo manteve a tensão de escoamento com valores próximos aos da pasta de referência, porém, com aumento significativo do limite de escoamento. A influência do aditivo superplastificante na redução da tensão de escoamento também foi observada JIMÉNEZ-QUERO *et al.* (2013) em pastas de cimento Portland com 12 ml de superplastificante/kg de cimento.

Tabela 5.6 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento nas pastas com CBCA.

Taxa de cisalhamento (s ⁻¹)	Tensão de cisalhamento (Pa) - Média									
	Ref	CBCA_20µm			CBCA_7µm			CBCA_1µm		
		5,0%	7,5%	10,0%	5,0%	7,5%	10,0%	5,0%	7,5%	10,0%
0	6,22	6,70	8,16	9,19	7,13	8,22	8,36	13,49	20,57	20,86
51	23,63	22,74	22,87	22,36	25,68	26,06	26,44	27,21	28,11	28,62
102	29,89	28,87	29,00	28,11	32,70	32,79	33,47	32,83	32,07	32,32
170	35,13	33,73	33,98	33,09	38,71	38,33	39,60	37,43	36,28	36,41
340	43,95	42,67	43,31	42,54	49,18	48,97	50,59	46,37	44,84	44,20
511	51,61	50,08	51,10	50,84	58,00	57,40	59,28	53,40	51,61	50,33

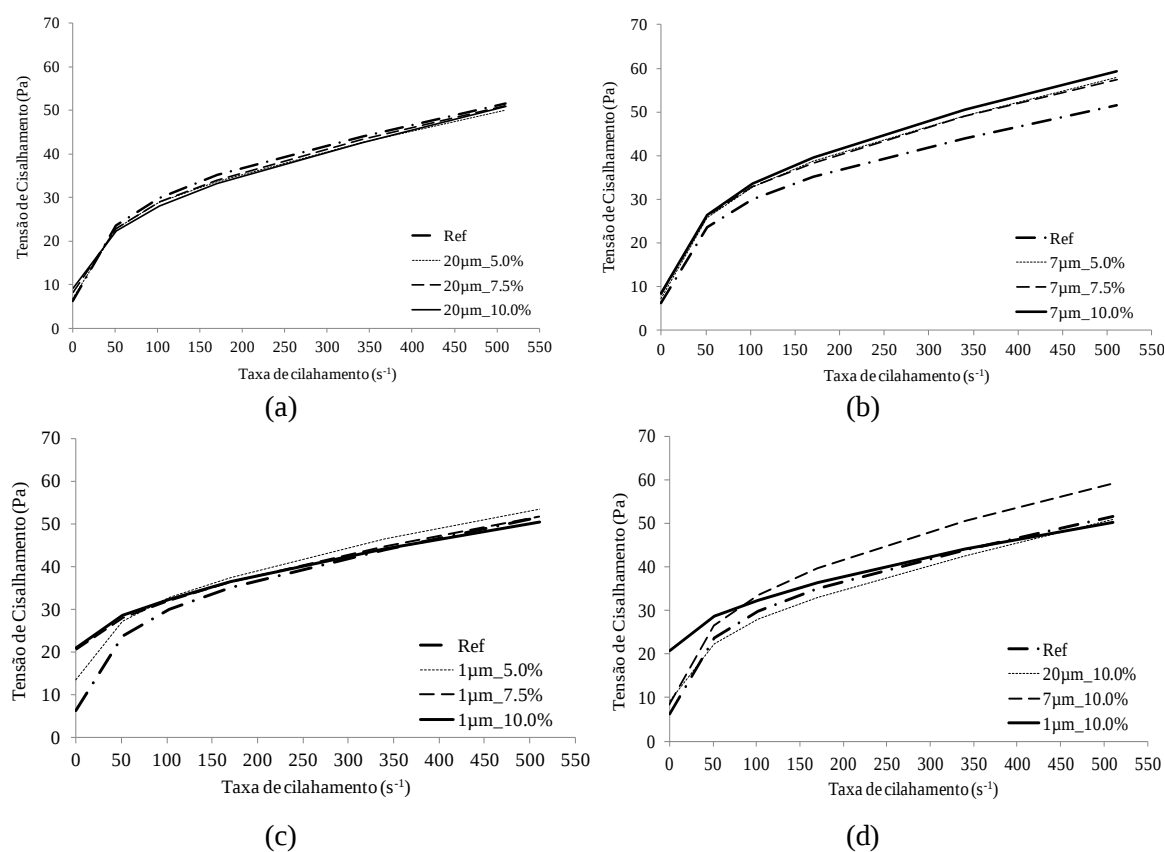


Figura 5.12 - Curvas de fluxo das pastas com CBCA.

Os resultados de limite de escoamento são apresentados na Tabela 5.7 e Figura 5.13. A análise estatística mostrou que a substituição parcial do cimento pelas cinzas 20µm_5.0% e 7µm_5.0% não causou mudanças significativas no limite de escoamento em comparação com a pasta de referência. Na pasta com CBCA_20µm, entretanto, quando o teor de cinza aumentou para 7,5% e 10,0%, o limite de escoamento teve um aumento significativo estatisticamente em relação à referência (48% maior na

20 μ m_10%), sem haver diferenças significativas entre eles. O mesmo ocorreu na pasta com a CBCA_7 μ m (34% maior na 7 μ m_10%).

O limite de escoamento em todas as pastas com a CBCA_1 μ m foi maior que o observado na referência (6,22 Pa), com valor máximo de 20,86 Pa na 1 μ m_10,0%. Isso indicou que a redução do tamanho da CBCA para partículas ultrafinas não melhorou a reologia das pastas e, mesmo com a utilização de aditivo superplastificante, os limites de escoamento aumentaram significativamente nas pastas com CBCA_1 μ m, em relação ao observado na referência. Não foram observadas diferenças significativas entre os valores de limite de escoamento quando os de CBCA1 μ m foram de 7,5% e 10,0%, como ocorreu nas pastas com as CBCA_20 μ m e CBCA_7 μ m. Os resultados também mostraram que a redução do D_{50} de aproximadamente 20 μ m para 7 μ m não modificou de forma significativa o limite de escoamento das pastas.

Tabela 5.7 - Limite de escoamento das pastas com CBCA.

Partícula	Teor de Substituição (%)	Limite de Escoamento (Pa)	Desvio (Pa)	CV (%)
CBCA_20 μ m	0,0	6,22	0,42	6,71
	5,0	6,70	0,13	2,01
	7,5	8,16	0,37	4,55
	10,0	9,19	0,71	7,77
CBCA_7 μ m	0,0	6,22	0,42	6,71
	5,0	7,13	0,10	1,38
	7,5	8,22	2,67	32,53
	10,0	8,36	0,25	3,05
CBCA_1 μ m	0,0	6,22	0,42	6,71
	5,0	13,49	0,78	5,80
	7,5	20,57	0,91	4,43
	10,0	20,86	0,23	1,11

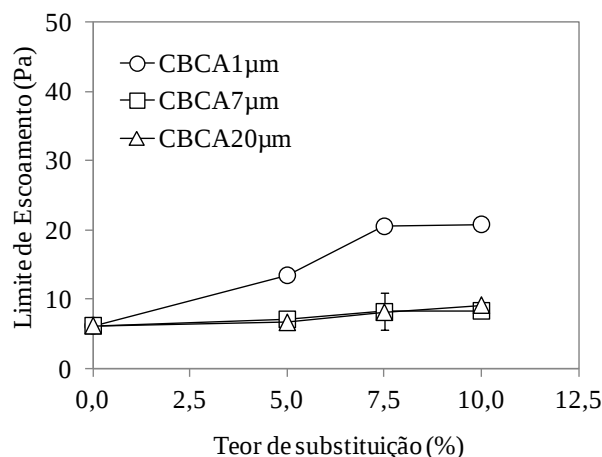


Figura 5.13 - Variação do limite de escoamento das pastas com CBCA.

Os resultados de viscosidade plástica das pastas com CBCA são apresentados na Tabela 5.8 e Figura 5.14. Os resultados indicaram que as partículas de 20µm não modificaram a viscosidade das pastas de cimento até o teor de 7,5% de substituição do cimento. Quando o teor de CBCA aumentou para 10,0%, a viscosidade da pasta sofreu uma redução significativa de 15,0% em comparação a amostra de referência. Supõem-se que houve mais água disponível para facilitar o rolamento entre as partículas devido ao quartzo presente nas cinzas que possui superfície mais regular, o que diminuiu a viscosidade da 20µm_10,0%. Nas pastas com a CBCA_7µm, nenhum teor de substituição modificou significativamente a viscosidade das pastas. Neste caso, pode-se afirmar que até 10,0% de CBCA_7µm pode-se dispensar o uso de aditivos para manter as pastas contendo a CBCA com a mesma viscosidade da pasta de referência.

Com a utilização do superplastificante, as viscosidades da pasta com a CBCA_1µm foram menores que o observado nas outras pastas com CBCA. Em comparação a pasta de referência (110,8 mPa.s), essa redução foi significativa estatisticamente quando os teores de CBCA foram de 7,5% (69,75 mPa.s) e 10,0% (67,10 mPa.s) de CBCA_1µm. A diminuição de 39% da viscosidade na pasta 1µm_10% foi atribuído ao uso do SP_0,03%, pois como observado por SENFF *et al.* (2010), a viscosidade diminui à medida que o teor de SP aumentou. No estudo realizado por PAPO e PIANI (2004) essa redução da viscosidade de pastas de cimento, mediante a utilização de aditivo superplastificante, também foi observada.

Em cada teor de substituição, os valores de viscosidade das pastas com CBCA_20µm, 7µm e 1µm são diferentes estatisticamente entre si. No teor de 10%, onde a diferença foi maior, a pasta 7µm_10% (125,08 mPa.s) causou um aumento de 33%, em

relação a 20 μ m_10% (93,98 mPa.s). Na pasta 1 μ m_10% (67,10 mPa.s), devido à utilização do SP_0,03%, a redução da viscosidade foi de 29%.

Tabela 5.8 - Viscosidade plástica das pastas com CBCA.

Partícula	Teor de Substituição (%)	Viscosidade Plástica (mPa.s)	Desvio (mPa.s)	CV (%)
CBCA_20 μ m	0,0	110,80	4,26	3,84
	5,0	108,99	2,90	2,66
	7,5	102,16	0,82	0,80
	10,0	93,98	2,88	3,06
CBCA_7 μ m	0,0	110,80	4,26	3,84
	5,0	122,28	0,73	0,60
	7,5	119,79	6,59	5,50
	10,0	125,08	3,45	2,76
CBCA_1 μ m	0,0	110,80	4,26	3,84
	5,0	95,08	1,59	1,67
	7,5	69,75	3,16	4,53
	10,0	67,10	1,33	1,98

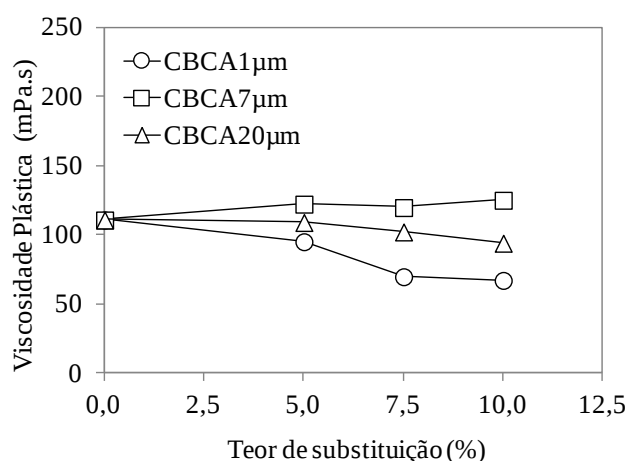


Figura 5.14 - Variação da viscosidade plástica das pastas com CBCA.

As curvas de histerese da pasta de referência e com CBCA, em função do aumento e redução da taxa de cisalhamento, são mostradas na Figura 5.15. As tensões de cisalhamento foram maiores no trecho descendente do que no trecho ascendente da curva de fluxo. De acordo com MACHADO (2002), as pastas estudadas cimento podem ser classificadas como reopéticas.

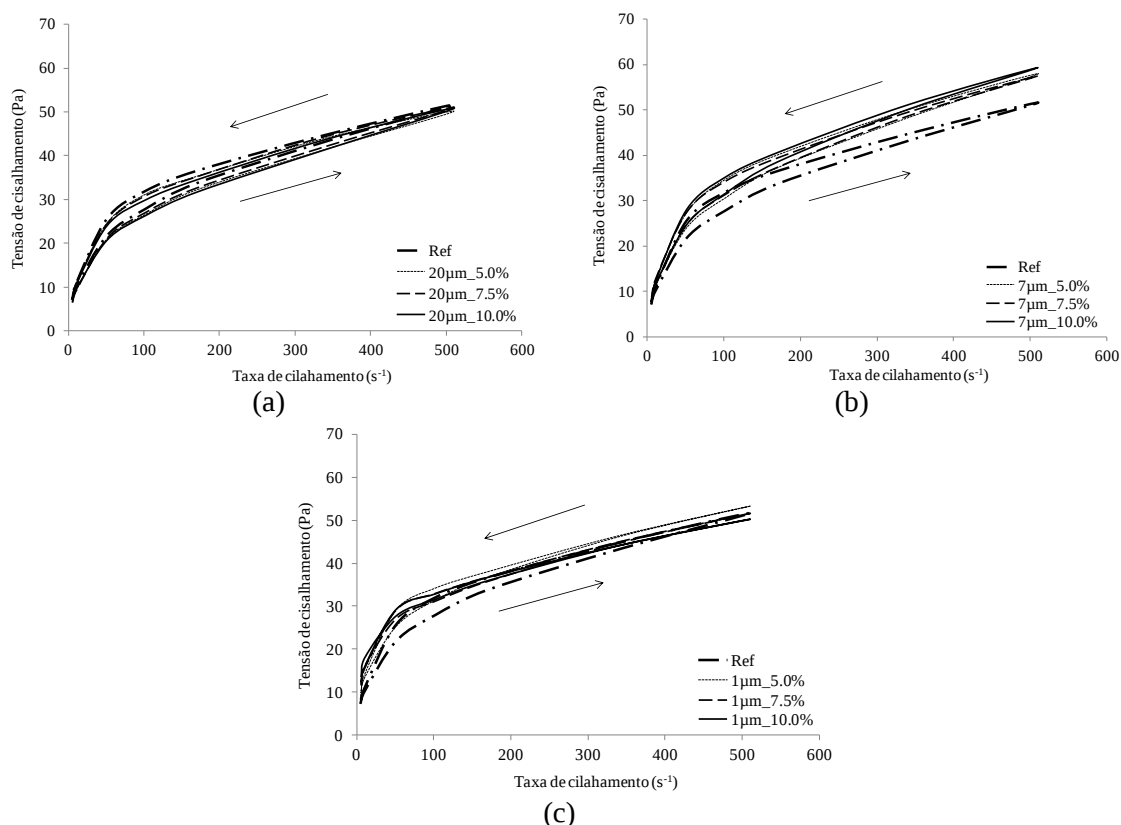


Figura 5.15 - Curvas de histerese das pastas com CBCA.

As áreas das curvas de fluxo são apresentadas na Tabela 5.9 e na Figura 5.16. A CBCA_20µm não modificou, nos teores usados, a área da curva significativamente. A CBCA_7µm proporcionou o mesmo efeito, exceto, para o teor de 10,0% de substituição (802 J/ml), que obteve uma área 22% inferior a da referência (1034 J/ml). Na pasta com a CBCA_1µm, devido ao uso de superplastificante, ocorreu uma redução da área. O menor valor, neste caso, foi de 284J/ml para a 1µm_10%, que indicou uma redução de 72%.

Dessa forma, a análise da reologia das pastas indicou que o limite de escoamento das pastas de cimento Portland não sofreu mudanças significativas quando o diâmetro da partícula de CBCA mudou de 20µm para 7µm e, nem quando o teor de substituição aumentou de 7,5% para 10,0% em relação à massa de cimento. Nas pastas com CBCA de 1µm, a utilização de aditivo superplastificante diminuiu a viscosidade das pastas sem impedir o aumento do limite de escoamento, o que foi atribuído a maior atração eletrostática entre as partículas no início das análises.

Tabela 5.9 - Energia de cisalhamento das pastas com CBCA.

Partícula	Teor de Substituição (%)	Energia de cisalhamento (J/ml)	Desvio (J/ml)	CV (%)
CBCA_20 μ m	0,0	1033,90	92,50	8,90
	5,0	1273,00	14,24	0,79
	7,5	1221,80	45,70	4,10
	10,0	1117,80	72,90	6,50
CBCA_7 μ m	0,0	1033,90	92,50	8,90
	5,0	1060,10	100,50	9,50
	7,5	1013,83	90,10	15,60
	10,0	802,24	93,20	11,60
CBCA_1 μ m	0,0	1033,90	92,50	8,90
	5,0	558,19	128,00	22,90
	7,5	352,89	187,20	53,10
	10,0	283,80	4,60	1,60

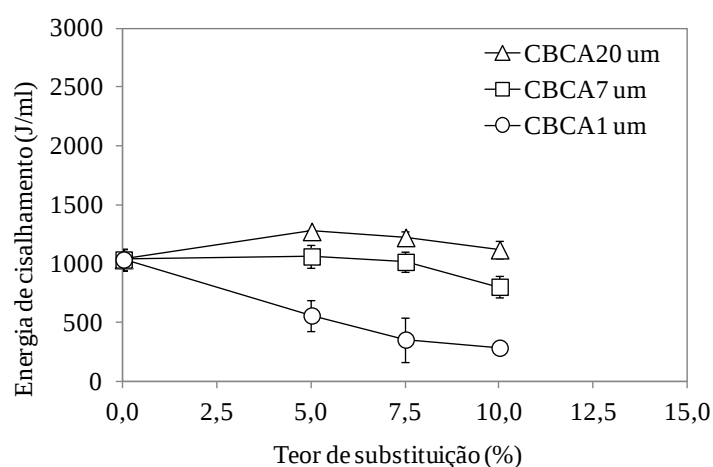


Figura 5.16 - Variação energia de cisalhamento das pastas com CBCA.

5.3 HIDRATAÇÃO PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM PARTÍCULAS MICRO E SUB MICROMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CBCA

5.3.1 Cinética da hidratação por calorimetria isotérmica

Na Figura 5.17 são apresentadas as curvas de fluxo de calor e de calor acumulado até 100 horas de hidratação das pastas de referência, 20 μ m_5,0%, 20 μ m_7,5% e 20 μ m_10,0%. Nas pastas 20 μ m_5,0% e 20 μ m_7,5%, a intensidade do

calor gerado foi ligeiramente maior que o registrado durante a hidratação inicial da pasta de referência. Na pasta 20 μ m_10,0%, um sutil aumento na intensidade do pico 1 foi observado e atribuído à precipitação do CH e C-S-H, ele ocorreu com antecipação de 25 min em relação à pasta de referência (Figura 5.17a). Essa antecipação também se estendeu para o pico 2, atribuído à segunda formação de etringita, que na pasta 20 μ m_10,0%, ocorreu 35 min antes em relação ao registrado na amostra de referência. Na amostra de referência o máximo calor observado foi de 3,13 mW/g de cimento (pico 1) e 3,11 mW/g de cimento (pico 2). Na pasta com CBCA_20 μ m_10% esses valores foram de 3,25 mW/g de cimento (pico 1) e 3,29 mW/g de cimento (pico 2).

O pico 2, referente à segunda hidratação da etringita, foi ligeiramente maior que o pico 1 nas pastas com CBCA em comparação com a pasta de referência. O que indica uma maior formação de etringita. LOTHENBACH *et al.* (2011) avaliaram curvas de calorimetria de pastas de cimento com alguns fílers. As pastas com fíleres geraram mais calor durante a hidratação e o aumento do pico referente à segunda hidratação de etringita (pico 2) foi mais acentuado que o pico 1. Os autores afirmaram que o efeito de nucleação dessas partículas pode interferir de maneira acentuada na hidratação dos aluminatos e que um impacto mais significativo pode ser observado na hidratação dos aluminatos que dos silicatos.

Na Figura 5.17b, estão as curvas de calor acumulado da pasta de referência, 20 μ m_5,0%, 20 μ m_7,5% e 20 μ m_10,0%. De maneira geral, as pastas com CBCA apresentaram valores de calor total gerado maior que o registrado na pasta de referência, o que pode ser atribuído ao efeito de nucleação que acelera a reação de hidratação do cimento. A pasta de referência apresentou o calor acumulado de 302,91 mW/g de cimento e, nas pastas 20 μ m_5,0%, 20 μ m_7,5% e 20 μ m_10,0, o calor total acumulado foi de 310,95, 316,32 e 314,87 mW/g de cimento, respectivamente.

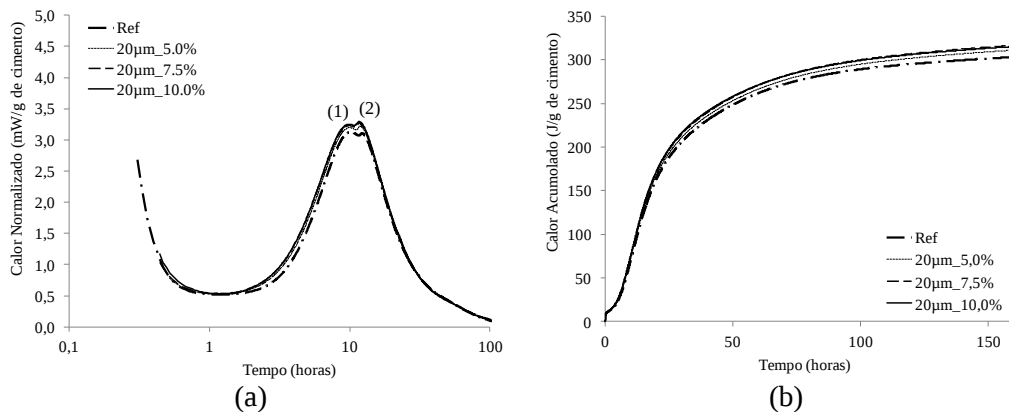


Figura 5.17 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_20µm: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).

Na Figura 5.18a são apresentadas as curvas de fluxo de calor da pasta de referência, 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0%, até 100 horas de hidratação. As pastas com CBCA_7µm liberaram mais calor durante o processo de hidratação que o registrado na pasta de referência. Esse aumento foi proporcional ao teor de cinzas utilizado e, a 7µm_10,0% apresentou a maior taxa de calor de calor.

As intensidades dos picos 1 e 2, na pasta 7µm_10,0%, foram de 3,39 e 3,45 mW/g de cimento, respectivamente. Valores maiores que os observados na pasta de referência, de 3,13 mW/g de cimento (pico 1) e 3,11 mW/g de cimento (pico 2). Esse aumento do calor de hidratação foi atribuído ao efeito de nucleação que nas pastas com CBCA_20µm ocorreu em intensidade menor, o que corrobora com o estudo realizado por LOTHENBACH *et al.* (2011).

As curvas de calor acumulado das pastas de referência, 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0% são apresentadas na Figura 18b. O maior valor de calor acumulado foi registrado na 7µm_10,0%, com 323,5 J/g de cimento, em comparação ao registrado na referência (302,91 J/g de cimento). As pastas 7µm_5,0%, 7µm_7,5% apresentaram curvas sobrepostas de calor acumulado, o que indica que a hidratação até o fim da análise foi praticamente igual.

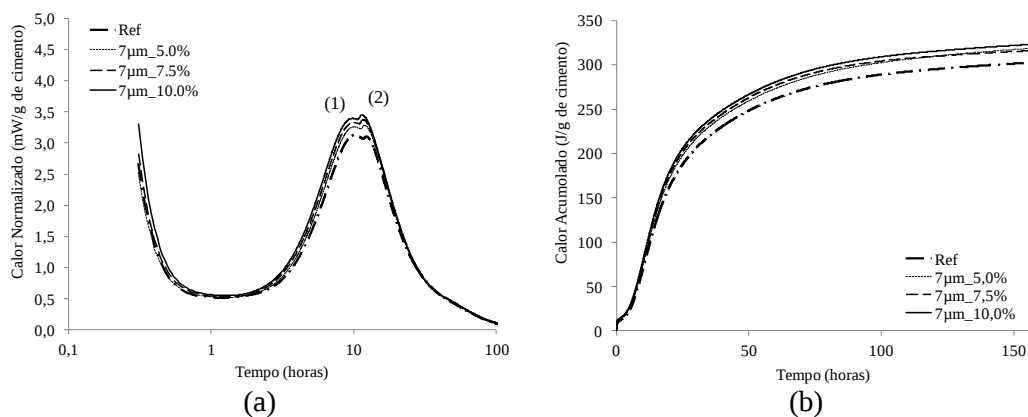


Figura 5.18 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_7 μ m: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).

Na Figura 5.19a são apresentadas as curvas de fluxo de calor da pasta de referência, 1 μ m_5,0%, 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10,0%, até 100 horas de hidratação. Os resultados mostraram que o início do período de aceleração da hidratação foi igual nas pastas com CBCA_1 μ m, o que indicou que, mesmo com a utilização de aditivo superplastificante, os teores usados não foram suficientes para retardar o início da precipitação do C-S-H e do CH (pico 1).

Na 1 μ m_10,0%, o pico 1, referente à precipitação do C-S-H e CH, apresentou fluxo de calor máximo de 3,63 mW/g de cimento. Na mesma amostra, o fluxo de calor máximo no pico 2 foi de 3,76 mW/g de cimento, atribuído à segunda formação de etringita. No período de desaceleração, observou-se um pico referente à transformação da etringita em monossulfoaluminato, AFm, (pico 3), o que está relacionado à maior formação de etringita nas pastas com cinza. A influência do efeito fíler na formação de AFm foi observada por DESCHNER *et al.* (2012) com pastas produzidas com 50% de quartzo (0,80 m²/g) em substituição ao cimento.

Na Figura 5.19b, estão as curvas de calor acumulado de pasta de referência, 1 μ m_5,0%, 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10,0%. O calor total gerado na hidratação dessas pastas foi de 302,91 J/g de cimento, 325,73 J/g de cimento, 326,47 J/g de cimento e 331,50 J/g de cimento, respectivamente. O que indica a aceleração da hidratação do cimento pela CBCA_1 μ m, que mesmo com apenas 5,0% em substituição do cimento, causou um aumento significativo no calor final observado. Entre as pastas 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10,0% o incremento do calor acumulado foi insignificante.

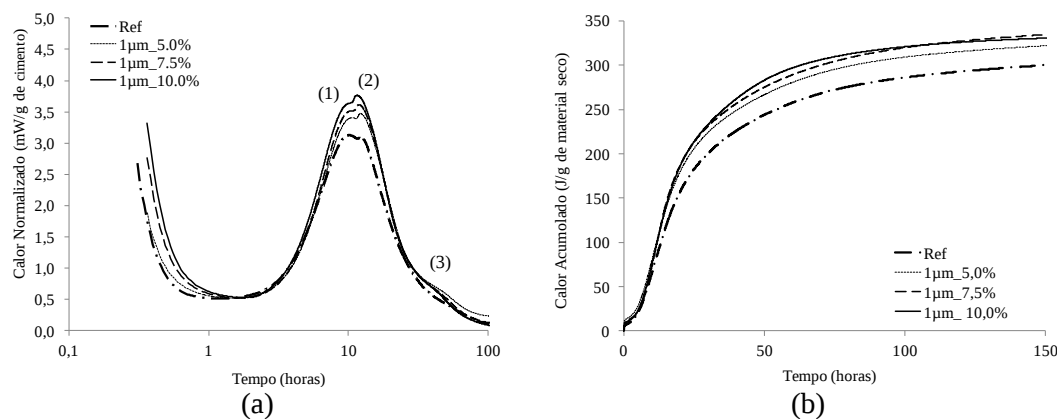


Figura 5.19 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com CBCA_1µm: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).

A influência da redução do tamanho de partícula da CBCA na cinética da hidratação das pastas pode ser observada na Figura 5.20. Nos três teores de CBCA utilizados, observou-se que a diminuição do tamanho da partícula aumentou o fluxo de calor durante as primeiras horas de hidratação e o calor total gerado no fim da análise. Nas pastas com 10,0% de CBCA (Figura 5.20e), onde essa interferência foi maior, o calor total gerado, que era de 302,91 J/g de cimento na referência, passou a ser de 331,50 J/g de cimento, na 1µm_10,0%. Esse comportamento corrobora com os resultados de difração de raios X e atividade pozolânica por Chapelle Modificado, que mostraram que a CBCA_1µm intensidade de picos cristalinos menores e, reagiu mais com o CH que a CBCA_20µm e CBCA_7µm, como pode ser observado na Figura 5.10 e Tabela 5.5, respectivamente.

No estudo desenvolvido por NOCUN-WCZELIK *et al.* (2013), mediante a análise da hidratação de pastas de cimento com pó de pedra (com tamanho de partículas diferentes e, com teores de substituição do cimento entre 5% e 30%). Os autores observaram que, devido ao efeito de nucleação, o fluxo de calor máximo, referente à segunda formação de etringita (pico 2) aumentou mediante o aumento do teor de substituição do cimento, e com a diminuição do tamanho da partícula do pó de pedra.

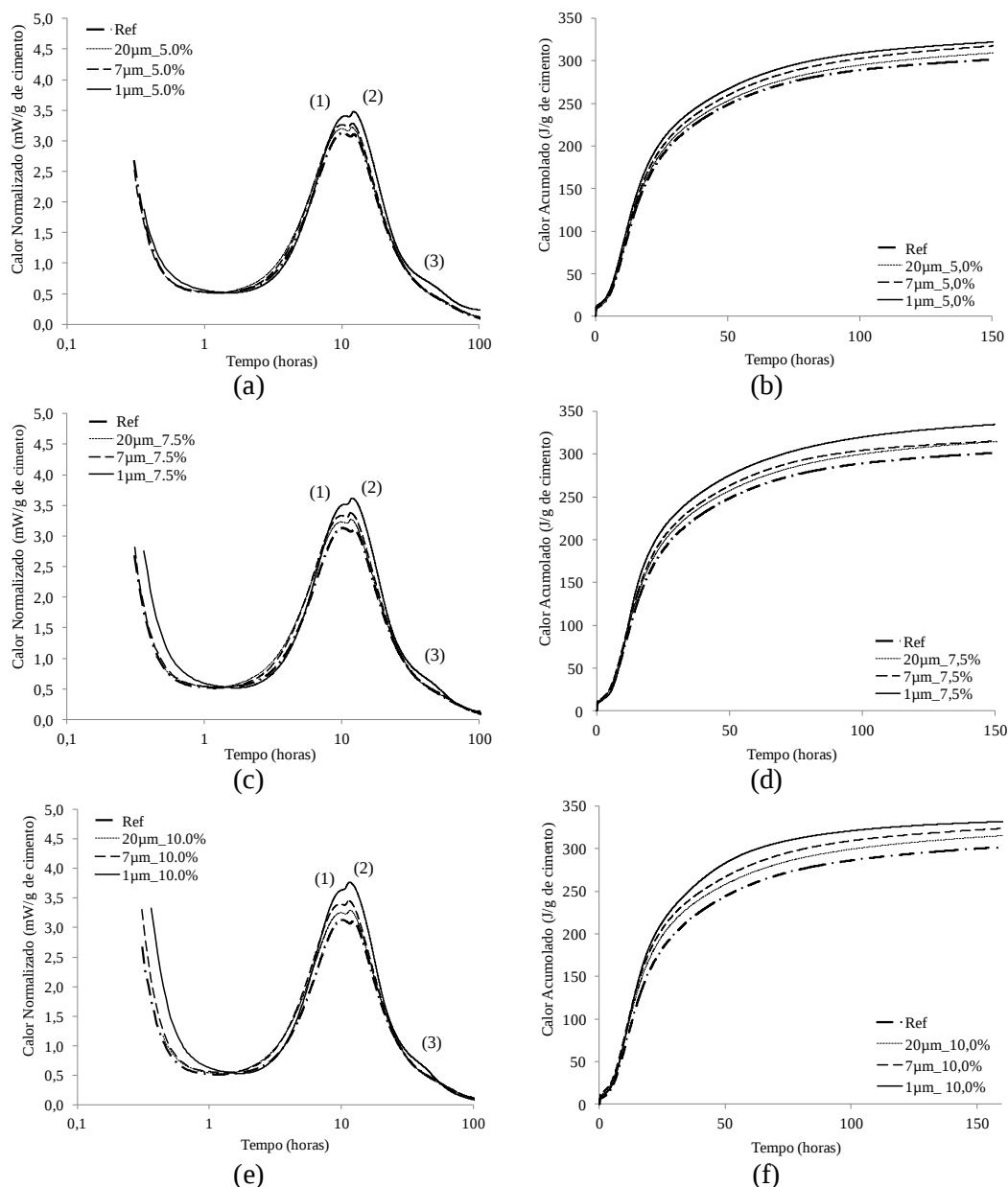


Figura 5.20 - Influência do tamanho da partícula de CBCA no calor de hidratação de pastas de cimento.

Na Tabela 5.10 são apresentados os parâmetros obtidos nas curvas de calorimetria isotérmica da referência e das pastas com as CBCAs. O início do período de dormência sofreu acréscimo máximo de 9 minutos na $1\mu\text{m}_{10,0\%}$, o fim desse período também ocorreu em tempos maiores nas pastas com CBCA $1\mu\text{m}$, valor máximo de acréscimo de 23 minutos na $1\mu\text{m}_{7,5\%}$. O fluxo mínimo de calor durante o período de dormência foi similar em todas as pastas.

As taxas de liberação de calor durante o período de aceleração, Figura 5.21a, foram de 0,46 mW/g/h (referência), 0,48 mW/g/h ($20\mu\text{m}_{10,0\%}$), 0,52 mW/g/h

(7 μ m_10,0%) e 0,58 mW/g/h (1 μ m_10,0%). Na 20 μ m_10,0%, a taxa de aceleração da reação foi praticamente a mesma que a registrada na referência. Nas pastas com CBCA_7 μ m e CBCA_1 μ m, quanto maior o teor de cinza, maior foi a aceleração das reações de hidratação nas pastas. Em todos os teores utilizados, quanto menor o diâmetro da partícula de CBCA, maior a velocidade da hidratação, indicando o aumento da reatividade da cinza em decorrência da redução do seu tamanho.

Os resultados também indicaram que, com o aumento do teor de CBCA nas pastas, os picos máximos de hidratação da alita e formação da etringita ocorreram em tempos diferentes nas pastas com CBCA em comparação a pasta de referência (Tabela 5.10). Quanto maior o teor de cinzas nas pastas sem superplastificante, mais cedo esses picos ocorreram. Na pasta CBCA_1 μ m, o pico 1 sofreu um atraso nos teores de 5 e 7,5% atribuído à presença de superplastificante. Na pasta com 10%, o pico 1 foi antecipado, o que indicou que a aceleração da hidratação da pasta causada pelo elevado teor de partículas foi maior que o retardo causado pelo superplastificante.

Outra mudança ocorreu com relação ao calor total gerado com a hidratação das pastas, que aumentou mediante a utilização de teores maiores de cinzas (Figura 5.21). E que também foi maior quanto menor o tamanho da partícula CBCA. O maior valor observado ocorreu na CBCA_1 μ m_10%, de 331,5 mW/g de cimento, maior que o registrado na referência (302,91 mW/g de cimento).

Dessa forma, o estudo da cinética de hidratação mostrou que o fluxo de calor e o calor total gerado foram maiores nas pastas com CBCA em comparação ao observado na pasta de referência, esses incrementos aumentaram com a diminuição do tamanho da partícula de CBCA e com o aumento dos teores de substituição.

Nas pastas sem superplastificante (com CBCA_20 μ m e CBCA_7 μ m) observou-se a antecipação do início do período de aceleração, bem como o aumento da taxa de aceleração e o fluxo máximo de calor, além de deslocarem o pico máximo de calor para tempos menores.

Nas pastas com a CBCA_1 μ m, observou-se que o início do período de aceleração ocorreu em tempos maiores, que a taxa de aceleração e o fluxo máximo de calor (no pico referente a segunda formação de etringita) sofreram um aumento. Somente nessa pasta foi observado o pico referente à conversão de etringita em monossulfoaluminato.

Tabela 5.10 – Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com CBCA.

Parâmetros		Ref	CBCA_20µm			CBCA_7µm			CBCA_1µm		
			5,0%	7,5%	10,0%	5,0%	7,5%	10,0%	5,0%	7,5%	10,0%
Per. de dorm.	Início (h)	0,49	0,50	0,52	0,57	0,44	0,53	0,53	0,52	0,51	0,63
	Fim (h)	2,69	2,54	2,25	2,30	2,40	2,51	2,39	3,00	3,07	2,94
	Duração (h)	2,20	2,04	1,73	1,73	1,96	1,98	1,86	2,48	2,56	2,31
	Fluxo mín. (mW/g de cimento)	0,51	0,52	0,53	0,53	0,52	0,53	0,55	0,51	0,52	0,54
Per. de acel.	Taxa de liberação de calor (mW/g/h)	0,46	0,47	0,47	0,48	0,49	0,50	0,52	0,52	0,56	0,58
Pico 1	Fluxo de calor max. (mW/g de cimento)	3,13	3,20	3,23	3,25	3,26	3,33	3,39	3,40	3,52	3,63
	Tempo de ocorrência (h)	10,17	9,99	9,88	9,75	10,00	9,82	9,42	10,49	10,74	9,98
Pico 2	Fluxo de calor (mW/g de cimento)	3,11	3,22	3,27	3,29	3,29	3,38	3,45	3,47	3,61	3,76
	Tempo de ocorrência (h)	12,21	11,84	11,69	11,63	11,84	11,56	11,25	12,13	12,04	11,51
Calor acumulado (J/g de cimento)		302,91	310,95	316,32	314,87	319,20	316,31	323,5	321,80	330,40	330,38

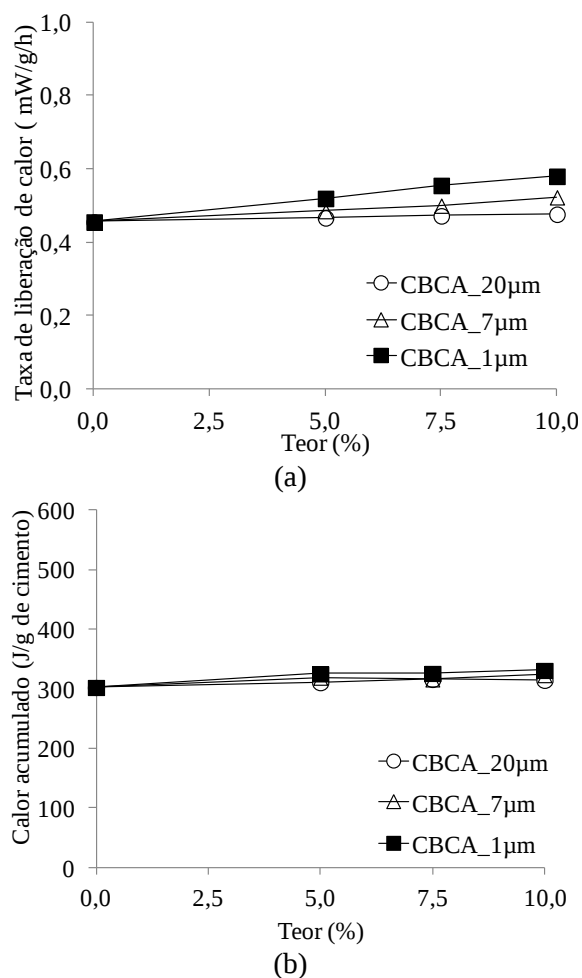


Figura 5.21 –Variação da taxa de liberação de calor (a) e calor total acumulado durante a hidratação da pasta de referência e pastas com CBCA, nos teores de 5,0%, 7,5% e 10,0% em relação a massa de cimento.

5.3.2 Comportamento Mecânico

As curvas típicas tensão *versus* deformação das pastas com CBCA_20μm, CBCA_7μm e CBCA_1μm, após 28 dias de cura, são mostradas nas Figuras 5.22. Na Tabela 5.11 estão os valores médios de resistência à compressão (MPa), deformação de pico na compressão (με) e módulo de elasticidade (E), com os coeficientes de variação (CV). No traçado das curvas da 7μm_10,0% e 1μm_10,0% ocorreu o rompimento das amostras antes da estabilização do carregamento, o que indicou que suas resistências poderiam ter alcançado valores maiores que os registrados, isso foi atribuído a alguma concentração de tensões no topo das amostras.

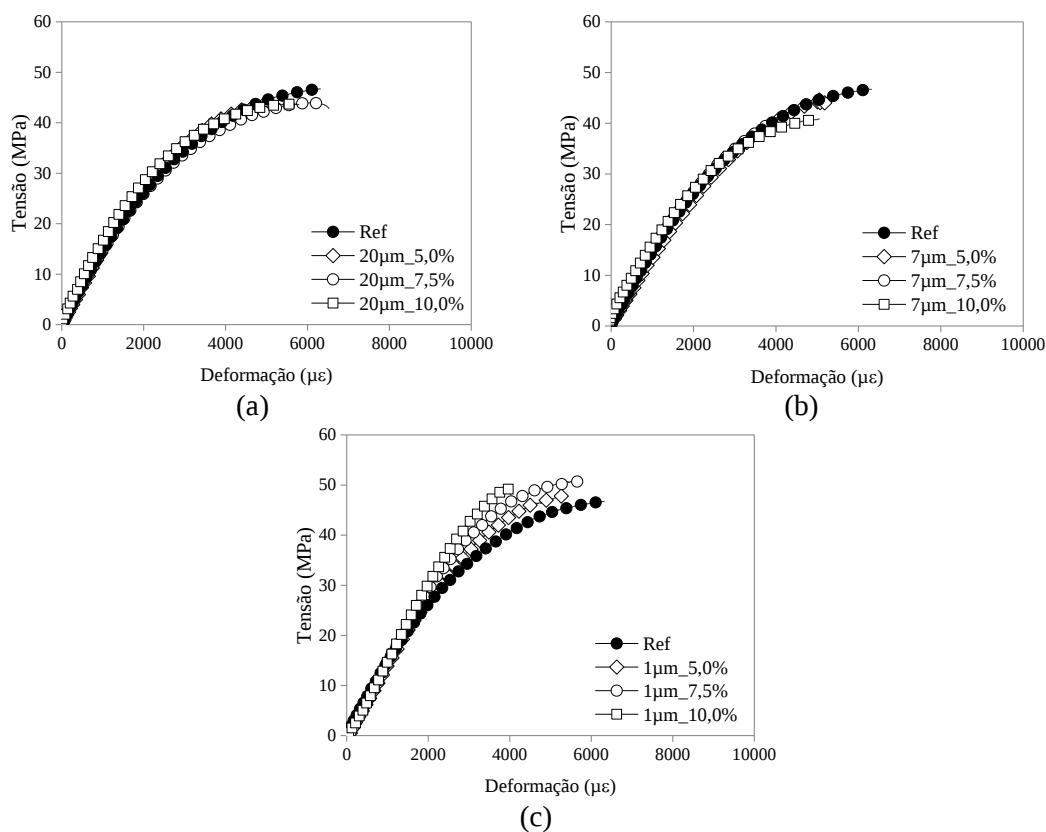


Figura 5.22 - Curvas típicas tensão *versus* deformação das pastas com CBCA20µm (a), CBCA7µm (b) e CBCA1µm (c) com 28 dias de cura.

Tabela 5.11 – Valores de resistência à compressão, módulo de elasticidade e deformação de pico das pastas com CBCA20µm, CBCA7 e CBCA1µm, com 28 dias de cura.

Pasta	Resistência à compressão - CV (MPa, %)	Módulo - CV (GPa, %)	Deformação - CV (µε, %)
Ref	44,6 - 5,4	14,0 - 5,0	6341,5 - 3,4
20µm_5,0%	42,0 - 3,8	14,7 - 2,1	6105,3 - 7,7
20µm_7,5%	44,5 - 5,6	14,1 - 0,9	6115,9 - 7,9
20µm_10,0%	41,9 - 6,2	14,5 - 3,1	6057,8 - 10,3
Ref	44,6 - 5,4	14,0 - 5,0	6341,5 - 3,4
7µm_5,0%	43,0 - 4,2	14,3 - 2,9	4859,9 - 7,7
7µm_7,5%	42,9 - 5,4	13,8 - 3,7	4894,4 - 8,4
7µm_10,0%	40,7 - 3,5	13,7 - 2,2	4870,9 - 3,8
Ref	44,6 - 5,4	14,0 - 5,0	6341,5 - 3,4
1µm_5,0%	45,5 - 6,3	14,7 - 0,9	5212,33 - 3,8
1µm_7,5%	48,4 - 7,1	15,3 - 1,0	5352,26 - 3,4
1µm_10,0%	52,1 - 4,7	15,0 - 0,9	4401,48 - 9,0

Na Figura 5.23a está a variação do módulo de elasticidade das pastas com CBCA_20µm, CBCA_7µm e CBCA_1µm em função dos teores de CBCA. Os

resultados mostraram que a variação teor (5,0%, 7,5% e 10,0%) e do tamanho da CBCA (20 μ m, 7 μ m e 1 μ m) não modificaram os valores de módulo de elasticidade das pastas estudadas (ANOVA, $p < 0,10$).

Os valores de deformação de pico na compressão podem ser visualizados na Figura 5.23b. Com relação às pastas com CBCA_20 μ m, observou-se que não houve variação significativa nas deformações de pico (ANOVA, $p < 0,10$). Nas pastas com CBCA_7 μ m, as deformações não apresentaram diferenças estatísticas entre si e, valores menores estatisticamente que a deformação da pasta de referência. Nas pastas com CBCA_1 μ m, também observou-se uma diminuição significativa da deformação de pico, principalmente na 1 μ m_10,0% (ANOVA, $p < 0,10$). De maneira geral, a deformação de pico diminuiu à medida que o tamanho da CBCA diminuiu, sem sofrer grandes alterações com o aumento do teor de CBCA nas pastas.

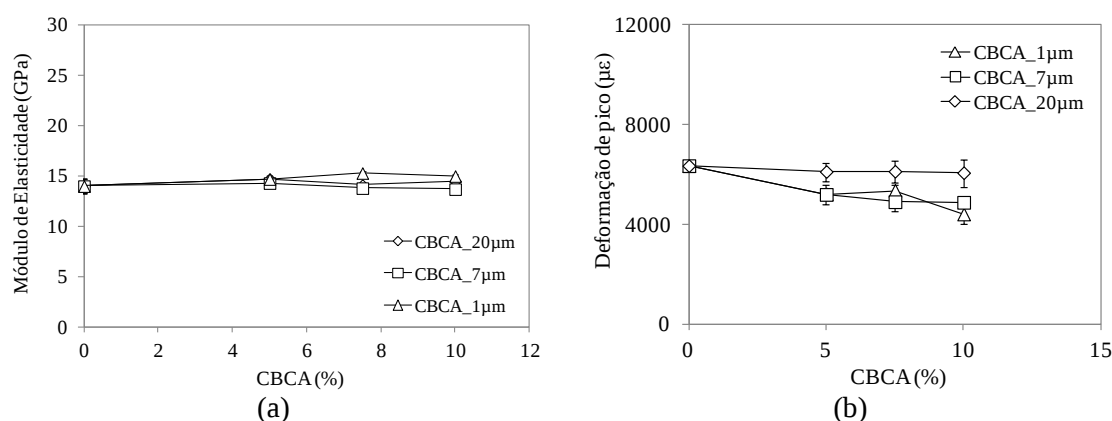


Figura 5.23 - Módulo de elasticidade (a) e deformação de pico (b) das pastas com CBCA20 μ m, CBCA7 e CBCA1 μ m com 28 dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão das pastas, aos 3, 7, 28, 56 e 181 dias de idade, são apresentados na Tabela 5.12 e na Figura 5.24. Nas pastas com CBCA_20 μ m (Figura 5.24a), os valores de resistência à compressão não apresentaram diferenças estatísticas em relação ao observado na referência até os 28 dias de cura (ANOVA, $p < 0,10$). Aos 56 dias, a pasta 20 μ m_10,0% mostrou resistência menor (redução de 8%) que a referência e às pastas 20 μ m_5,0% e 20 μ m_7,5%. Com 181 dias, somente a resistência da 20 μ m_7,5% não apresentou diferença estatística em relação ao observado na referência, as demais mostraram valores menores estatisticamente.

Nas pastas com CBCA_7 μ m, Figuras 5.24b, também não foram observadas mudanças significativas na resistência à compressão em relação ao observado na

referência até aos 28 dias de cura (ANOVA, $p < 0,10$). Aos 56 dias, somente a pasta $7\mu\text{m}_5,0\%$ mostrou resistência maior que a referência, e as pastas $7\mu\text{m}_7,5\%$ e $7\mu\text{m}_{10,0\%}$ apresentaram resistências menores estatisticamente, o valor máximo da redução foi de 10%. Com 181 dias, apenas a pasta $7\mu\text{m}_{10,0\%}$ apresentou resistência menor que a pasta de referência.

De maneira geral, todas as pastas com CBCA_20 μm e CBCA_7 μm não apresentaram mudanças significativas na resistência à compressão em relação à referência, em todos os teores analisados, até a idade de 28 dias de cura (ANOVA, $p < 0,10$), nas idades maiores a perda de resistência foi de apenas 10%.

Nas pastas com CBCA_1 μm , Figuras 5.24c, a resistência à compressão aos 3 dias de idade foi maior que o observado na pasta de referência, sendo que a pasta $1\mu\text{m}_{10,0\%}$ foi mais resistente que as pastas $1\mu\text{m}_7,5\%$ e $1\mu\text{m}_5,0\%$, nessa idade. Aos 7 dias, também observou-se que as pastas com CBCA_1 μm foram mais resistentes que a referência, sendo a $1\mu\text{m}_5,0\%$, a menos resistente entre as pastas com CBCA_1 μm . Com 28 dias de cura, somente a pasta $1\mu\text{m}_{10,0\%}$ apresentou resistência maior que a referência e, sem diferença estatística com relação ao observado na pasta $1\mu\text{m}_7,5\%$. Aos 56 dias, aos valores observados nas pastas $1\mu\text{m}_{10,0\%}$ e $1\mu\text{m}_7,5$ não apresentaram diferença estatística entre si e foram maiores que os observados na referência.

De maneira geral, as pastas com CBCA_1 μm apresentaram resistência à compressão maior que a pasta de referência: aos 3 e 7 dias, esse incremento foi atribuído ao efeito de nucleação. Esse resultado está de acordo com as curvas de calor acumulado (Figura 5.20), onde as pastas com CBCA_1 μm apresentaram maior calor total gerado com 150 horas de hidratação que as pastas com CBCA_20 μm e CBCA_7 μm em todos os teores de substituição estudados.

Nessas idades, na pasta $1\mu\text{m}_{10,0\%}$ o aumento da resistência chegou a ser 47% e 67%, maior que o observado na pasta de referência (3 e 7 dias), respectivamente. Esse incremento diminuiu com o aumento do tempo de cura, sendo de 16%, aos 28 e 56 dias. Até que aos 181 dias, as pastas com CBCA_1 μm apresentaram resistência iguais à pasta de referência. SINGH *et al.* (2000) também observaram incrementos significativos na resistência à compressão axial de pastas de cimento com CBCA nas primeiras idades de cura (1 e 3 dias) e que esses aumentos foram mais sutis em idades maiores de cura.

Com 28 e 56 dias de cura (onde somente a $1\mu\text{m}_{10,0\%}$ apresentou resistência maior que a referência nas duas idades) esse incremento foi atribuído à atividade

pozolânica da CBCA_1 μ m. Os resultados obtidos por CORDEIRO *et al.* (2008) mostraram que a atividade pozolânica aumenta de forma diretamente proporcional à redução do tamanho da partícula. Dessa forma, como a área superficial e a atividade pozolânica da CBCA_1 μ m foram elevados (8.271 m²/kg e 805 mg CaO/g, respectivamente), esse aumento de resistência aos 28 e 56 dias pode ser atribuído à atividade pozolânica. Finalmente, aos 181 dias, todas as pastas com CBCA_1 μ m não apresentaram mudanças significativas em relação à referência.

Tabela 5.12 - Valores de resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20 μ m, CBCA_7 μ m e CBCA_1 μ m com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.

Pasta	Resistência à compressão - CV (MPa, %)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	181 dias
Ref	20,72 - 8,6	23,75 - 5,1	44,6 - 5,4	50,1 - 2,5	61,8 - 1,1
20 μ m_5,0%	20,4 - 6,9	26,9 - 3,1	42,0 - 3,8	50,1 - 2,7	57,1 - 3,0
20 μ m_7,5%	21,9 - 3,9	24,9 - 1,3	44,5 - 5,6	50,7 - 0,6	63,8 - 1,6
20 μ m_10,0%	19,2 - 3,1	22,4 - 0,8	41,9 - 6,2	46,3 - 3,4	57,2 - 4,6
7 μ m_5,0%	20,0 - 1,7	28,0 - 7,8	43,0 - 4,2	54,4 - 3,8	61,5 - 0,5
7 μ m_7,5%	21,7 - 4,4	25,4 - 1,7	42,9 - 5,4	47,4 - 1,1	62,5 - 1,0
7 μ m_10,0%	18,8 - 3,5	25,2 - 7,5	40,7 - 3,5	45,0 - 5,4	58,6 - 1,7
1 μ m_5,0%	27,1 - 2,9	35,3 - 4,4	45,5 - 6,3	52,57 - 3,1	62,2 - 1,3
1 μ m_7,5%	28,1 - 2,9	40,6 - 2,5	48,4 - 7,1	55,1 - 3,1	60,5 - 3,0
1 μ m_10,0%	31,1 - 5,0	39,7 - 1,4	52,1 - 4,7	58,3 - 2,5	63,2 - 2,2

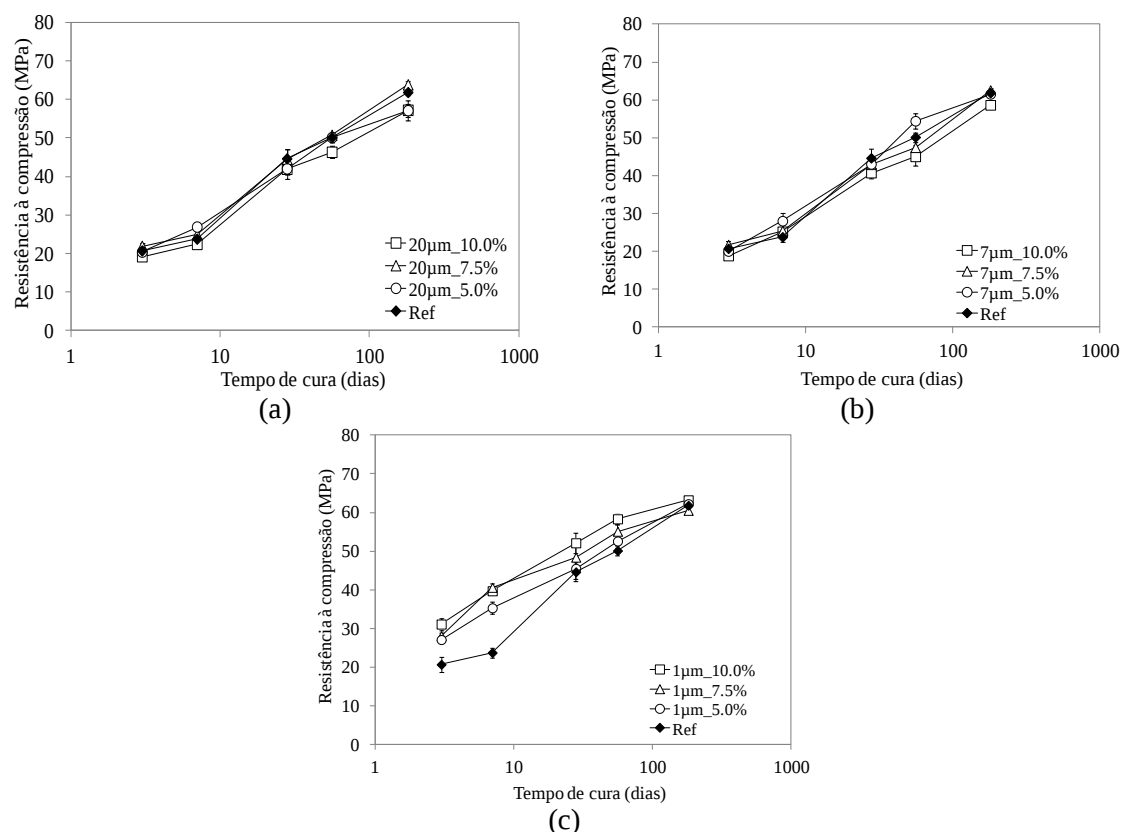


Figura 5.24 - Resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20µm (a), CBCA_7µm (b) e CBCA_1µm (c) com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.

Os valores de resistência foram agrupados em função dos teores utilizados (Figura 5.25) para que o efeito da finura da CBCA pudesse ser observado. Com o teor de 5,0% de CBCA, os maiores aumentos da resistência à compressão foram observados aos 3 e 7 dias na 1µm_5,0%, devido ao efeito de nucleação. Nas idades intermediárias, 28 e 56 dias, as CBCAs não modificaram o comportamento mecânico das pastas, aos 181 dias, somente a 20µm_5,0% apresentou resistência significativamente menor que a referência.

Com 7,5% de CBCA, Figura 5.25b, os resultados indicaram que, aos 3 e 7 dias, a 1µm_7,5% foi à única pasta que apresentou aumento significativo na resistência em comparação com a referência (ANOVA, $p < 0,10$), o que indicou maior efeito de nucleação. Com 28 e 181 dias, todas as pastas com CBCA não apresentaram diferenças significativas em relação à referência. Aos 56 dias, somente a 1µm_7,5% causou um incremento na resistência à compressão. Assim, nas pastas com 7,5% de CBCA, a diminuição do tamanho da partícula aumentou a resistência à compressão axial das amostras até 56 dias de idade (nessa última idade de forma mais discreta).

Na Figura 5.25c podem ser observados os valores de resistência das pastas com 10,0% de CBCA. A resistência à compressão apresentou incrementos significativos estatisticamente na 1 μ m_10,0% em relação à referência até 56 dias. Nas pastas 7 μ m_10,0% e 20 μ m_10,0% as mudanças no comportamento mecânico não foram significativas em comparação à referência até 28 dias de idade, após essa idade observou-se uma diminuição (ANOVA, $p < 0,10$). Com 181 dias, somente a pasta 20 μ m_10,0% apresentou resistência menor. Portanto, nas pastas com 10,0% de CBCA a diminuição do tamanho das partículas aumentou a resistência à compressão das pastas até 56 dias de idade, e evitou a diminuição da resistência após os 28 dias de cura (como ocorreu nas pastas 20 μ m_10,0% e 7 μ m_10,0%).

Esse aumento da resistência à compressão axial nas pastas com CBCA de 1 μ m_5,0%, 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10,0% está de acordo com os resultados de difração de raios X, atividade pozolânica por Chapelle Modificado e área superficial B.E.T realizados com a CBCA_1 μ m. Comparando esses resultados com os obtidos com a CBCA_20 μ m e CBCA_7 μ m, o incremento de resistência nas pastas com CBCA_1 μ m foram atribuídos ao incremento da área superficial obtido pela diminuição (que passou de 1.178 m²/kg na CBCA_20 μ m, para 8.271 m²/kg na CBCA_1 μ m), que quase dobrou a atividade pozolânica da CBCA_1 μ m em relação a CBCA_20 μ m, como pode ser observado na Tabela 5.5.

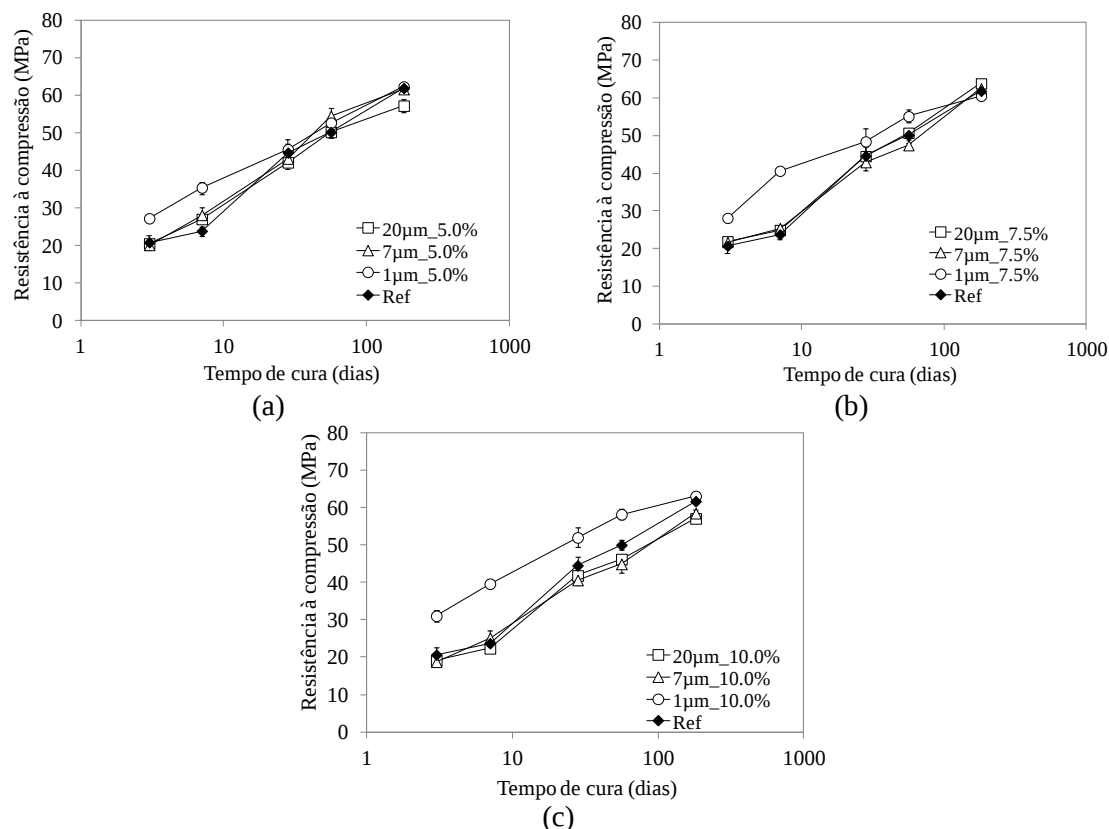


Figura 5.25 - Resistência à compressão axial das pastas com CBCA_20µm, CBCA_7µm e CBCA_1µm nos teores de 5,0% (a), 7,5% (b) e 10,0% (c).

Dessa forma, o estudo do desempenho mecânico das pastas de cimento Portland mostrou que a variação dos tamanhos da partícula CBCA e dos teores de substituição em relação à massa de cimento não modificaram significativamente os valores de módulo de elasticidade. Porém, a deformação de pico foi menor nas pastas com CBCA_7µm e CBCA_20µm, sem mostrar grandes variações com o aumento do teor de CBCA na pasta.

Com relação à resistência à compressão axial das pastas com CBCA_7µm e CBCA_20µm, a maioria das pastas não apresentou incrementos significativos na resistência à compressão em comparação ao observado na resistência referência aos 3, 7 e 28 dias. Nas idades maiores, 56 e 181 dias, as pastas 7µm_10,0% e 20µm_10,0% apresentaram resistências menores estatisticamente que a pasta de referência. As pastas com CBCA_1µm apresentaram resistência à compressão axial maior que a pasta de referência até aos 56 dias de idade.

A redução da CBCA de 20µm para 7µm não proporcionou mudanças no comportamento mecânico das pastas. Entretanto, a CBCA_1µm causou incrementos

significativos na resistência à compressão axial das pastas até 181 dias de cura, onde valor observado não apresentou diferença estatística com o obtido na referência.

5.3.3 Análise dos produtos de hidratação por termogravimétrica

A análise termogravimétrica das pastas com CBCA_7 μ m foi realizada nas idades de 24 horas, 3 dias e 28 dias. As curvas DTG da pasta de referência, 7 μ m_5,0%, 7 μ m_7,5% e 7 μ m_10,0% são mostradas nas Figuras 5.26a (1 dia), -b (3 dias) e -c (28 dias).

Com 24 horas de cura (Figura 5.26a), observou-se que a variação dos teores de CBCA_7 μ m causou poucas mudanças nas intensidades e posicionamento dos picos endotérmicos. O primeiro pico apresentou intensidade máxima, em aproximadamente 84 °C, que foi atribuída à perda de água combinada ao AFt e C-S-H (GABROVŠEK *et al.*, 2006 e DILNESA *et al.*, 2014). Em torno de 430 °C ocorreu a decomposição do CH e, por volta de 660 °C observou-se a descarbonatação do CaCO₃, formado devido à inevitável carbonatação das amostras.

Na Figura 5.26b estão as curvas DTG das pastas com 3 dias de idade. Observou-se que as pastas com CBCA_7 μ m apresentaram perda de massa em temperaturas semelhantes às observadas na pasta de referência. Até 250 °C ocorreu a desidroxilação do C-S-H e AFm. Por volta de 448 °C foi registrada a desidroxilação do CH e acima de 500 °C, a descarbonatação do CaCO₃, que ocorreu em 3 picos, a saber, 620 °C, 698 °C e 864 °C. O último pico diz respeito à decomposição do CaCO₃ que se formou durante o contato das pastas com o álcool isopropanol (por 7 dias) usado para interromper a hidratação das amostras. ZHANG e SCHERER (2011) afirmaram que, como ocorre em amostras de cimento em contato com acetona, solventes como o etanol e o álcool isopropílico podem reagir com o CH, e formar uma película sobre o cristal. Essa película pode reagir com o próprio CH e formar CaCO₃.

Na Figura 5.26c estão as curvas com 28 dias de idade. Aos 28 dias observou-se um alargamento dos picos endotérmicos antes de 250 °C, o que indica a maior quantidade de C-S-H, AFm e C₂ASH₈ (BOHÁČ *et al.*, 2014). O pico em torno de 360 °C diz respeito à desidroxilação do óxido de magnésio ou brucita - Mg(OH)₂. A brucita é formada com a hidratação do óxido de magnésio (MgO) presente no cimento, como

também observado nos estudos de LCPC (2002) e GONÇALVES (2008), o teor de MgO no cimento utilizado foi de 2,0%, como pode ser observado na composição química apresentada na Tabela 3.2. A desidroxilação do CH ocorreu em 450 °C e após 500 °C, foram observadas as perdas de massa em virtude da descarbonatação do CaCO_3 .

De maneira geral, os picos observados nas curvas DTG das pastas com CBCA_7 μm e pasta de referência nas idades de 1, 3 e 28 dias estão de acordo com a literatura (GABROVŠEK *et al.*, 2006; DILNESA *et al.*, 2014; GONÇALVES, 2008, ZHANG e SCHERER, 2011; TAYLOR, 1997; BOHÁČ *et al.*, 2014).

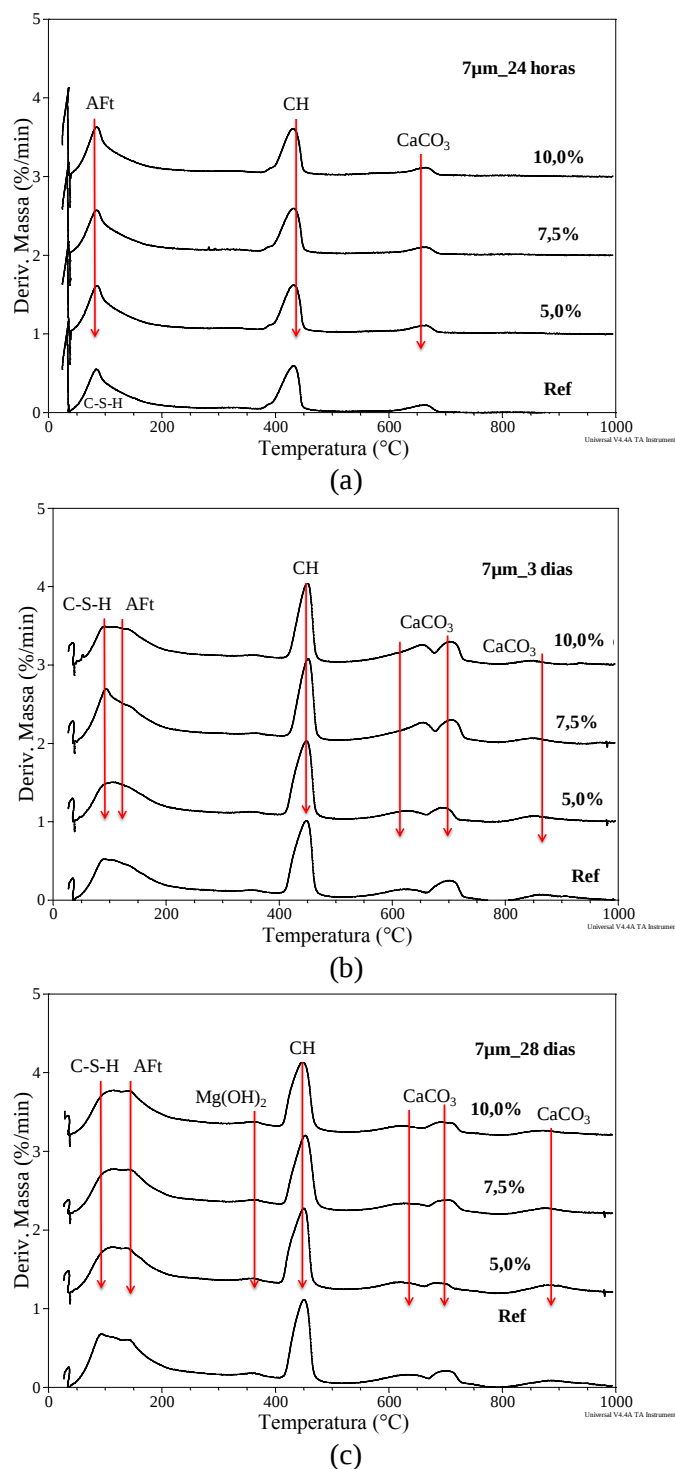


Figura 5.26 - Curvas DTG das pastas com pastas 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0% nas idades de 1 dia (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).

Na Tabela 5.13, estão os valores de CH e água combinada, obtidos por intermédio das curvas TG das pastas 7µm_5,0%, 7µm_7,5% e 7µm_10,0% nas idades de 1, 3 e 28 dias. Na Figura 5.27a, pode-se observar a variação da água combinada em função do tempo de hidratação e do teor de CBCA nas pastas. Os resultados mostraram

que com 1 e 3 dias de hidratação, as pastas com CBCA_7 μ m não apresentaram grandes incrementos na quantidade de água combinada em função da variação do teor de cinzas na pasta. Com 28 dias de idade, as pastas mostraram uma leve redução na quantidade de água combinada devido à menor quantidade de produtos hidratados.

As quantidades de CH nas pastas, indicadas na Figura 5.27b, mostraram que a 7 μ m_10,0% apresentou menor quantidade de CH em relação à referência, aos 3 e 28 dias de idade. Este comportamento pode ser atribuído à menor quantidade de hidratos formados durante a hidratação das pastas devido à substituição do cimento por CBCA. Entretanto, vale ressaltar que devido à substituição do cimento por CBCA, a quantidade de CH nas pastas poderia ter reduzido na mesma proporção do teor de substituição, caso as cinzas não modificasse os produtos de hidratação nas pastas. Todavia, foi observado que em algumas pastas essa redução não ocorreu, ou se ocorreu foi em percentuais menores que o teor de substituição do cimento por CBCA, o que indicou que nas pastas com cinza, a CBCA_7 μ m contribuiu com a produção de CH.

Tabela 5.13 - Valores de água combinada e CH nas pastas com CBCA_7 μ m.

Pasta	Idade	Água Combinada (%)	CH (%)
Ref	1 dia	6,6	13,0
	3 dias	8,7	18,0
	28 dias	12,6	20,6
7 μ m_5,0%	1 dia	6,9	13,8
	3 dias	8,4	18,0
	28 dias	11,3	20,8
7 μ m_7,5%	1 dia	6,7	14,0
	3 dias	9,7	16,8
	28 dias	11,4	19,7
7 μ m_10,0%	1 dia	6,8	12,8
	3 dias	8,6	16,4
	28 dias	11,1	19,0

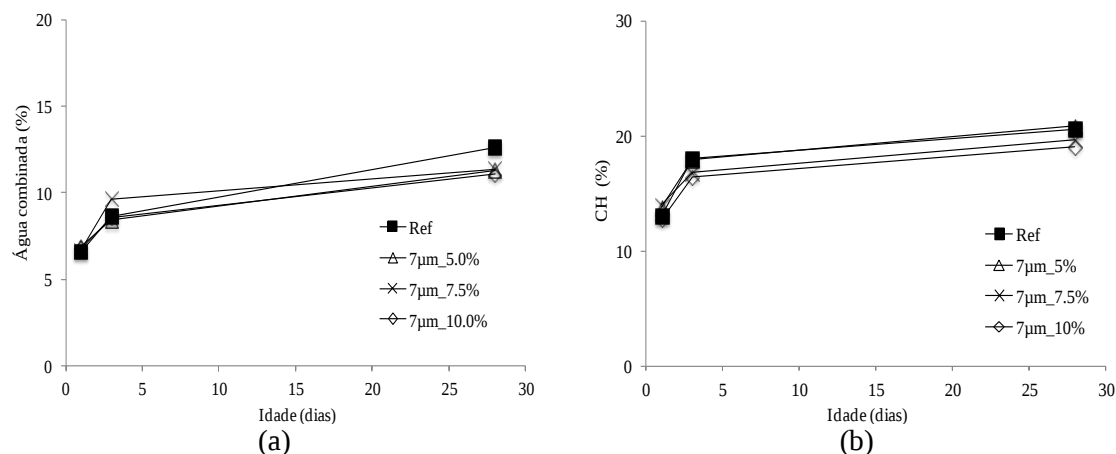


Figura 5.27 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b) nas pastas 7μm_5,0%, 7μm_7,5% e 7μm_10,0% com 1 dia, 3 dias e 28 dias de cura.

A análise termogravimétrica das pastas com a CBCA_1μm também foi realizada nas idades de 1, 3 e 28 dias. As curvas DTG das pastas 1μm_5,0%, 1μm_7,5% e 1μm_10,0% são mostradas nas Figuras 5.28a (1 dia), -b (3 dias) e -c (28 dias). Os picos endotérmicos ocorreram em temperaturas semelhantes aos observados nas pastas com a CBCA_7μm, principalmente com 24 horas de cura, Figura 5.27-a.

Com 3 dias, Figura 5.28b, observou-se que até 250 °C ocorreu a desidroxilação do C-S-H e AFm, e em 448 °C a desidroxilação do CH. As perdas de massa acima de 500 °C foram atribuídas a descarbonatação dos carbonatos. Aos 28 dias, as pastas com CBCA_1μm apresentaram perdas de massa em temperaturas similares as observadas nas pastas com a CBCA_7μm como é apresentado na Figura 5.28b.

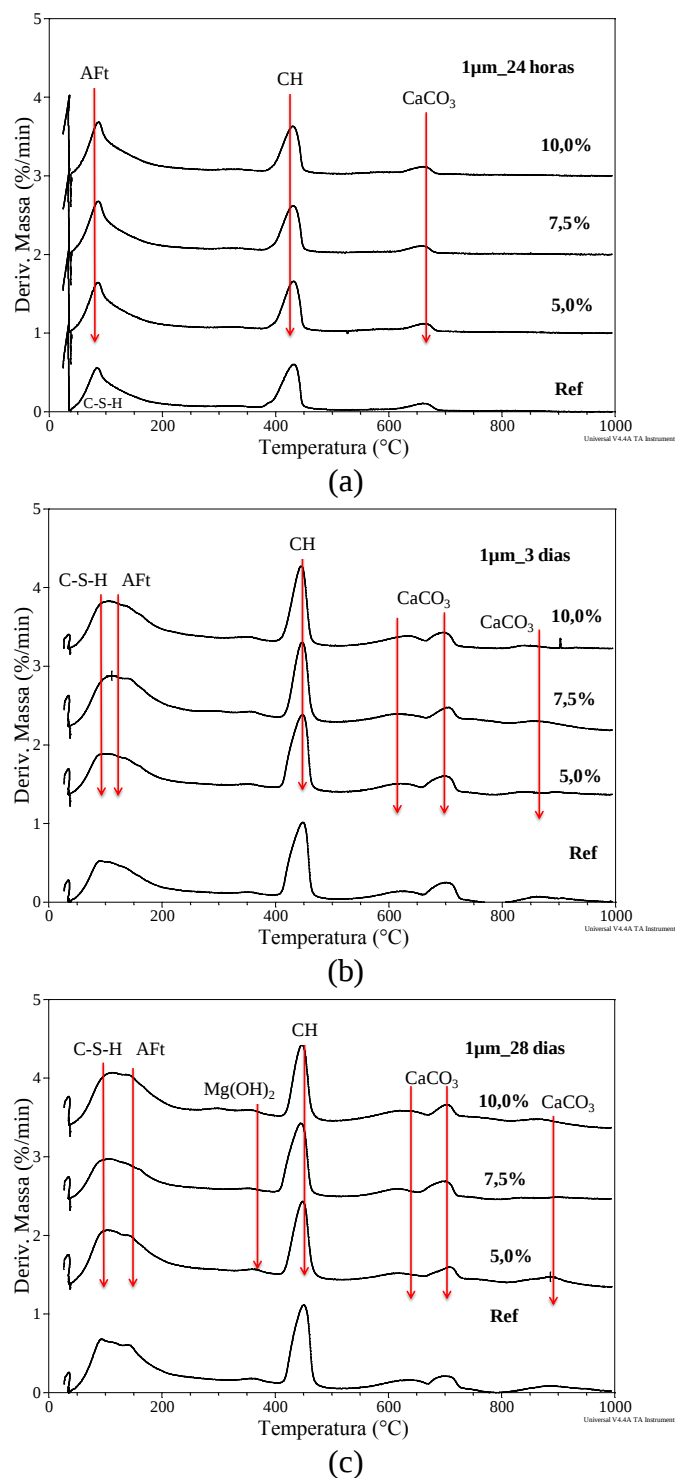


Figura 5.28 - Curvas DTG das pastas com pastas 1µm_5,0%, 1µm_7,5% e 1µm_10,0% nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).

Na Tabela 5.14, estão os valores de CH e água combinada, obtidos por intermédio das curvas TG das pastas 1µm_5,0%, 1µm_7,5% e 1µm_10,0% nas idades de 1, 3 e 28 dias. Na Figura 5.29a observou-se que a quantidade de água combinada nas pastas com 1 dia de cura foi ligeiramente maior em relação ao observado na pasta de

referência. E que, aos 3 dias de idade, as pastas possuíam mais água combinada em relação à pasta de referência, o que indica a CBCA_1 μ m causou um efeito de nucleação maior que a CBCA_7 μ m, como foi observado nos ensaios de calorimetria isotérmica.

Com 28 dias de cura, todas as pastas com CBCA_1 μ m voltaram a apresentar quantidades similares de água combinada, que também foram maiores que as observadas na pasta de referência, o que indicou a ocorrência de atividade pozolânica. Este comportamento foi evidente nos ensaios de calorimetria isotérmica e, confirmam os resultados de atividade pozolânica, indicados na Tabela 5.5.

As quantidades de CH nas pastas com CBCA_1 μ m, com 1 e 3 dias de idade, foram similares às observadas nas pastas de referências nas mesmas idades (Figura 5.29b). Com 28 dias de cura observou-se a diminuição da quantidade de CH nas pastas 1 μ m_7,5% e 1 μ m_10,0%, o que indicou que nesses teores a CBCA_1 μ m apresentou, de fato, pozolanicidade. Dessa forma, com o aumento mais expressivo da quantidade de hidratos aos 3 dias de idade em comparação a quantidade de CH nas pastas, pode-se inferir que o efeito de nucleação causado pela a CBCA_1 μ m acelerou mais a formação de aluminatos que dos silicatos hidratados.

Tabela 5.14 - Valores de água combinada e CH nas pastas com CBCA_1 μ m.

Pasta	Idade	Água Combinada (%)	CH (%)
Ref	1 dia	6,6	13,0
	3 dias	8,7	18,0
	28 dias	12,6	20,6
1 μ m_5,0%	1 dia	7,5	11,5
	3 dias	9,5	17,4
	28 dias	14,0	19,8
1 μ m_7,5%	1 dia	7,4	12,6
	3 dias	11,3	18,3
	28 dias	13,9	17,7
1 μ m_10,0%	1 dia	7,6	12,6
	3 dias	11,1	17,5
	28 dias	14,2	17,8

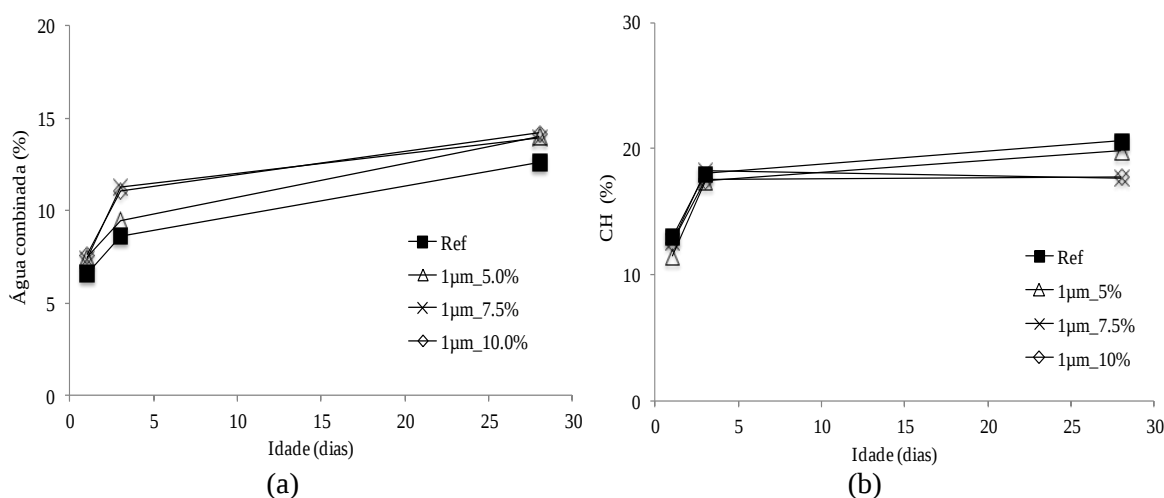


Figura 5.29 - Quantidade de água combinada (a) e CH nas pastas 1µm_5,0%, 1µm_7,5% e 1µm_10,0% com 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c) de cura.

Na Figura 5.30a-b estão os valores de água combinada e CH nas pastas 7µm_5,0% e 1µm_5,0%. Os resultados indicaram que na 7µm_5,0% havia uma menor quantidade de água quimicamente ligada e mais CH que os valores observados na 1µm_5,0%, em todas as idades avaliadas.

Com o aumento do teor de cinza (Figura 5.30c-d), observou-se na pasta 7µm_7,5%, aos 3 dias de idade, um aumento da água combinada, e, aos 28 dias de cura, uma redução, em relação à pasta de referência. A redução do tamanho da cinza, pasta 1µm_7,5%, causou novamente o aumento da quantidade de água combinada e, a diminuição o CH aos 28 dias. Assim, com o teor de 7,5% de cinza ocorreu o aumento dos produtos formados aos 3 dias devido o maior efeito de nucleação para as duas pastas e, o consumo de CH aos 28 dias para a pasta 1µm_7,5%.

Com o teor máximo de cinza utilizado (Figura 5.30e-f), na pasta 7µm_10,0% observou-se, outra vez, uma menor quantidade de água combinada em comparação com a 1µm_10,0% em todas as idades. Nas pastas 1µm_10,0% observou-se novamente, a diminuição da quantidade de CH aos 28 dias de cura.

Dessa foram, nas pastas com os mesmos teores de cinzas, foi possível observar a influência da redução do tamanho da partícula na quantidade dos produtos formados, confirmando o aumento da reatividade da CBCA com a redução do tamanho de partículas. Este comportamento foi também observado por CORDEIRO *et al.* (2009).

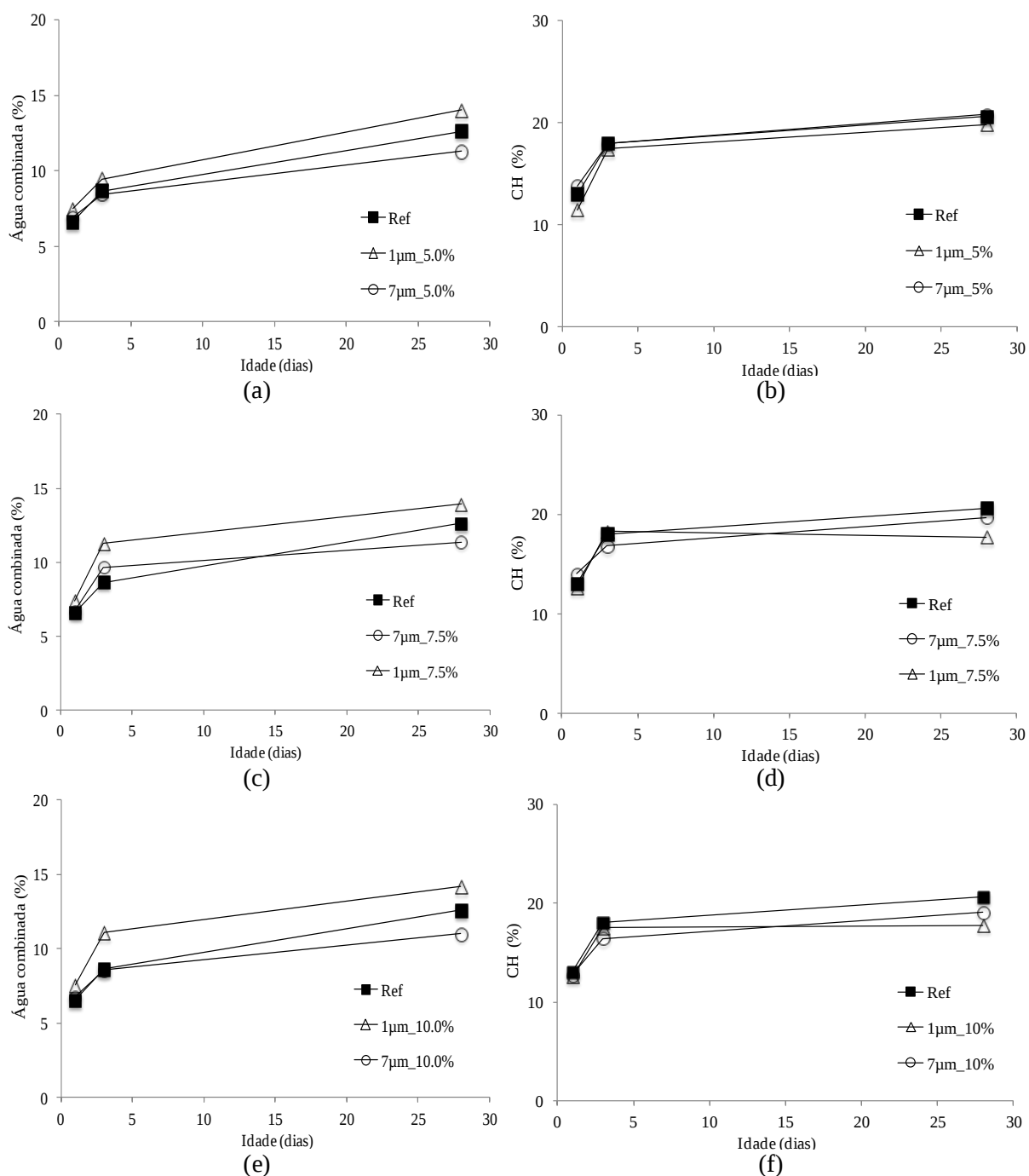


Figura 5.30 - Quantidade de água combinada e CH nas pastas com teores de cinzas de: 5,0% (a-b), 7,5% de cinzas (c-d) e 10,0% (e-f) com 24 horas, 3 dias e 28 dias de cura.

De maneira geral, a quantificação dos produtos de hidratação por análise termogravimétrica mostrou que a substituição do cimento por CBCA_7μm proporcionou um discreto aumento na quantidade de água quimicamente ligada com 1 e 3 dias de hidratação, mas aos 28 dias foi observada uma menor quantidade de hidratos em comparação a pasta de referência, o que indica que nas primeiras idades o efeito de

nucleação pode ter contribuído com a formação dos hidratos. Nas pastas com CBCA_1 μ m foi observado a maior quantidade de água quimicamente ligada em comparação às demais amostras, em todas as idades, o que reforçou os resultados obtidos com os ensaios de resistência à compressão e calorimetria isotérmica. Os resultados indicaram também que a CBCA_7 μ m aumentou a quantidade de CH nas pastas analisadas e, a CBCA_1 μ m apresentou uma redução de CH aos 28 dias, essa redução foi atribuída à atividade pozolânica da CBCA_1 μ m. Assim, a cominuição da CBCA de 7 μ m para 1 μ m proporcionou o aumento da quantidade de água quimicamente ligada e a menor quantidade de CH.

5.3.4 Estrutura molecular dos silicatos por RMN MAS ^{29}Si

Os espectros de RMN MAS ^{29}Si do cimento Portland e da CBCA_7 μ m são apresentados na Figura 5.31. O espectro obtido para o cimento apresentou dois picos intensos em -71,41 ppm, e -72,87 ppm, referentes às unidades isoladas Q_0 das fases β - C_2S e C_3S do cimento anidro, respectivamente.

A CBCA apresentou picos referentes ao agrupamento Q_4 , que indicou a presença de sílica amorfa em ~ -110 ppm, o que também foi observado na amostra ultrafina de CBCA estudada por CORDEIRO *et al.* (2009). O deslocamento químico em ~ -107 ppm indicou a presença de quartzo, como observado por PINTO *et al.* (2008) em amostra de solo. O pico entre -90 ppm e -106 ppm foi atribuído às unidades Q_3 do silício em cadeias ramificadas, como também identificado por GUARINO *et al.* (2009) em amostras de esmectita e, por CHANG *et al.*, (2007) e KURUMISAWA *et al.* (2013) em pastas de cimento.

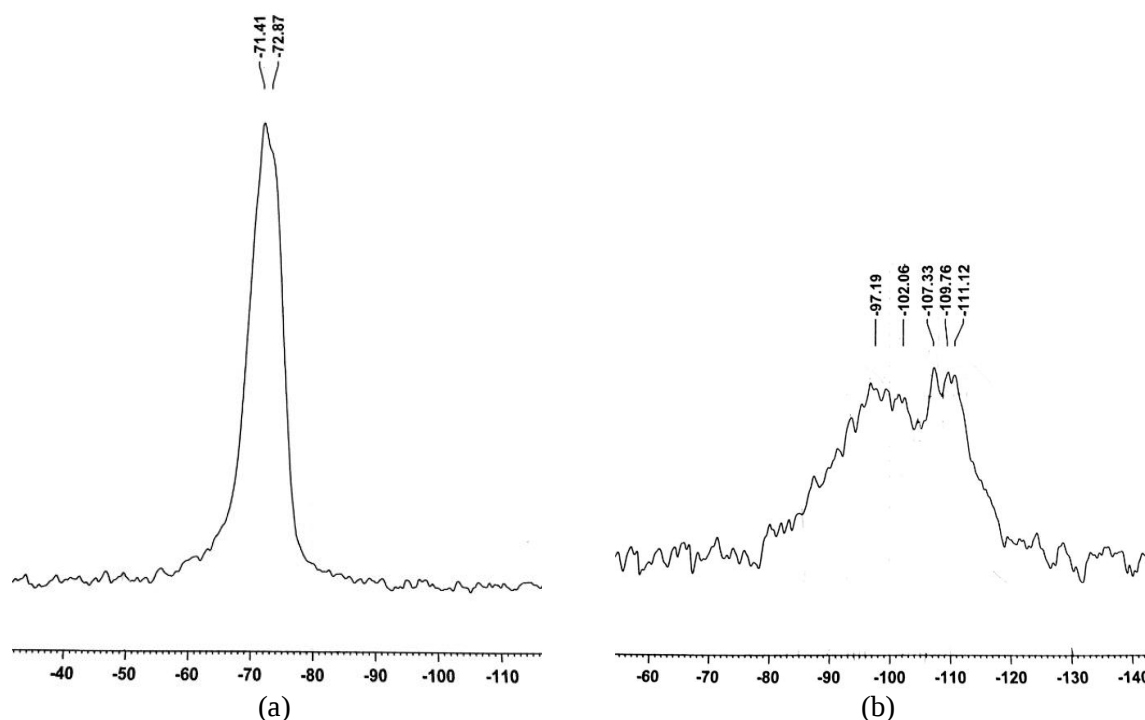


Figura 5.31 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si do cimento Portland (a) e CBCA_7 μm (b).

Na Figura 5.32 são apresentados os espectros de RMN MAS ^{29}Si obtidos para as pastas de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 3 dias de cura. O espectro de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência, com 3 dias de idade, apresentou dois picos intensos. O primeiro em -71,28 ppm, com um pequeno ombro em -73 ppm, referentes às fases anidras do cimento, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e C_3S , respectivamente. Os outros picos são das ligações do silício na estrutura do C-S-H, o pico em -79,14 ppm foi atribuído à espécie Q_1 , o pico em -81,40 ppm a espécie $Q_2(1\text{Al})$ e, em -85,00 ppm e -86,46 ppm as espécies Q_2^b e Q_2^p , respectivamente. Os espectros de RMN MAS ^{29}Si estão de acordo com os observados na literatura (MASSAZA, 1998; BENSTED e BARNES, 2008).

O espectro obtido para a pasta 7 μm _10,0% (Figura 32b), aos 3 dias de idade, mostrou a presença de unidades Q_2 com picos em -81,13 ppm ($Q_2(1\text{Al})$), -84,60 ppm (Q_2^b), -87,26 ppm (Q_2^p) o que indicou a maior quantidade de unidades estruturais no meio da cadeia do C-S-H em comparação ao espectro da pasta de referência.

No espectro da pasta 1 μm _10,0%, com 3 dias de idade (Figura 32c), o pico referente às unidades Q_0 (-71,28 ppm, $\beta\text{-C}_2\text{S}$ e -73,00 ppm, C_3S) apresentou menor intensidade que o pico Q_0 observado na pasta 7 μm _10,0%. A área do pico Q_0 na 7 μm _10,0% foi de 44%, e na pasta 1 μm _10,0%, de 44% isso indicou que a CBCA_1 μm acelerou a hidratação do cimento. A pasta 1 μm _10,0% também apresentou

um pico de maior intensidade em -78,87 ppm, referente às unidades Q_1 e picos mais individualizados em -81,13 ppm ($Q_2(1Al)$), -84,60 ppm (Q_2^b), -87,26 ppm (Q_2^p). Essas ligações estruturais do C-S-H também foram identificadas nos estudos realizados por ANDERSEN *et al.* (2004), GAITERO *et al.* (2008); GALVÃO (2010); BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.* (2015) em materiais cimentícios hidratados.

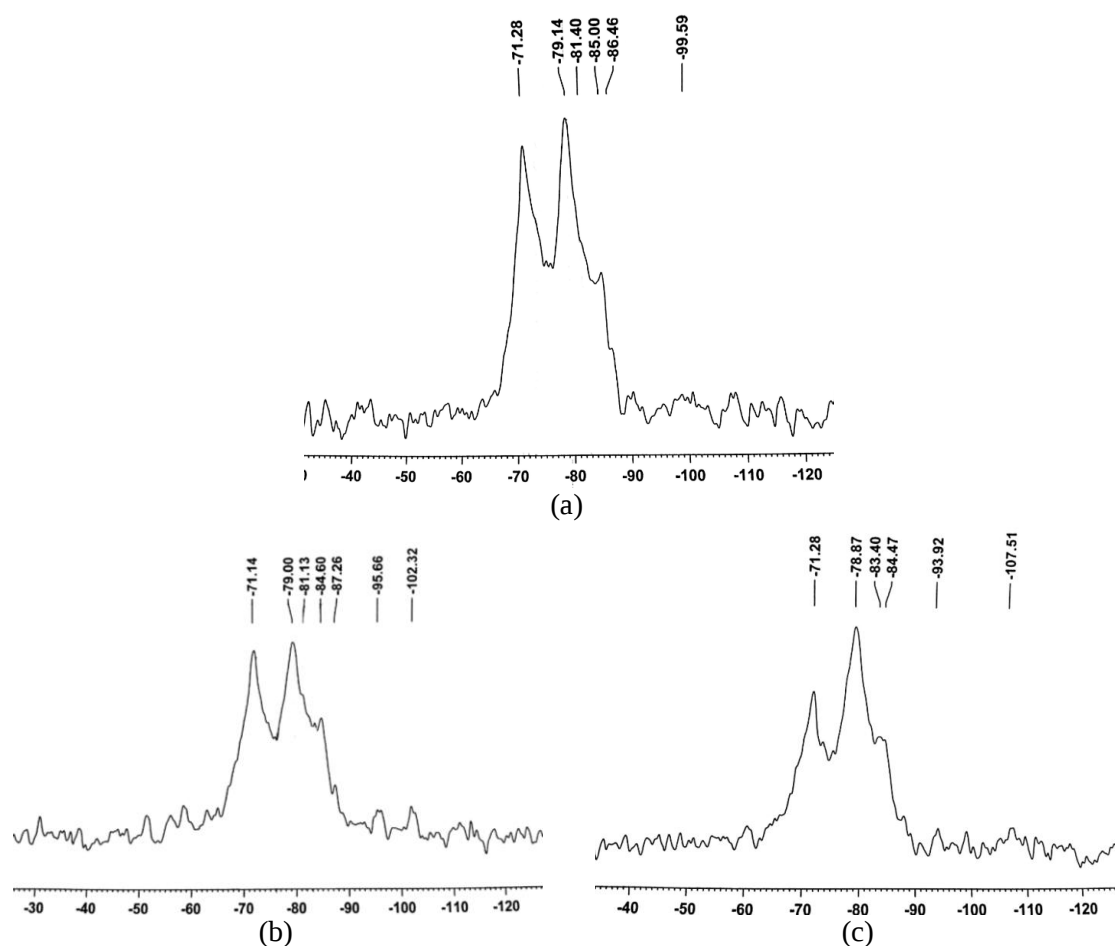


Figura 5.32 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), 7µm_10,0% (b) e 1µm_10,0% (c) com 3 dias de cura.

As áreas sob os picos nos espectros, o grau de polimerização do C-S-H e o comprimento da cadeia do C-S-H são apresentados na Figura 5.33. Os resultados mostraram que, com 3 dias de idade, a pasta de referência estava com 46,26% dos silicatos presentes na fase anidra do cimento (unidades Q_0), ou seja, não hidratados. Nas pastas 7µm_10,0% e 1µm_10,0%, esse valor foi de 43,91% e 38,30%, respectivamente. Isso pode justificar o melhor desempenho mecânico da pasta 1µm_10,0%, em relação à pasta de referência a 7µm_10,0% aos 3 dias de idade, como pode ser observado na Figura 5.25.

Na 1 μ m_10,0% foi observada a maior quantidade de unidades Q_1 em comparação à pasta 7 μ m_10,0% e referência. Isso indicou que o SP utilizado na 1 μ m_10,0% não causou mudanças nas ligações estruturais do C-S-H, como observado no estudo de RONCERO *et al.*, (2002) com amostras moldadas com superplastificantes a base de naftaleno (SN), melamina (SM), naftaleno e melamina (SMN) e policarboxilato (SC), onde a incorporação do superplastificante ocasionou a formação de uma menor quantidade de dímeros (isto é, Q^1) em idades maiores que 2 dias de cura.

A menor quantidade de ligações estruturais Q^0 na 1 μ m_10,0% em relação à 7 μ m_10,0% pode ser justificado pelo efeito de nucleação da CBCA_1 μ m que foi maior que o observado na CBCA_7 μ m, como observado nas curvas de calorimetria isotérmica, na Figura 5.20 e-f.

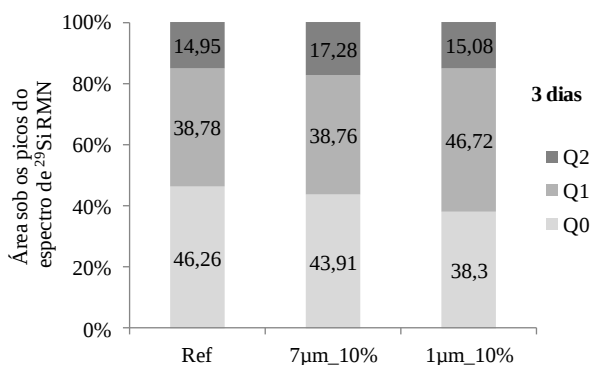


Figura 5.33 - Valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectro de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 dias.

Na Figura 5.34 são apresentados os espectros obtidos para as pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 28 dias de cura. O espectro da pasta de referência apresentou unidades Q_0 , referentes às fases anidras do cimento, β -C₂S (-71,28 ppm) e C₃S (-72,87 ppm) e, em -81,93 ppm a espécie $Q_2(1\text{Al})$. Comparando os espectros da pasta de referência de 3 e 28 dias foi possível observar a menor quantidade de unidades Q_0 na pasta com 28 dias de idade e, que nessa idade, a diferença de intensidade entre os picos Q_0 e Q_1 (-78,87 ppm) aumentou devido à maior formação de unidades Q_1 na pasta com 28 dias.

Comparando os espectros da pasta de referência e 7 μ m_10,0%, com 28 dias de idade, foi possível observar que o pico referente às unidades Q_1 (-78,94 ppm) na pasta 7 μ m_10,0% foi maior que o observado na amostra de referência. O pico Q_2 (-84,22 ppm) e Q^2_p (-85,15 ppm) na pasta com cinza também foi maior que o observado na pasta

de referência, e isso indicou uma maior quantidade de unidades Q_2 no C-S-H da pasta com a CBCA_7 μ m.

O espectro da pasta 1 μ m_10,0%, com 28 dias de idade, quando comparado com o espectro obtido para a pasta 7 μ m_10,0%, na mesma idade, mostrou que na pasta 1 μ m_10,0% ocorreu um aumento do pico Q_2 (-84,62 ppm), o que indica que o C-S-H formado na amostra tem mais unidades dentro da cadeia.

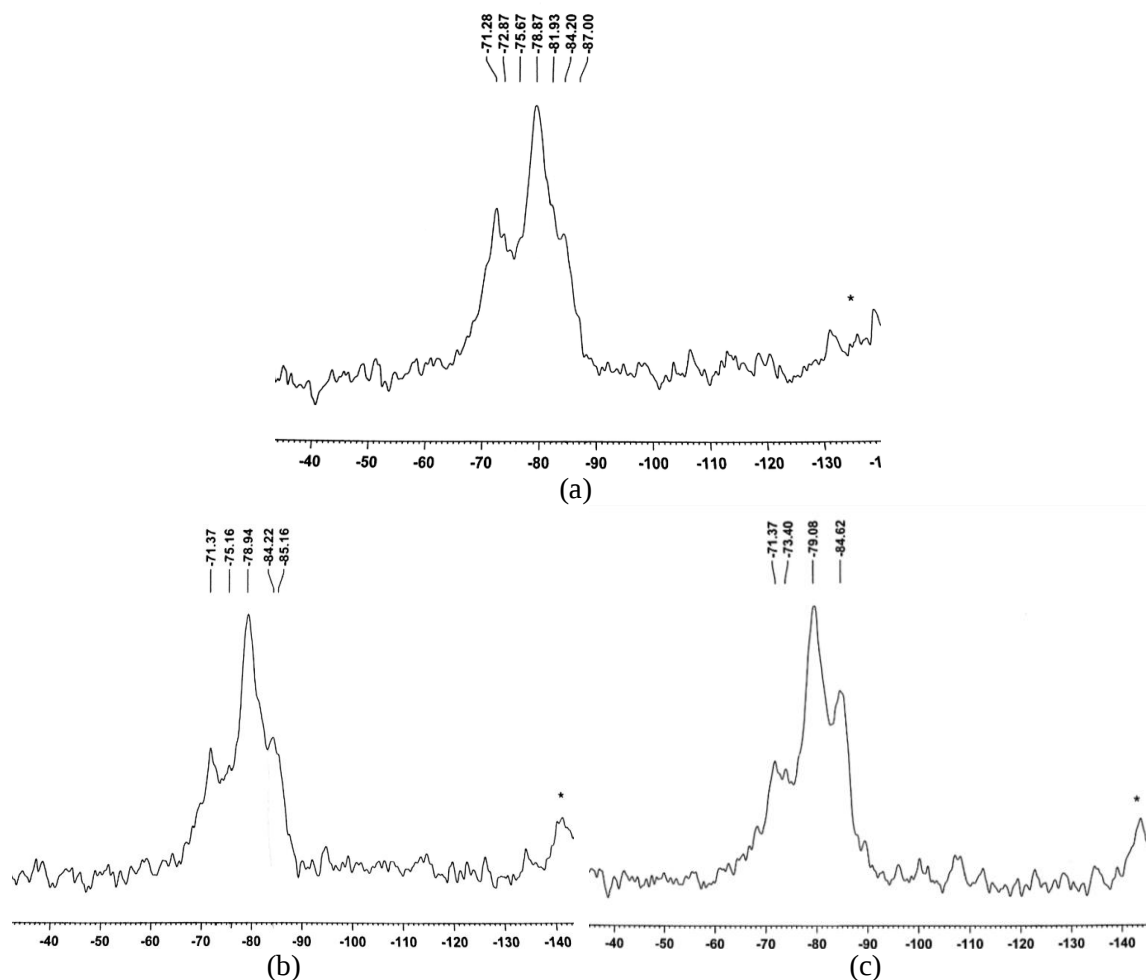


Figura 5.34 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), 7 μ m_10,0% (b) e 1 μ m_10,0% (c) com 28 dias de cura (*bandas rotacionais).

A Figura 5.35, mostra os valores relativos das áreas dos picos nas pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 28 dias. Os resultados indicaram que a CBCA_7 μ m acelerou a hidratação dos silicatos, pois reduziu a área referente ao pico Q_0 , que na pasta de referência foi de 37,38% e na pasta 7 μ m_10,0% passou a ser 30,17%. Aos 3 dias de idade, essa diferença de área entre as amostras foi de apenas 2% no pico Q_0 . Essa maior quantidade de silicatos hidratados aos 28 dias, em comparação

ao observado aos 3 dias de cura, pode ser justificado pelos resultados de análise termogravimétrica que mostraram que a 7 μ m_10,0% apresentou uma quantidade maior de CH aos 28 dias que o observado aos 3 dias de cura.

Na 1 μ m_10,0%, o C-S-H foi formado com uma quantidade maior de estruturas Q₂, o que indicou a presença de cadeias com estruturas moleculares mais longas. Essa aceleração de hidratação está de acordo com o aumento da resistência à compressão axial (Figura 5.24). PARRY-JONES *et al.* (1989), durante a análise de pastas de cimento curadas entre 21 °C e 55 °C, também observaram que a área do pico Q₂ aumentou com o aumento do tempo de cura das amostras.

Novamente, foi observado um maior percentual de silicato hidratado na 1 μ m_10,0% em relação à 7 μ m_10,0%, o que indicou que a cominuição da cinza tornou a CBCA mais reativa e, em comparação a pasta de referência, causou o aumento de quase 10% na quantidade de silicato hidratado.

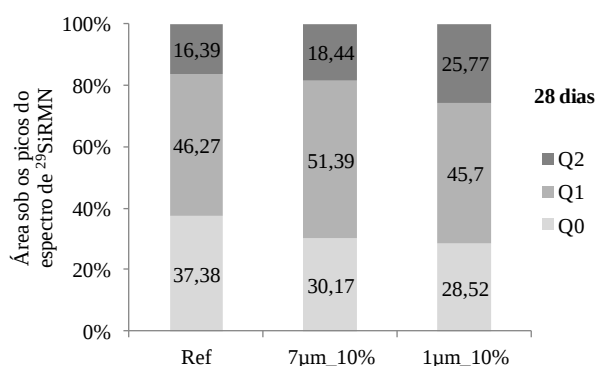


Figura 5.35 - Valores das áreas sob os picos Q₀, Q₁ e Q₂ nos espectro de RMN MAS ²⁹Si pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 28 dias.

A variação do comprimento da cadeia dos silicatos em função das idades de cura da pasta de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 e 28 dias de cura é mostrada na Tabela 5.15 e Figura 5.36. Com 3 dias de cura, o comprimento médio das cadeias diminuiu na 1 μ m_10,0% e, com 28 dias, nessa mesma pasta, aumentou com relação ao observado na pasta de referência, os valores obtidos variaram entre 2,6 e 3,1. De acordo com ODLER (2014), o comprimento da cadeia para pastas hidratadas não varia muito com o tempo de hidratação e geralmente varia de 2,5 a 3 unidades de SiO₄ (esse intervalo está identificado na Figura 5.36a com linhas tracejadas).

KUNTHER *et al.* (2015) avaliaram o valor do comprimento da cadeia varia em função da relação Ca/Si em amostras de C-S-H sintetizado. Os resultados mostraram

que em amostras com Ca/Si de 0,83, 1,25 e 1,5, o comprimento da cadeia foi de 13,3, 3,7 e 3,2, respectivamente. Essa mudança de comprimento foi atribuída ao fato de que, com o aumento da relação Ca/Si, a cadeia se quebra formando mais dímeros de silicatos, resultando na redução do comprimento da cadeia. Dessa forma, é possível afirmar que a CBCA_1 μ m_10,0%, aos 28 dias, formou C-S-H com comprimento de cadeia maior que o observado na pasta de referência (os valores foram 3,1 e 2,7, respectivamente). De acordo com KUNTHER *et al.* (2015), FAUCON *et al.* (1999) e GALVÃO (2010) o aumento do comprimento da cadeia do C-S-H indica que ocorreu uma redução da relação Ca/Si. De acordo com PEISSER (2009) o aumento do comprimento da cadeia indica que ocorreu um aumento do módulo de elasticidade do C-S-H, o que pode justificar o melhor desempenho mecânico da pasta em comparação a referência, aos 28 dias de idade (Figura 5.23).

A variação do grau de polimerização e de hidratação dos silicatos em função das idades de cura da pasta de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 e 28 dias de cura são apresentados na Tabela 5.15 e Figura 5.36bc. Os resultados indicaram que o grau de polimerização e de hidratação dos silicatos aumentou com o tempo de cura e com a redução do tamanho da partícula de CBCA. O grau de polimerização dos silicatos na 7 μ m_10,0%, aos 28 dias, foi de 2,31, valor muito próximo do obtido por CORDEIRO (2006) foi de 2,30, em pasta de cimento com 20% de cinza da casca de arroz. A diferença entre os valores de grau de polimerização e hidratação dos silicatos, da 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0%, foi maior na idade 3 dias de cura em comparação com os valores com 28 dias.

Tabela 5.15 - Graus de polimerização, graus de hidratação e comprimento de cadeia do C-S-H nas pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 3 e 28 dias.

Idade	Pasta	Grau de polimerização (Gp)	Grau de hidratação (H)	Comprimento da cadeia (L)
3 dias	Ref	1,16	0,54	2,77
	7 μ m_10,0%	1,28	0,56	2,89
	1 μ m_10,0%	1,61	0,62	2,65
28 dias	Ref	1,68	0,63	2,71
	7 μ m_10,0%	2,31	0,70	2,72
	1 μ m_10,0%	2,51	0,71	3,13

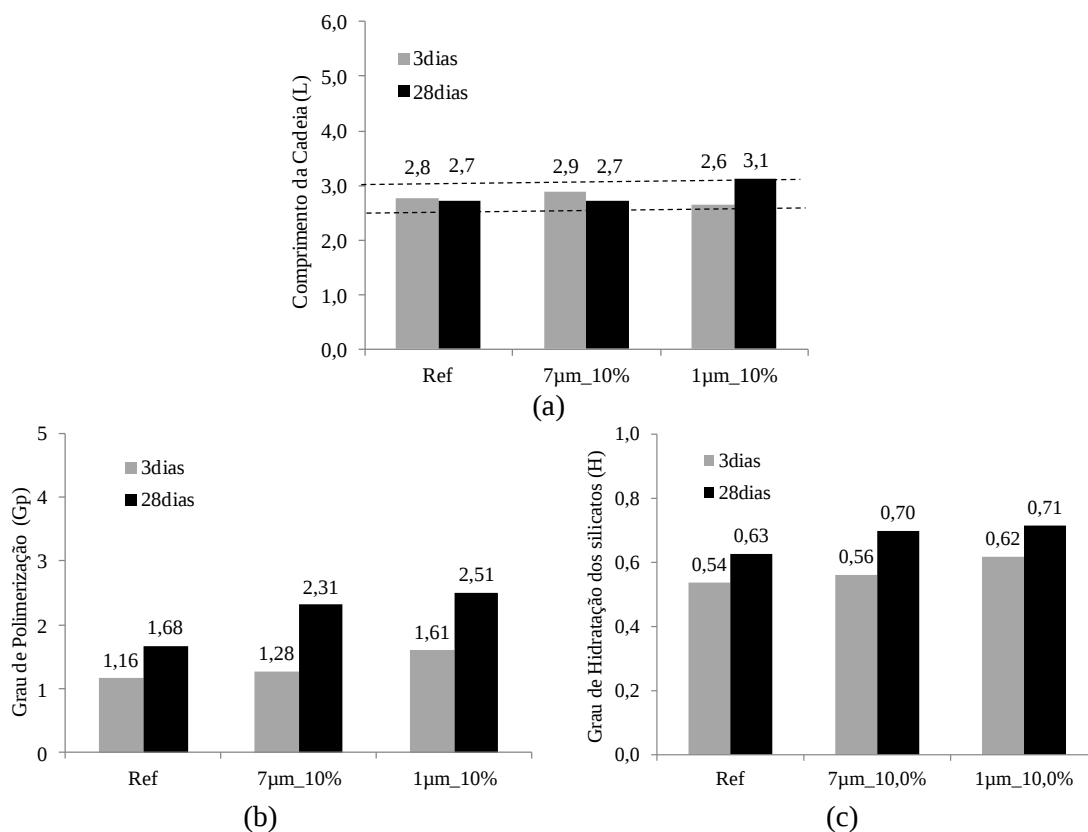


Figura 5.36 - Comprimento da cadeia (a), grau de polimerização (b) e grau de hidratação (c) do C-S-H nas pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 3 e 28 dias.

Dessa forma, a partir dos espectros de RMN MAS ^{29}Si das pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% observou-se que a CBCA modificou a hidratação dos silicatos com 3 dias de cura e formou mais unidades estruturais Q_1 . Aos 28 dias, ocorreu também o aumento da formação de unidades estruturais Q_2 , em comparação com a pasta de referência (de forma mais acentuadas nas pastas 1µm_10,0%).

Os graus de polimerização, graus de hidratação e comprimentos médios de cadeia do C-S-H nas pastas de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 3 e 28 dias aumentaram com o tempo de cura e com a diminuição do tamanho da partícula de CBCA. O comprimento médio da cadeia dos silicatos sofreu modificações mais significativas aos 28 dias de cura, com valor máximo registrado na pasta 1µm_10,0% com 28 dias de cura. O grau de polimerização dos silicatos sofreu aumentos mais expressivos nas 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 28 dias de cura, em comparação ao registrado na referência. Por fim, o grau de hidratação dos silicatos, que foi similar nas 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 28 dias de cura, apesar do grau de polimerização e comprimentos médios das cadeias serem distintos.

5.3.5 Estrutura molecular dos aluminatos por RMN MAS ^{27}Al

Os espectros de RMN MAS ^{27}Al do cimento e CBCA são apresentados na Figura 5.37. Para a amostra de cimento, o resultado mostrou que há presença de estruturas coordenadas entre os deslocamentos químicos de -20 ppm e 80 ppm. O pico de base alargada de -20 ppm a 20 ppm com máximo em 10,00 ppm indica a presença do Al de coordenação octaédrica, Al_{vi} , referente aos aluminatos nos produtos de hidratação do cimento, o que mostra uma pequena pré-hidratação do cimento, também observada na análise termogravimétrica (Figura 3.9). O deslocamento químico em 33,70 ppm indicou a presença do Al penta coordenado, Al_{v} , em substituição do Ca^{2+} pelo Al^{3+} no espaço interlamelar do C-S-H. O pico entre 62,42 ppm indicou a substituição do Si^{4+} pelo Al^{3+} no tetraedro de ligação do C-S-H. O pico em 81,00 ppm diz respeito ao Al de coordenação tetraédrica, presente no C_3A .

Para a amostra de CBCA, o espectro obtido indicou a presença de Al_{iv} e Al_{vi} . Espectros semelhantes foram feitas por BIGNO (2008) em amostras de cimento CPV e cinza da casca do arroz, onde foram observados picos de bandas rotacionais (picos com asterisco) devido à proximidade dos sítios de Al ao ferro estrutural presente na CBCA. Nos resultados de composição química da CBCA, observou-se que o Al_2O_3 representou 4,3% da amostra (Tabela 5.2), o que justificou os deslocamentos químicos observados. GALVÃO (2010) também obteve espectros com deslocamentos químicos ocasionados por bandas rotacionais.

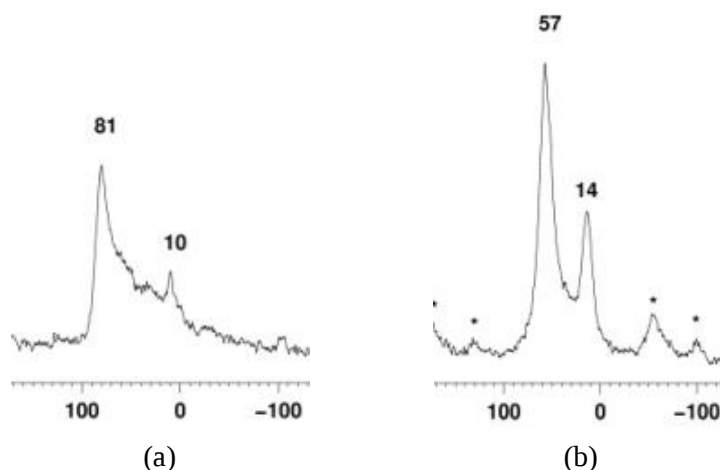


Figura 5.37 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al do cimento (a) e CBCA (b) (*bandas rotacionais).

Os espectros de RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 3 dias de idade, são apresentados na Figura 5.38. Nos espectros de todas as pastas ocorreram picos de bandas rotacionais devido à proximidade dos sítios de Al com o ferro estrutural presente na CBCA e no cimento. No estudo realizado por PORTENEUVE *et al.* (2001) também foram observadas bandas rotacionais do pico central da etringita.

O espectro de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, com 3 dias de idade, mostrou a presença do Al de coordenação octaédrica, Al_{vi} , presente no aluminato hidratado (6 ppm), AFm (10 ppm) e AFt (15 ppm). O espectro entre 30 ppm a 40 ppm indicou que o Al está com coordenação Al_{v} nas intercadas do C-S-H, nas quais o Al^{3+} substitui o Ca^{2+} na estrutura do C-S-H. Os deslocamentos químicos entre 60 ppm e 64 ppm dizem respeito ao Al^{3+} substituindo o Si^{4+} no C-S-H, entre 73,8 ppm e 75,32 ppm, ao Al^{3+} substituindo o Si^{4+} no tetraedro de ligação do C-S-H. Deslocamentos químicos similares foram observados nas pastas estudadas por FAUCON *et al.* (1999). O espectro de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência, com 3 dias de idade, também mostrou o deslocamento químico em -81,40 ppm, referente à espécie $\text{Q}_2(1\text{Al})$, que indica a presença de Al na estrutura química do C-S-H, Figura 5.32.

No resultado obtido para a 7 μm _10,0%, com 3 dias, foi observada a presença de aluminato hidratado (6 ppm), AFt (14 ppm), onde o Al tem coordenação octaédrica, Al_{vi} . O pico com intensidade máxima em 63 ppm foi atribuído ao Al no C-S-H (C-A-S-H), no qual o Al^{3+} substitui o Si^{4+} , nessa parte do espectro o Al tem coordenação tetraédrica, Al_{iv} . De acordo com SUN *et al.* (2006), aluminatos com essa estrutura pode ser observado também nas estruturas Q_2 e Q_3 em espectros de RMN MAS ^{29}Si .

Na pasta 1 μm _10,0%, com 3 dias, ocorreram três deslocamentos químicos com coordenação octaédrica (Al_{vi}), que indicaram a presença de aluminato hidratado (6 ppm), AFm (11 ppm) e AFt (14 ppm). O aumento do pico do AFm (11 ppm) na 1 μm _10,0%, em relação ao observado na referência, está de acordo com a curva de calorimetria isotérmica da 1 μm _10,0%, que nas primeiras horas de hidratação mostrou o aparecimento do pico de liberação de calor referente à transformação da AFt em AFm (Figura 5.19). O Al_{v} observado no pico em 33 ppm indicou que o Al^{3+} substitui o Ca^{2+} nas intercadas do C-S-H. O Al_{iv} , nos picos em 59 ppm e 67 ppm indicou que o Al substituiu o Si^{4+} no C-S-H e, no tetraedro de ligação do C-S-H, respectivamente.

Na Figura 5.39 estão indicados os valores das áreas sob os picos referentes às ligações Al_{iv} , Al_{v} e Al_{vi} do Al na pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 3

dias de idade. Os resultados mostraram que na 7 μ m_10,0% as coordenações Al_{iv} e Al_v representavam 48% da área do espectro, maior que o observado na referência e 1 μ m_10,0%. Isso indicou que, a 7 μ m_10,0% possuía mais Al na estrutura molecular do C-S-H e nas intercamadas do C-S-H que as demais pastas.

Na pasta 1 μ m_10,0% foi observada a redução de coordenações Al_{iv} e, a maior quantidade de coordenação Al_{vi}, o que indicou que a reação de hidratação do aluminatos (C₃AH₁₃, C₃AH₆, C₂AH₈, CAH₁₀, AH₃, etringita e monossulfoaluminato - BENSTED e BARNES, 2008) foi mais acelerada na 1 μ m_10,0% que nas pastas 7 μ m_10,0% e de referência, aos 3 dias de cura. Esse resultado justificou o aumento da quantidade de água combinada, determinada pela análise termogravimétrica (Figura 5.30), na 1 μ m_10,0% em relação à referência e 7 μ m_10,0%.

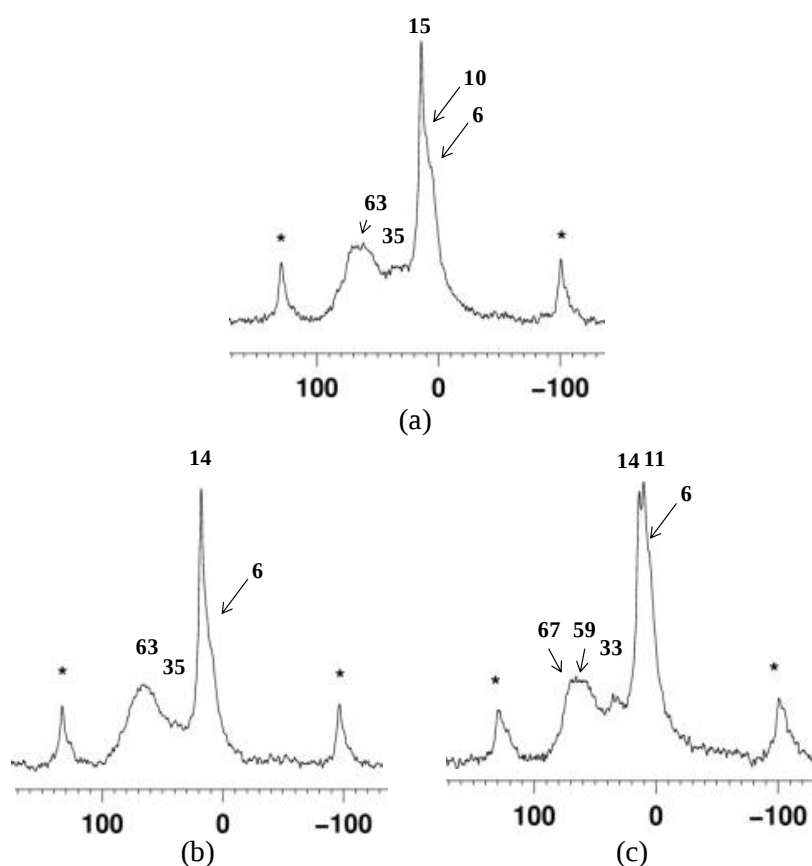


Figura 5.38 - Espectros de RMN MAS ²⁷Al da pasta de referência (a), 7 μ m_10,0% (b) e 1 μ m_10,0% (c) com 3 dias de idade (*bandas rotacionais).

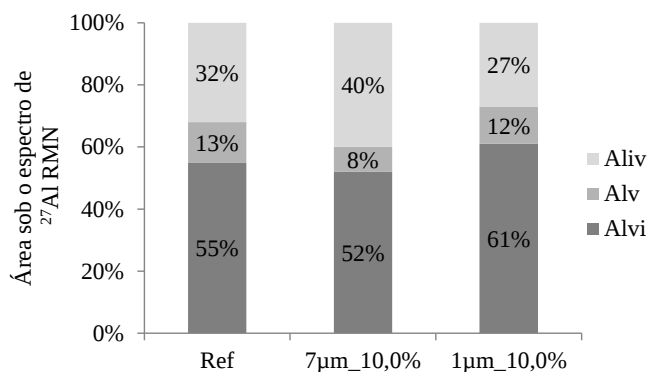


Figura 5.39 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 3 dias de idade.

Os espectros obtidos, aos 28 dias, com a pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% são apresentados na Figura 5.40. O espectro da pasta de referência mostrou picos em 10 ppm e 14 ppm, que indicaram presença do Al_{vi} nas fases AFm e AFt, respectivamente, o que está de acordo com o indicado na literatura (MASSAZA, 1998; MACKENZIE e SMITH, 2002). A coordenação Al_{v} foi detectada em 41 ppm e indicou a presença do Al nas intercaminadas do C-S-H, devido à substituição do Ca^{2+} . E por fim, a coordenação Al_{iv} , com pico máximo em 65 ppm devido à substituição do Si^{4+} no C-S-H ou em cadeias Ca-aluminato nas superfícies das partículas de C-S-H (HANNA *et al.*, 1995; ANDERSEN *et al.*, 2004).

No espectro da 7µm_10,0%, com 28 dias, foi observada a presença de AFm identificado pelo pico em 10 ppm e, AFt com pico máximo em 14 ppm (Al de coordenação octaédrica, Al_{vi}). O pico com intensidade máxima em 64 ppm foi atribuído ao Al no C-S-H, no qual o Al^{3+} substitui o Si^{4+} , onde o Al tem coordenação tetraédrica, Al_{iv} . Com relação à 7µm_10,0%, com 3 dias de cura, foi possível observar também, a maior quantidade de AFm em relação ao AFt.

Na pasta 1µm_10,0%, com 28 dias, também foi detectada a presença de aluminato hidratado em 6 ppm e, AFm em 10 ppm, devido ao Al de coordenação octaédrica. O Al com coordenação pentaédrica observado entre 34 ppm indica que o Al^{3+} está substituindo o Ca^{2+} nas intercaminadas do C-S-H. A coordenação Al_{iv} , com picos 60 ppm e 70 ppm indicam a presença do Al na estrutura do C-S-H, tanto em substituição do Ca^{2+} , quanto do Al^{3+} . Comparando os espectros da 1µm_10,0% e 7µm_10,0%, com 28 dias, foi possível observar que na 1µm_10,0% ocorreu a aceleração da conversão da AFt em AFm, pois o pico referente ao AFm tem maior intensidade na 1µm_10,0% do que o observado na 7µm_10,0%.

Na Figura 5.41 estão indicados os valores das áreas sob os picos referentes às coordenações Al_{iv} , Al_v e Al_{vi} do Al na pasta de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% com 28 dias de idade. Os resultados mostraram que na pasta 1 μm _10,0% ocorreu um aumento das coordenações Al_{iv} e Al_v , o que indica que houve um aumento da incorporação do Al na estrutura do C-S-H, essa incorporação também ocorreu aos 3 dias de idade na 7 μm _10,0%. Esses resultados estão de acordo com a literatura (LOTENBACH *et al.*, 2011; MASSAZZA, 1998).

Assim, a partir dos espectros de RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% observou-se que a CBCA modificou a hidratação dos aluminatos. Com 3 dias de cura, na 7 μm _10,0%, ocorreu o aumento da incorporação do Al na estrutura e intercâmbios do C-S-H em comparação ao observado na referência e 1 μm _10,0%. Na 1 μm _10,0% ocorreu a aceleração da reação da transformação da etringita em monossulfoaluminato e foi observada uma quantidade de aluminato hidratado maior que na referência e 7 μm _10,0%. Aos 28 dias, os valores de coordenações do Al foram similares em todas as pastas.

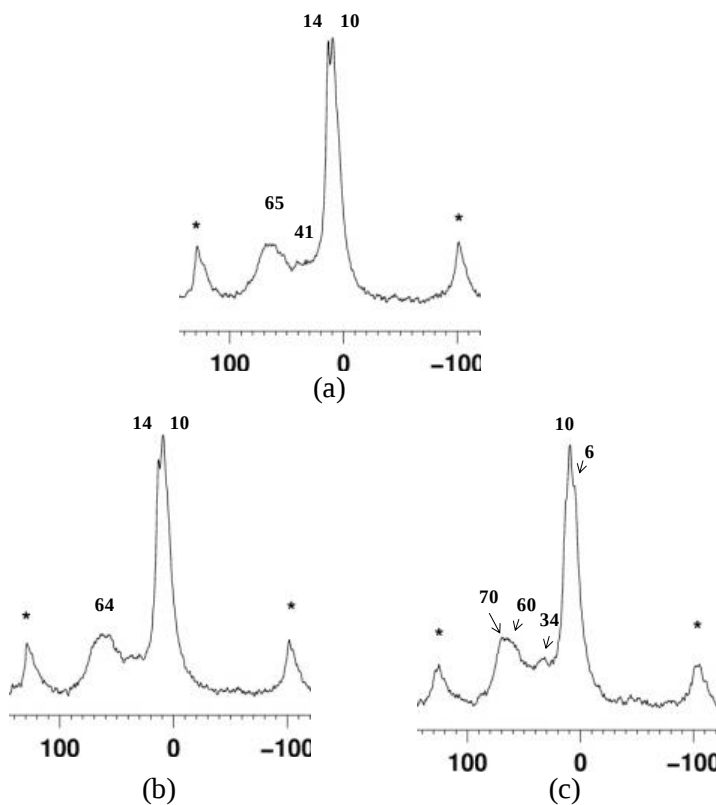


Figura 5.40 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), 7 μm _10,0% (b) e 1 μm _10,0% (c) com 28 dias de idade (*bandas rotacionais).

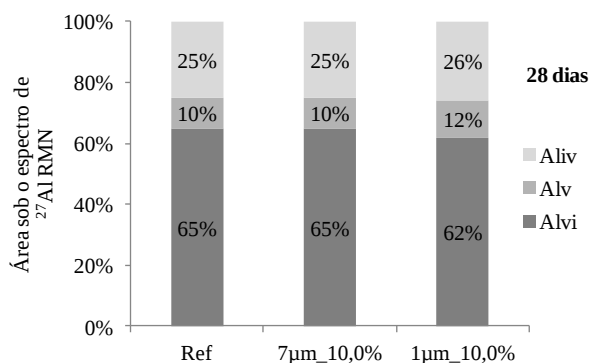


Figura 5.41 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 28 dias de idade.

5.3.6 Estrutura de poros por porosimetria por intrusão de mercúrio

As curvas de distribuição do tamanho de poros na pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0%, com 3 dias de cura, podem ser observadas na Figura 5.42a. Nessa idade, observou-se que a pasta 7µm_10,0% não apresentou refinamento na estrutura de poros, em comparação a pasta de referência. A porosidade na 7µm_10,0% também foi maior em relação ao valor determinado para a referência (35,5% e 32,6%, respectivamente), como mostra a Tabela 5.16. Essa diferença na porosidade total das pastas não modificou de forma significativa o diâmetro limite do poro (*threshold*), como pode ser verificado na Tabela 5.16. Na 7µm_10,0%, aos 3 dias, o diâmetro limite foi de 331,0 nm, valor similar ao observado na pasta de referência, de 332,0 nm.

De acordo com ATAHAN *et al.* (2009) o diâmetro limite pode ser relacionado com o grau de hidratação da amostra. Dessa forma, pode-se afirmar que a CBCA_7µm não causou grandes modificações na hidratação da pasta de cimento. Isso justifica o comportamento mecânico similar ao obtido com a pasta de referência (Figura 5.24), onde as resistências axiais, observadas aos 3 dias para a referência e 7µm_10,0%, não foram significativamente maiores que os registrados para a referência.

A maior porosidade na 7µm_10,0% também não modificou a proporção do tamanho dos capilares. Na Figura 5.42 pode-se observar que, aos 3 dias, a 7µm_10,0% e a referência apresentavam proporções similares de capilares pequenos, médios e grandes. Essa similaridade estendeu-se para o diâmetro crítico das pastas, determinados a partir das curvas de distribuição diferencial (Figura 5.42c). Os valores encontrados

foram de 68 nm e 264 nm para a pasta de referência e, de 68 nm e 210 nm para a 1 μ m_10,0%.

Por outro lado, a pasta 1 μ m_10,0%, aos 3 dias, mostrou uma estrutura de poros mais refinada que a observada na referência, como mostra a Figura 5.42a. Esse refinamento reduziu a porosidade total da pasta em 18% (Tabela 5.16). Esse resultado foi similar ao obtido por CORDEIRO (2006), que analisou a microestrutura de pastas com 20% do cimento Portland substituído por cinzas ultrafinas do bagaço da cana-de-açúcar com D_{80} de 8,48 μ m. A pasta com 90 dias de cura causou refinamento dos poros, com uma redução de 20% do volume total de poros.

Outra redução observada foi com relação ao diâmetro limite do poro (*threshold*), que na referência foi de 332,0 nm e passou a ser de 68,0 nm na 1 μ m_10,0%. Isso indica que nessa pasta o acesso à rede contínua de poros se dá por um poro, ou poros, 80% menor que o determinado para a pasta de referência, o que dificulta o acesso de fluidos a rede conectada de poros. De acordo com LIU e WINSLOW (1995), essa diminuição pode indicar também a diminuição da permeabilidade da amostra. O que faz sentido, uma vez que o *threshold* é o diâmetro mínimo de poros que formam uma rede contínua através da pasta de cimento e marca o início de percolação da rede porosa.

A comparação do diâmetro limite do poro da 1 μ m_10,0% em relação à pasta de referência indicou, de acordo com o estudo de ATAHAN *et al.* (2009), que a 1 μ m_10,0% tem grau de hidratação maior que o observado na pasta de referência e na 7 μ m_10,0%. Isso corrobora os resultados de resistência à compressão axial (Tabela 5.25) e de quantidade de água quimicamente ligada, encontrados para a 1 μ m_10,0%, em comparação com a pasta de referência (Figura 5.29).

O refinamento também mudou a proporção dos poros na 1 μ m_10,0% em comparação com a referência e 7 μ m_10,0%. Na Figura 5.42b, pode-se observar que, ocorreu uma inversão. A proporção de capilares médios na 1 μ m_10,0% foi similar às proporções de capilares grandes presente na 7 μ m_10,0% e referência, porém a proporção de poros pequenos não mudou com a utilização da CBCA_1 μ m.

Outra modificação foi observada na curva de distribuição diferencial da 1 μ m_10,0%, Figura 5.42c. O resultado mostrou que o diâmetro crítico nessa pasta passou a ser de apenas 43 nm, o que representou uma redução significativa, indicativo de uma estrutura mais compacta e fechada, com poros interconectados menores que os observados na pasta de referência e 7 μ m_10,0%.

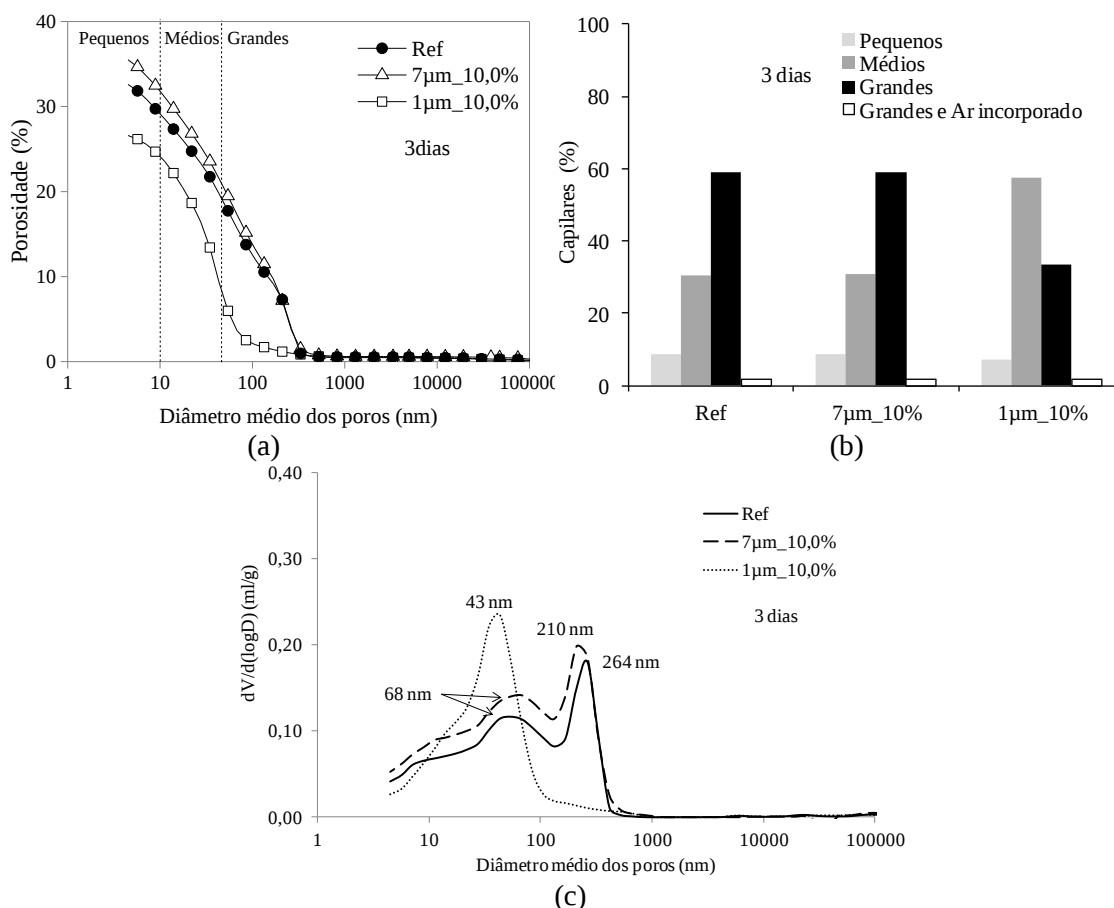


Figura 5.42 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, 7 $\mu\text{m}_10,0\%$ e 1 $\mu\text{m}_10,0\%$ com 3 dias de cura.

Tabela 5.16 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, 7 $\mu\text{m}_10,0\%$ e 1 $\mu\text{m}_10,0\%$ com 3 dias de cura.

Idade	Pasta	Poros (%)				Porosidade total (%)	Diâmetro limite do poro (nm)
		Capilares pequenos (<10 nm)	Capilares médios (10 a 50 nm)	Capilares grandes (50 nm a 1 μm)	Capilares grandes e ar incorporado (> 1 μm)		
3 dias	Ref	2,86	9,96	19,25	0,53	32,60	332,00
	7 $\mu\text{m}_10,0\%$	3,02	10,92	20,93	0,60	35,47	331,60
	1 $\mu\text{m}_10,0\%$	1,91	15,30	8,92	0,47	26,60	68,00

Na Figura 5.43 são mostradas as curvas de distribuição de poros da referência, 7 $\mu\text{m}_10,0\%$ e 1 $\mu\text{m}_10,0\%$, com 28 dias de cura. Novamente, não foram observadas grandes alterações na distribuição de poros da 7 $\mu\text{m}_10,0\%$ em comparação com a referência. Porém, a 7 $\mu\text{m}_10,0\%$ apresentou porosidade total maior que a pasta de referência, 29,18% e 27,70%, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 5.17. Esse resultado está de acordo com o resultado de resistência à compressão e

quantidade de água quimicamente ligada aos 28 dias (Figura 5.24 e 5.30). Eles indicaram que a 7 μ m_10,0% foi ligeiramente menos resistente e apresentou uma menor quantidade de água quimicamente ligada que a pasta de referência.

Aos 28 dias, o diâmetro limite do poro (*threshold*) na 7 μ m_10,0% e referência foram de 54,30 nm e 68,00 nm, respectivamente (Tabela 5.17), valores com uma diferença maior entre si, que os obtidos na idade de 3 dias para as mesmas amostras, o que indicou a existência de uma estrutura de poros mais densa na 7 μ m_10,0%.

A proporção de poros em relação à porosidade total das pastas também sofreu maiores modificações aos 28 dias, em comparação ao observado aos 3 dias de idade (Figura 5.43b). Na 7 μ m_10,0%, observou-se que a proporção de capilares médios aumentou e a de capilares grandes diminuiu, em relação à referência. O que indicou que, mesmo com uma porosidade maior em relação à pasta de referência, a 7 μ m_10,0% apresentou uma estrutura de poros mais refinada. Esse refinamento também reduziu o diâmetro crítico da 7 μ m_10,0% aos 28 dias, como pode ser observado na Figura 5.43c, que passou de 54 nm (ref) para 43 nm.

Com relação à 1 μ m_10,0%, pode-se observar na Tabela 5.17 que a porosidade foi menor que a observada na 7 μ m_10,0% e referência, a saber, 26,20%, 29,18% e 27,70%, respectivamente. O que justificou o aumento da resistência mecânica obtido aos 28 dias na 1 μ m_10,0% (Figura 5.25). O diâmetro limite do poro (*threshold*) na 1 μ m_10,0% também diminuiu (43,30 nm) em aproximadamente 43% em comparação ao valor obtido na pasta de referência (68,00 nm). Isso indicou que o acesso à estrutura interligada de poros ficou mais difícil, o que pode levar a uma permeabilidade menor (SINGH *et al.*, 2000; GANESAN *et al.*, 2007).

Como é indicado na Figura 5.43b, na 1 μ m_10,0% a proporção de capilares pequenos aumentou, a de capilares médios se manteve e de capilares grandes diminuiu. Esse refinamento também reduziu o diâmetro crítico, que na referência foi de 54 nm, e na 1 μ m_10,0% passou a ser de apenas 28 nm (Figura 5.43c).

De maneira geral, a análise da estrutura de poros por porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% mostrou que a CBCA modificou a rede de poros da pasta de cimento Portland. A porosidade total da 7 μ m_10,0% foi maior que o observado na referência aos 3 e 28 dias. Com 3 dias não houve grandes modificações nos valores de diâmetro limite e crítico e na proporção de poros em relação à porosidade total da pasta. Porém, aos 28 dias, apesar da porosidade ser maior na 7 μ m_10,0% que na referência, ocorreu um refinamento da estrutura de

poros. Na pasta 1 μ m_10,0% ocorreu uma grande mudança na distribuição de poros da pasta. Com 3 dias, na 1 μ m_10,0%, a porosidade foi menor que a observada na 7 μ m_10,0% e referência, o que gerou uma inversão da proporção de capilares grandes e médios, em relação ao observado na pasta de referência. Isso acarretou uma redução significativa dos diâmetros limite e crítico da pasta. Aos 28 dias, o refinamento também ocorreu, mas em intensidade menor que o observado na idade de 3 dias

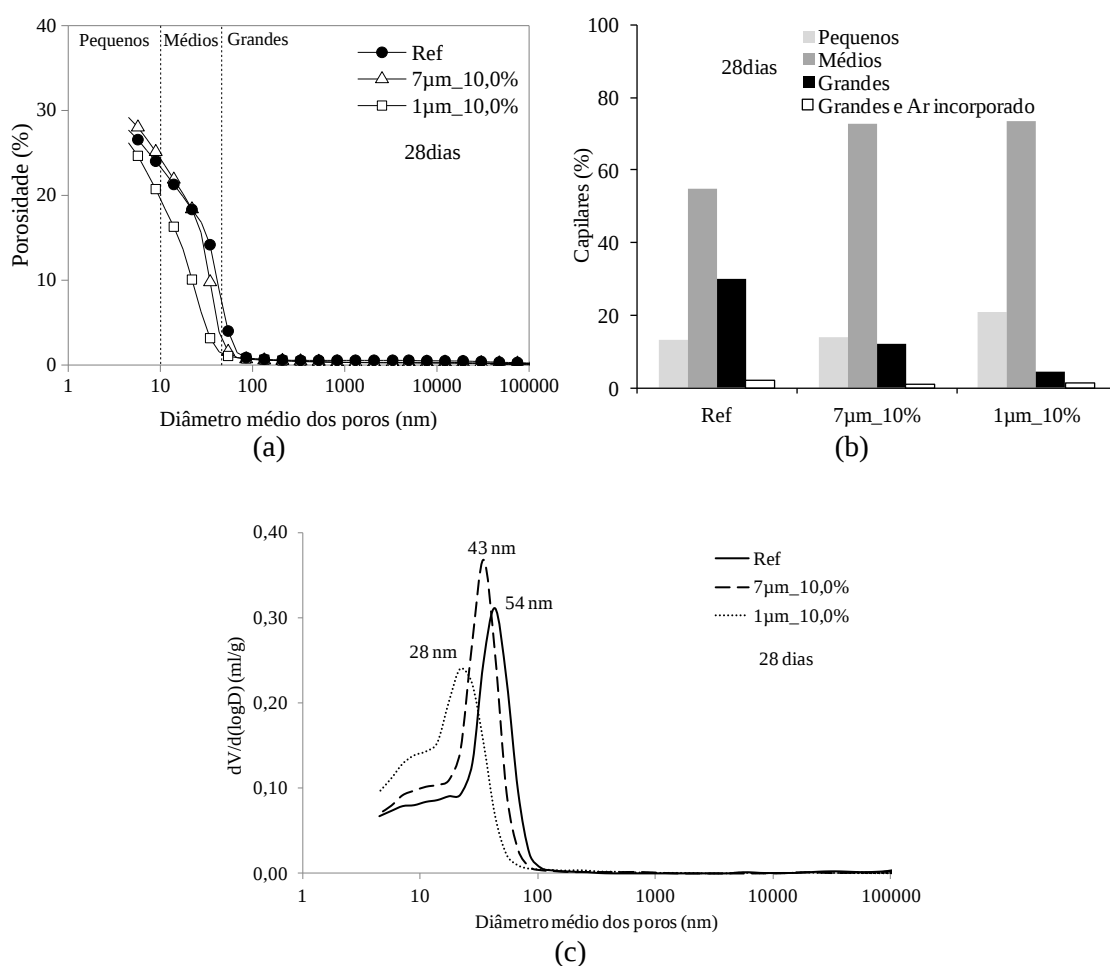


Figura 5.43 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, 7 μ m_10% e 1 μ m_10% com 28 dias de cura.

Tabela 5.17 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% com 28 dias de cura.

Idade	Pasta	Poros (%)				Porosidade total (%)	Diâmetro limite do poro (nm)
		Capilares pequenos (<10 nm)	Capilares médios (10 a 50 nm)	Capilares grandes (50 nm a 1 μ m)	Capilares grandes e ar incorporado (> 1 μ m)		
28 dias	Ref	3,68	15,17	8,30	0,55	27,70	68,00
	7 μ m_10,0%	4,07	21,25	3,54	0,33	29,18	54,30
	1 μ m_10,0%	5,50	19,20	1,20	0,30	26,20	43,30

5.3.7 Interação poro-água por RMN ^1H

Na Figura 5.44 pode ser observada a variação da distribuição dos tempos de relaxação (T_2) das pastas de referência (a), 7 μ m_10,0% (b) e 1 μ m_10,0% (c) até 55 horas de cura, com intensidades de picos a cada 30 minutos. Observou-se que ocorreram grandes alterações nas taxas de relaxamento e nas alturas relativas dos picos com o aumento do tempo de cura. Essas variações correspondem às diferentes etapas das reações de hidratação das pastas.

A grande intensidade dos picos, nas primeiras horas de análise, é referente à água livre presente no início da hidratação da pasta. Esses picos foram atribuídos aos grupos Ca-OH, em combinação com os grupos Si-OH, que correspondem à formação de C-S-H e podem ser detectáveis durante o período de indução (HEWLETT, 1998).

Na Figura 5.45 pode ser observada a variação da quantidade de água livre na referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0%, durante a hidratação por 55 horas. Observou-se que nas pastas com cinzas os teores de água livre foram maiores que o registrado na referência, nesses valores está incluído a água adsorvida à superfície das partículas de cinzas e, por esse motivo, ocorre o aumento do teor de água livre à medida que o D_{50} das cinzas foi reduzido.

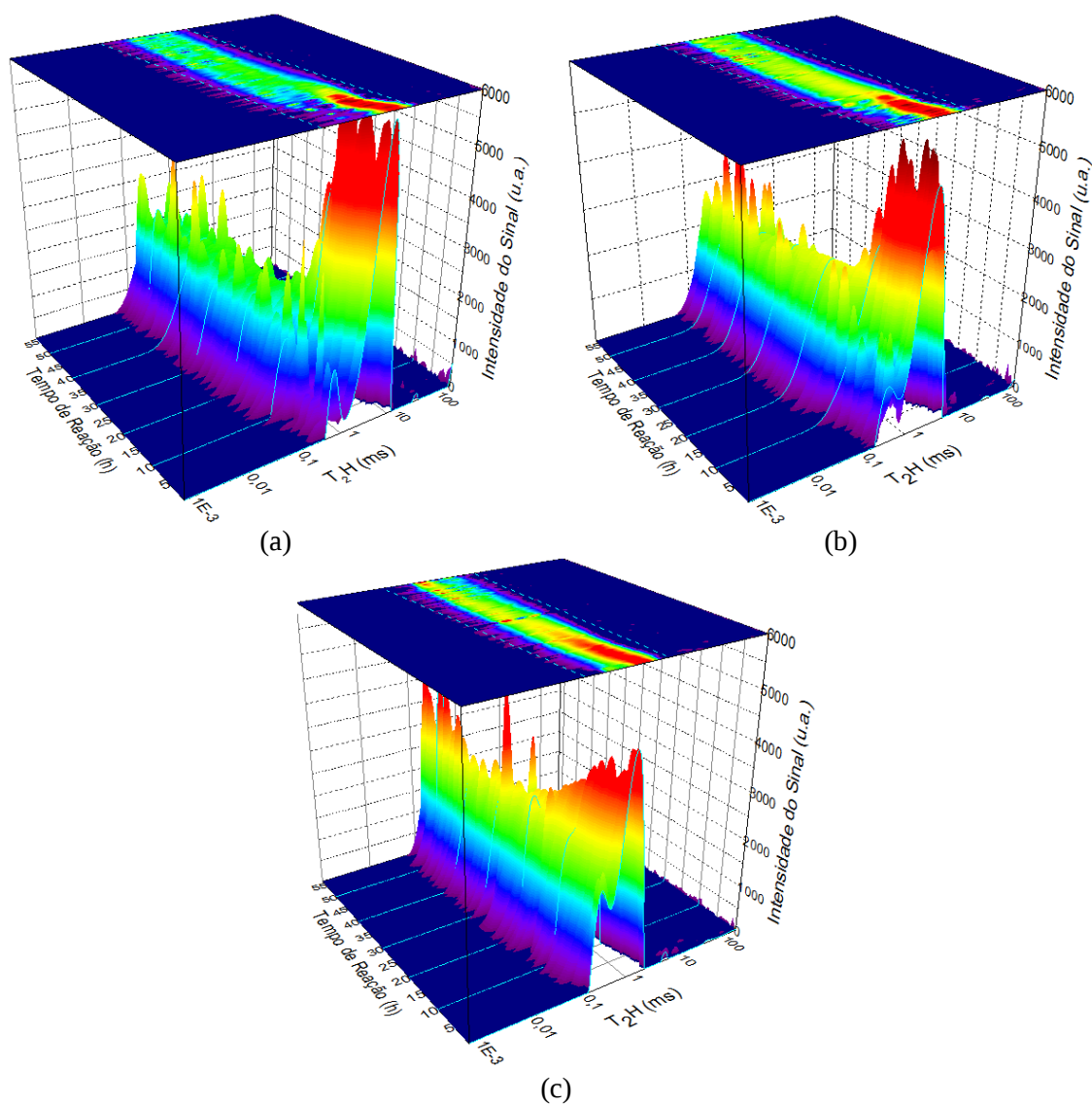


Figura 5.44 - Variação da distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência (a), 7 μm _10,0% (b) e 1 μm _10,0% (c) em função dos tempos de cura.

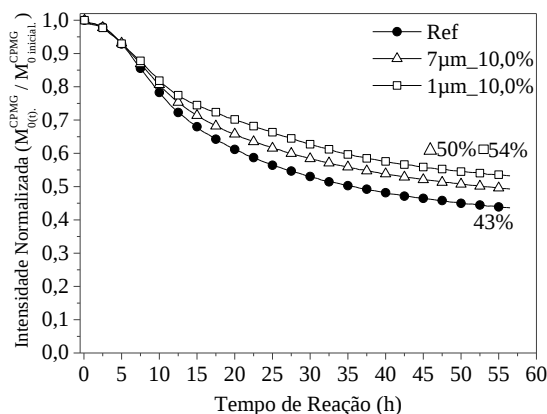


Figura 5.45 - Teor em água nos silicatos na pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% em função do tempo de reação, contado a partir do contato do cimento com a água (valores normalizados com relação ao sinal CPMG inicial).

Na Figura 5.46 estão as curvas dos tempos de relaxação da pasta de referência. Os tempos de relaxação registrados dizem respeito ao posicionamento das moléculas de hidrogênio na fase amorfa da pasta hidratada e nos poros. Nas primeiras horas da hidratação, observou-se que a distribuição intercalou entre uma distribuição bimodal e unimodal, com o deslocamento subsequente dos picos para tempos de relaxação menores. As distribuições obtidas por GORCE e MILESTONE (2007), em pastas de cimento com escória, foram similares as observadas na pasta de referência. O deslocamento e diminuição da intensidade do pico, à direita, indicou a mudança da água livre (tempos de relaxação maiores que 1 ms) para quimicamente ligada.

Desde as primeiras horas de hidratação foi detectada a presença de moléculas de água nos poros do gel de C-S-H ($T_2 \approx 0,30$ ms). A partir de 25 horas de cura, os picos máximos de tempos de relaxação foram menores que 1 ms, o que indicou a redução significativa da água livre na pasta (água nos poros do gel de C-S-H, $T_2 \approx 0,30$ ms, e nas camadas do C-S-H, $T_2 \approx 0,80$ ms). A partir de desse tempo de relaxação, o pico referente à água livre na pasta é sobreposto pelo pico de água presente na estrutura da pasta hidratada. Os tempos de relaxação acima de 5 ms foram atribuídos ao erro adquirido com a utilização da transformada de Laplace, como indicou o estudo realizado por (SIMINA *et al.*, 2012).

Com 25 horas de cura, o tempo de relaxação de 0,68 ms indicou que as moléculas de água estavam posicionadas no poro com 5,1 nm de diâmetro. Com a hidratação da pasta, poros menores foram registrados a partir de 30 horas, até a estrutura final de ensaio com 55 horas de cura, onde duas populações de poros foram observadas,

0,20 ms e 0,72 ms, que correspondem aos diâmetros médios de 1,5 nm e 5,4 nm, respectivamente. Com 30 horas de hidratação ocorreu o aparecimento de duas populações de poros, os poros no gel do C-S-H (0,32 ms, que corresponde ao diâmetro médio de 2,4 nm) e nas camadas do C-S-H (0,88 ms, que corresponde ao diâmetro médio de 6,6 nm), de acordo com a classificação usada por MULLER *et al.* (2013).

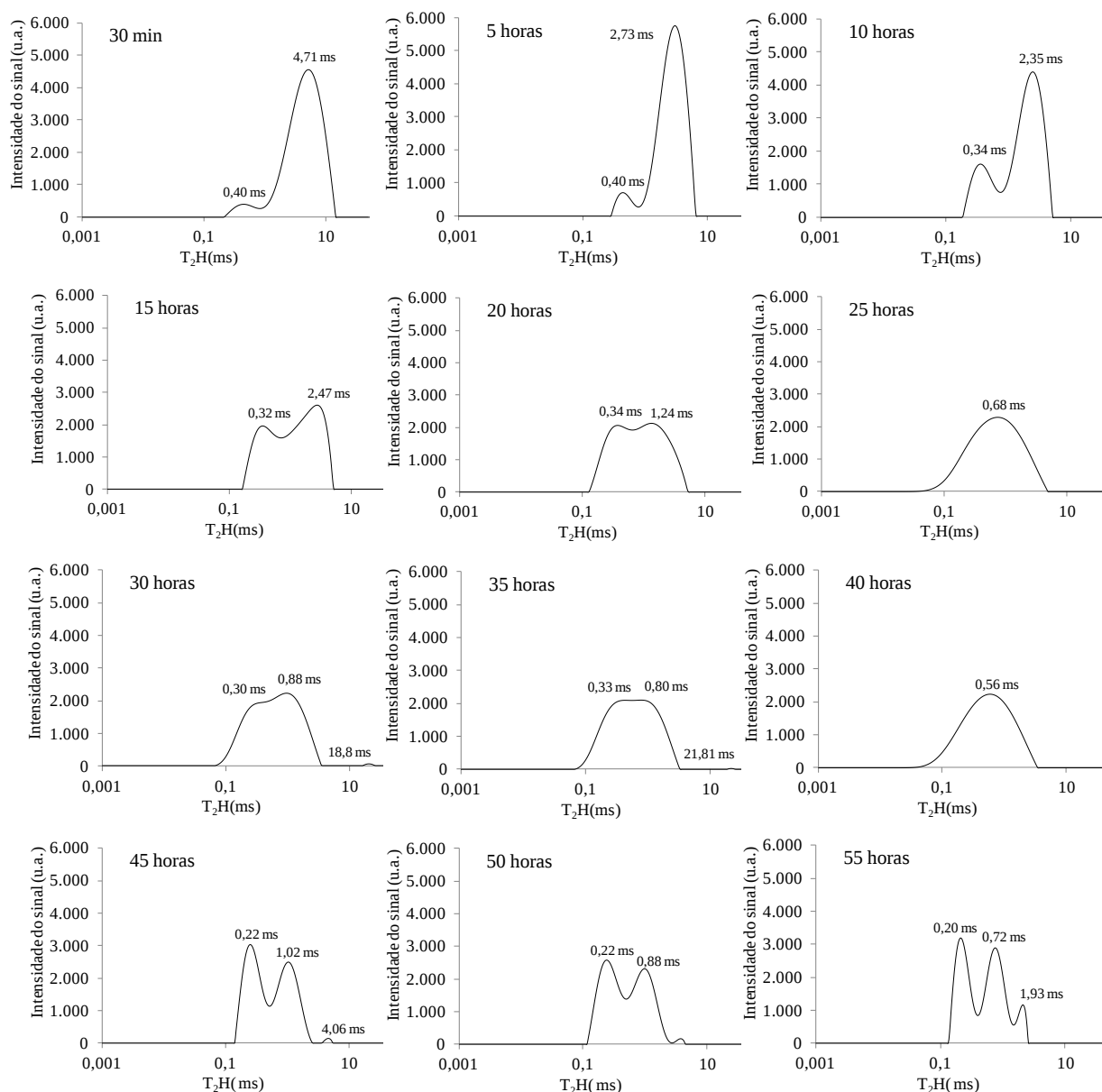


Figura 5.46 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

Na pasta 7 μ m_10,0%, a distribuição dos tempos de relaxação ao longo da hidratação também iniciou com uma distribuição unimodal que ao longo do processo

sofreu modificações devido à transformação da pasta do estado fresco para estado endurecido e, com o surgimento da rede de poros da pasta (Figura 5.47). A partir das 15 horas de hidratação, foram registrados tempos de relaxação menores que 1 ms, onde não é mais possível observar o pico referente à água livre na pasta (pico acima de 1 ms). Isso indica difusão da água para os poros do gel e mesoporos da amostra hidratada.

O tempo de relaxação referente à água nos poros do C-S-H ($T_2 \approx 0,30$ ms) só foi detectado claramente com 45 horas de hidratação. Com esse tempo de hidratação ocorreu o aparecimento de duas populações de poros, os menores (poros no gel do C-S-H) e os maiores (nas camadas do C-S-H). Ao fim da análise, com 55 horas de hidratação, a estrutura hidratada apresentou poros com diâmetro médio de 1,8 nm (0,24 ms) e 6,9 nm (0,92 ms) de diâmetro médio.

Na pasta 1 μ m_10,0%, a distribuição dos tempos de relaxação iniciou com uma distribuição bimodal com picos abaixo de 1ms, o que indica uma reação mais acelerada que a observada na pasta de referência e 1 μ m_10,0% (Figura 5.48). Com 10 horas de hidratação ocorreu o aparecimento de duas populações de poros, os poros no gel do C-S-H com diâmetro médio de 2,4 nm (0,32 ms) e os poros nas camadas do C-S-H com diâmetro médio de 5,6 nm (0,75 ms). Ao fim da análise, com 55 horas de hidratação, foram observados tempos de relaxação de 0,23 ms e 0,97 ms, que se referem a poros com diâmetros de 1,7 nm e 6,5 nm, respectivamente.

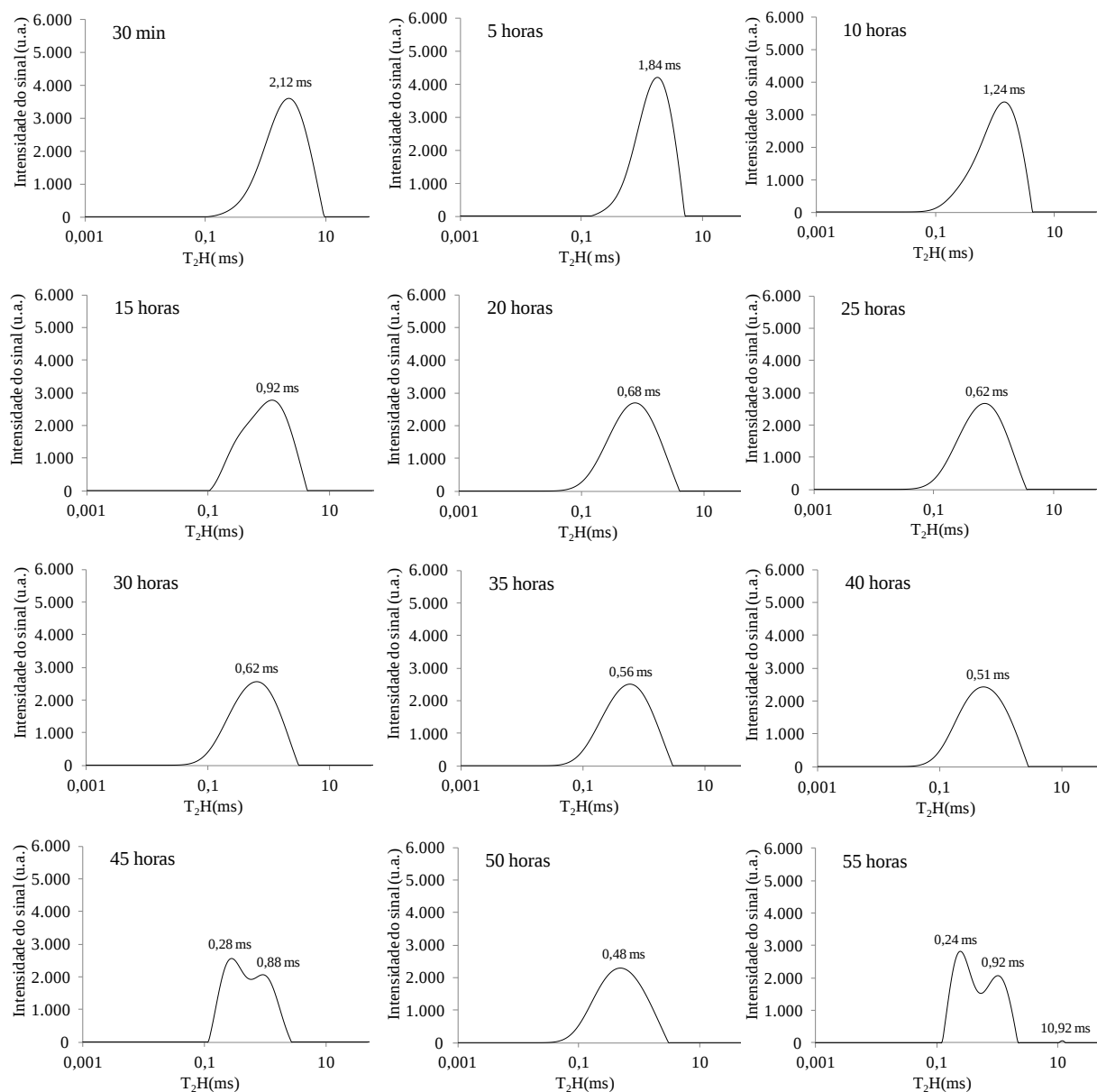


Figura 5.47 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 da pasta 7 μ m_10,0% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

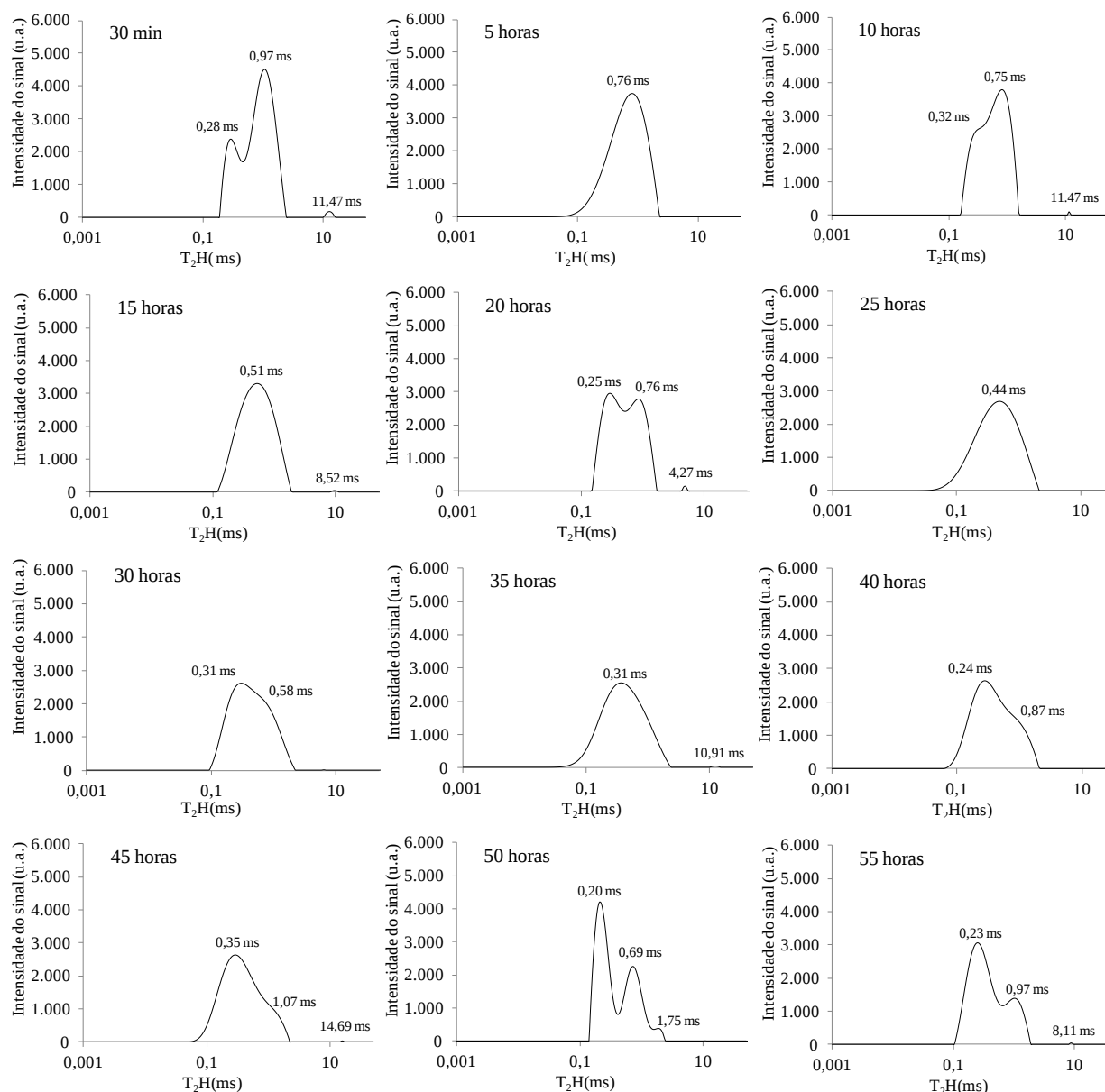


Figura 5.48 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 da pasta 1 μ m_10,0% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

Na Figura 5.49, estão as curvas de distribuição dos tempos de relaxação de referência, 7 μ m_10,0% e 1 μ m_10,0% de 10 a 50 horas de hidratação. Com 10 horas, observou-se que na pasta de referência ocorreu uma pequena formação de poros no gel de C-S-H com 3 nm de diâmetro. Na pasta 7 μ m_10,0%, o tempo de relaxação registrado não indicou a formação de poros nessa idade de cura. Na pasta 1 μ m_10,0% ocorreu a formação de dois tipos de poros, os poros nas camadas do C-S-H, com 6 nm de diâmetro e, os poros no gel de C-S-H com 2 nm de diâmetro, tamanhos similares aos registrados no estudo desenvolvido por MULLER (2014).

Com 20 horas de hidratação, ocorreu a diminuição da intensidade dos picos e o deslocamento para tempos de relaxação menores. Na pasta de referência, os picos registrados foram referentes à água nos poros do gel de C-S-H, com diâmetro médio de 6 nm e nas camadas do C-S-H, de 9 nm. O pico observado na pasta 7 μ m_10,0% diz respeito à água presente nas camadas do C-S-H (diâmetro médio de 5 nm). Na 1 μ m_10,0%, como observado na referência, registrou-se água em poros menores com diâmetro médio de 2 nm e 6 nm.

Com 30 horas, na pasta de referência, ainda se observou água nos poros do gel de C-S-H (diâmetro médio de 2 nm) e nas camadas do C-S-H (diâmetro médio de 7 nm). Na 7 μ m_10,0%, a água analisada estava confinada somente nas camadas do C-S-H. Na 1 μ m_10,0% a água estava praticamente confinada em poros menores que os observados na referência e 7 μ m_10,0%. Isso indicou que a 7 μ m_10,0% apresentou, nessa idade, uma rede de poros maiores observada na pasta de referência e a 1 μ m_10,0%.

Com 40 horas, a referência e a 7 μ m_10,0% apresentaram poros no gel de C-S-H com diâmetro médio de 4 nm e, a 1 μ m_10,0%, com diâmetro médio de apenas 2 nm, o que indicou que a 1 μ m_10,0% possuía um refinamento de poros já nessa idade de cura. Finalmente, com 50 horas de cura, a referência apresentou água em poros com 2 nm e 7 nm. A 7 μ m_10,0% manteve a água principalmente em uma população de poros, com 4 nm. A pasta 1 μ m_10,0%, similar ao observado na referência, apresentou duas populações de poros, uma com diâmetro médio de 1 nm (em proporção maior) e outra com 5 nm. Esse refinamento da estrutura de poros na 1 μ m_10,0%, também foi observado na curva de distribuição diferencial de poros dessas pastas, porém, com 3 dias de idade (Figura 5.42).

A análise da interação poro-água durante 55 horas de hidratação mostrou que a água presente na pasta 1 μ m_10,0% apresentou tempos de relaxação menores, o que corresponde ao posicionamento da água em poros também menores que os observados na referência e 7 μ m_10,0%. Isso indicou que a reação de hidratação do cimento foi acelerada com a CBCA_1 μ m, o que resultou na maior formação de poros no gel de C-S-H (com diâmetro médio de 1 nm) com 55 horas de cura, mostrando assim a formação de uma estrutura mais densa. Esses resultados estão de acordo com os resultados de RMN MAS ²⁹Si aos 3 dias de cura, que mostraram a maior formação de estruturas Q₁ e Q₂ no C-S-H na pasta 1 μ m_10,0% (Figura 5.33). O que também corrobora com os

resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio, Figura 5.42, que mostraram o refinamento da rede de poros com 3 dias de hidratação, mas em idades de cura maiores.

De maneira geral, a partir dos espectros de RMN ^1H das pastas de referência, 7 μm _10,0% e 1 μm _10,0% observou-se que a CBCA modificou a interação água-poro nas pastas de cimento Portland. Os tempos de relaxação das moléculas de água observados na pasta 7 μm _10,0% mostraram que os poros do gel de C-S-H foram maiores que os observado na pasta de referência. Na pasta 1 μm _10,0% o tamanho de poros médios do gel de C-S-H foi menor que o observado na referência e na 7 μm _10,0%.

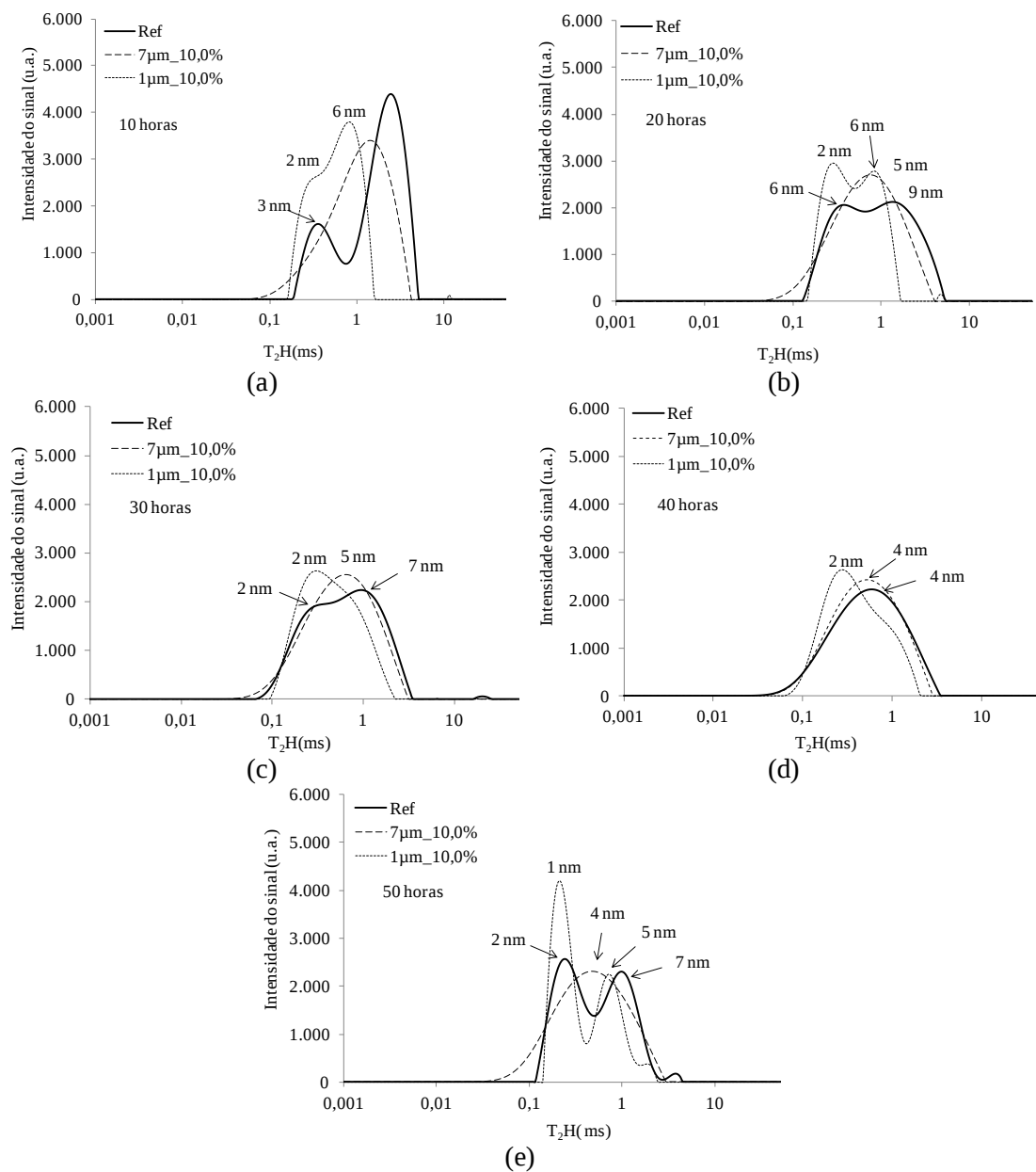


Figura 5.49 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na da pasta de referência, 7µm_10,0% e 1µm_10,0% com 10 horas (a), 20 horas (b), 30 horas (c), 40 horas (d) e 50 horas (e) de cura.

5.4 ROTA QUÍMICA PARA A PRODUÇÃO DE POZOLANAS A PARTIR DA CBCA

5.4.1 Influência das características da CBCA no rendimento das extrações nas características da sílica gel

As CBCA1, CBCA2, CBCA3 e CBCA4 foram utilizadas como precursores moleculares na produção de sílica gel. Os silicatos de sódio obtidos com as extrações foram denominados, silicato 1, silicato 2, silicato 3 e silicato 4, respectivamente, e de igual forma, os géis obtidos foram denominados gel 1, gel 2, gel 3 e gel 4.

A Figura 5.50 apresenta os silicatos obtidos e os géis formados após o processo de gelificação. Com relação à cor, somente o silicato 1 apresentou cor âmbar e o gel 1 cor branca como os obtidos por LIMA (2009). A coloração dos géis está relacionada à presença de contaminantes nas cinzas coletadas, uma vez que, o silicato obtido não é puramente silicato de sódio e sim, uma solução que contém silicato de sódio e extrativos orgânicos. Assim, quanto maior o efeito da extração de orgânicos, mais escura a solução obtida (LIMA, 2009).

Na Figura 5.51 são mostrados os géis após a etapa de limpeza e, a sílicas xerogéis após secagem. É possível observar que a cor dos géis foi modificada devido à etapa de lavagem com água deionizada, que contribuiu para a retirada de alguns extrativos orgânicos presentes nos géis depois da extração.

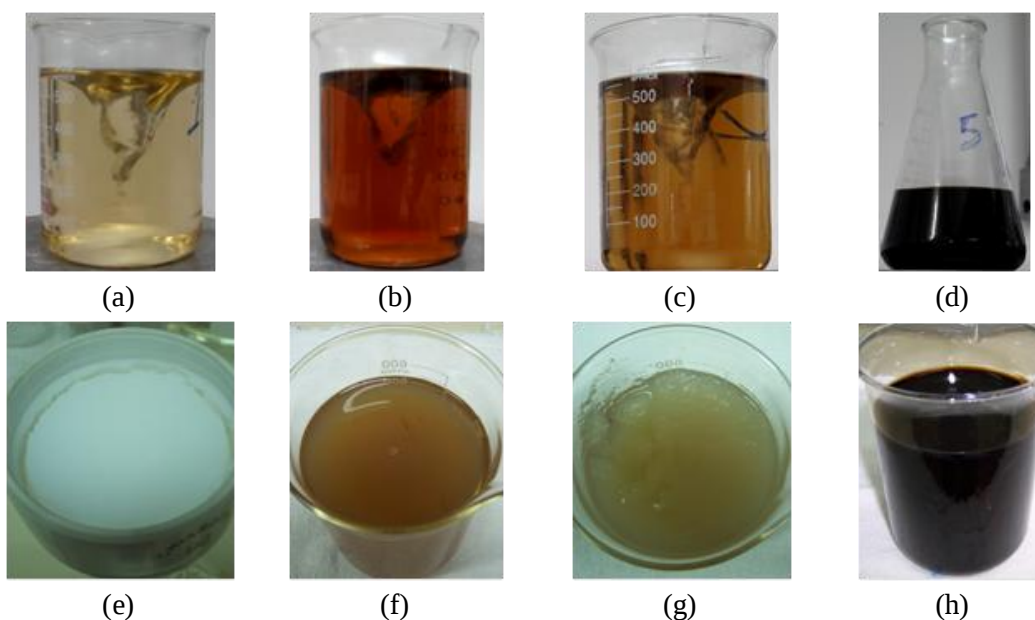


Figura 5.50 – Amostras obtidas com o processo sol gel: (a) silicato 1, (b) silicato 2, (c) silicato 3, (d) silicato 4, (e) gel 1, (f) gel 2, (g) gel 3, (h) gel 4.

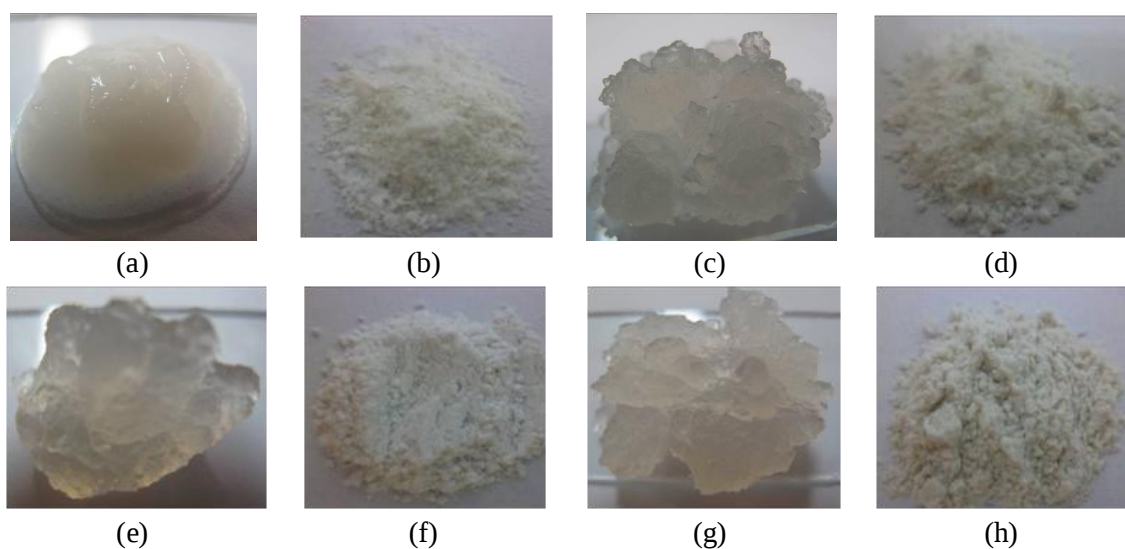


Figura 5.51 – Amostras de géis e xerogéis: (a) gel 1, (b) xerogel 1, (c) gel 2, (d) xerogel 2, (e) gel 3, (f) xerogel 3, (g) gel 4, (h) xerogel 4.

As quantidades de sílica obtidas após extração (rendimento de extração) são mostradas na Tabela 5.18. O rendimento mais elevado foi obtido na extração com a CBCA4. Esta amostra tem 53,2% de SiO_2 na composição química inicial. Assim, 39,0%, de sílica da cinza foram extraídas. O maior rendimento obtido com gel 4 pode ser atribuído ao elevado teor de sílica amorfa e ao diâmetro reduzido, em comparação com as outras cinzas.

O maior rendimento obtido com a CBCA1 em relação a CBCA2 (apesar da CBCA1 ter D_{50} maior que a CBCA2) foi atribuído ao maior teor de sílica amorfa na CBCA1 comparação ao observado na CBCA2. A CBCA3, com D_{50} maior (e com mais sílica amorfa) que a CBCA1, apresentou o mesmo rendimento, devido ao maior teor de sílica amorfa. A CBCA3, em comparação com a CBCA2, obteve rendimento maior ocasionado também pelo maior teor de sílica amorfa. No caso da CBCA4 e CBCA3 (com teores semelhantes de sílica amorfa), a extração mostrou que a CBCA4 obteve rendimento maior que a CBCA3, o que foi atribuído ao menor D_{50} da CBCA4. Entretanto, no caso de cinzas com diâmetros semelhantes (CBCA4 e CBCA2), o maior rendimento foi obtido novamente para a amostra com maior teor de sílica amorfa (CBCA4).

Assim, extrações a partir de CBCAs com elevados diâmetros podem obter bons rendimentos se a CBCA possuir elevados tores de sílica amorfa. No caso de CBCA com diâmetros iguais, o maior rendimento também ocorrerá na amostra com maiores teores de sílica amorfa e, em CBCA com teores de sílica amorfa iguais, o rendimento da extração pode aumentar com a cominuição da cinza.

Tabela 5.18 – Rendimento das extrações.

Amostra	Sílica cristalina (%)	Sílica amorfa (SA_n - %)	Rendimento da extração - nSG (RE_n - %)*
CBCA1	71,4	6,5	27,0
CBCA2	65,1	0,9	21,0
CBCA3	50,6	14,7	27,0
CBCA4	40,3	12,9	39,0

* porcentagem em relação à composição química inicial das CBCAs.

A Figura 5.52 estão os teores de SiO_2 nas cinzas estudadas (resultados apresentados inicialmente na Tabela 5.2) e, seus respectivos teores de sílica amorfa determinados pelo método de Rietveld (Tabela 5.4). Os teores de sílicas géis extraídos foram maiores que os teores de sílica amorfa nas cinzas, o que indicou que o processo sol gel extraiu parte da sílica cristalina, por exemplo, a CBCA 2 que apresentou 1% de sílica amorfa e, foram extraídos 21% do teor de SiO_2 presente.

Assim, a extração de sílica gel de quatro precursores moleculares com características diferentes (CBCAs) indicou que a sílica cristalina presente nas cinzas foi extraída e que, cinzas pouco cominuídas podem contribuir para a extração de sílica gel desde os teores de sílica amorfa sejam significativos. Nos casos de teores semelhantes

de sílica amorfa, poderá ter o melhor rendimento a cinza que apresentar menor diâmetro.

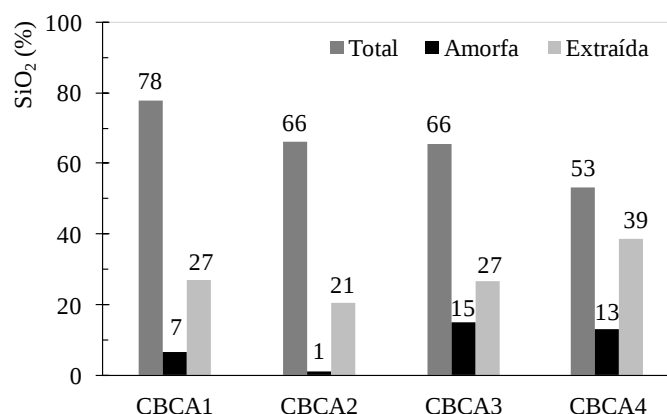


Figura 5.52 – Valores de sílica presentes nas CBCAs e extraídas das pelo processo sol gel.

5.4.2 Influência das características das CBCAs nas características das sílicas géis extraídas

A Tabela 5.2 apresenta a composição química dos xerogéis obtida por espectroscopia de fluorescência de raios X. Os resultados indicaram que o SiO_2 é o composto preponderante em todos os xerogéis e, os valores obtidos estão no intervalo de 91% a 93%. Estas altas concentrações de sílica demonstraram a eficácia do método de extração, pois, embora as cinzas possuíssem valores entre teores de SiO_2 entre 53,2% de (CBCA4) e 77,9% (CBCA 1), os teores de SiO_2 entre géis variaram apenas 1,6%. Os outros óxidos presentes nos géis já estavam nas CBCAs e permaneceram nas amostras até ao fim da extração. O mesmo processo sol gel foi utilizado por LIMA *et al.* (2011), que produziu géis com alto teor de SiO_2 (91,5%), extraídos de cinza da casca de arroz. As sílicas extraídas de amostras de CBCA por AFFANDI *et al.* (2009) apresentaram teores de SiO_2 de 91,58%, 99,37% e 99,16%, os teores variaram de acordo com o método de extração utilizado.

Tabela 5.19 – Composição de óxidos dos géis.

Óxidos	(% , em massa)			
	Gel 1	Gel 2	Gel 3	Gel 4
SiO ₂	93,23	92,45	91,94	93,53
Al ₂ O ₃	3,89	4,23	3,45	3,54
SO ₃	1,50	1,47	2,01	1,11
P ₂ O ₅	0,95	0,90	1,01	1,25
Fe ₂ O ₃	0,35	0,23	0,08	0,16
TiO ₂	0,09	0,10	-	0,06
CaO	-	0,27	0,27	0,29
K ₂ O	-	0,34	1,19	0,06

A Figura 5.53 apresenta as curvas termogravimétricas das sílicas produzidas. De acordo com as curvas TG/DTG obtidas, com o aquecimento até 200 °C ocorreram perdas de massa atribuídas à água fracamente adsorvida a superfície das amostras de 11,2% (gel 1), 10,7% (gel 2), 11,3 % (gel 3) e 10,6% (gel 4). Posteriormente, com o aquecimento até 1000 °C foram registradas outras perdas de massa, referentes à condensação dos grupos silanóis ligados à sílica, o que ocasionou a liberação de mais água e formação de grupos siloxanos (esse fenômeno ocorre porque o gel é formado por grupos siloxanos com ligações de hidrogênio (Si-O-Si) em seu interior e, por grupos silanóis (Si-OH) em sua superfície). Essas perdas de massa estão de acordo as análises de desidroxilação da superfície da sílica gel observada por ÁVILA *et al.* (2010), AIROLDI e FARIAS (2000), FOSCHIERA (2010) e BRITTO (2005). Os valores registrados para as perdas de massa entre 200 °C e 1000 °C foram de 5,56% (gel 1), 3,11% (gel 2), 3,42 % (gel 3) e 3,41% (gel 4).

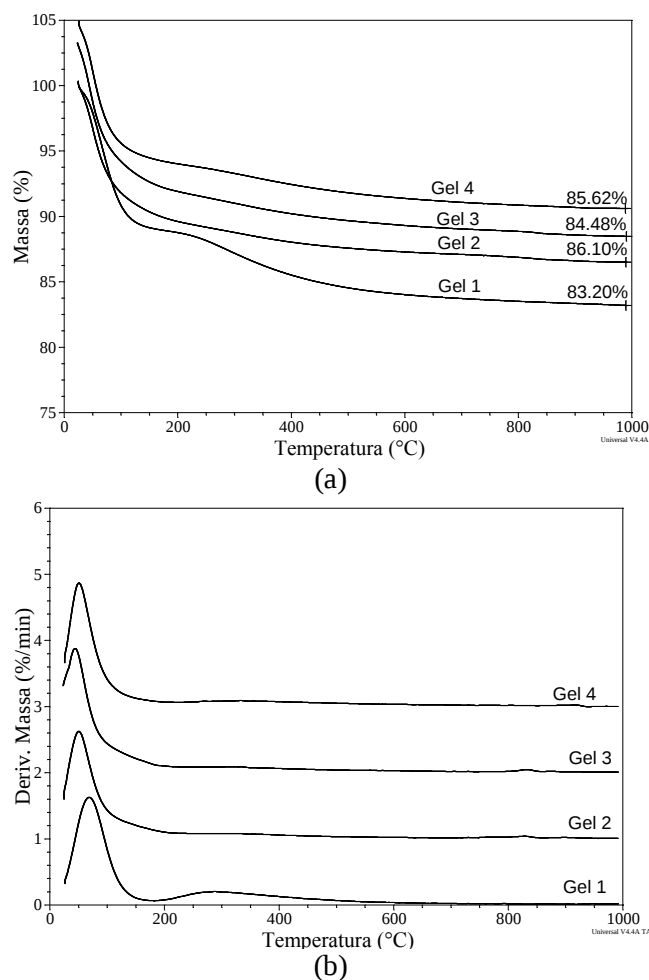


Figura 5.53 – Curvas termogravimétricas (a) e derivada termogravimétrica (b) do gel 1, gel 2, gel 3 e gel 4.

Ao final das extrações, as sílicas obtidas apresentaram contaminação por NaCl e, por isso, após o processo de lavagem dos géis, foi necessário observar se a estrutura das amostras estava completamente amorfa. Os difratogramas de raios X apresentados na Figura 5.54 indicaram que as sílicas presentes se mantiveram predominantemente no estado amorfo. Sílicas géis obtidas pelo processo sol gel a partir da cinza da casca de arroz por LIMA *et al.* (2011) e, a partir de reagentes químicos por SOBOLEV *et al.* (2006), KALAPATHY *et al.*, (2002), PIJARN (2010) e YUNOS (2010) também apresentaram estrutura amorfa.

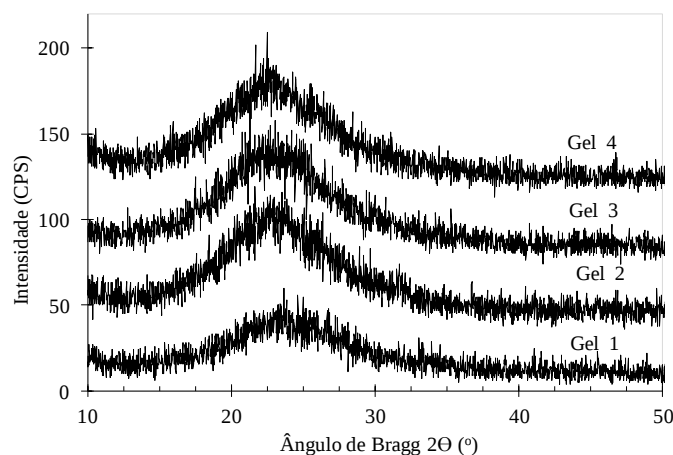


Figura 5.54 – Difratoogramas de raios x do gel 1, gel 2, gel 3 e gel 4.

A variação do tamanho e a forma das partículas em gel foram observadas por MET (Figura 5.55). As micrografias mostraram que o gel de sílica também foi composto por uma rede de partículas menores que sofreram uma modificação de forma devido à coalescência das partículas do gel. ILER (1979) descreveu a nova estrutura da amostra como fibrilar e afirmou que a união das partículas pode diminuir a área superficial da amostra e que o fenômeno ocorre especialmente em géis com partículas abaixo de 10 nm. A Figura 5.55b mostra um aglomerado de partículas esféricas (lado esquerdo) e a rede fibrosa de partículas menores que sofreram coalescência (lado direito). As partículas maiores de sílica apresentaram formas quase esféricas de tamanhos próximos, dentro do intervalo de 46 a 61 nm (Figura 5.55c). Nanossílicas nessa faixa de tamanho também foram estudadas por SOBOLEV (2006).

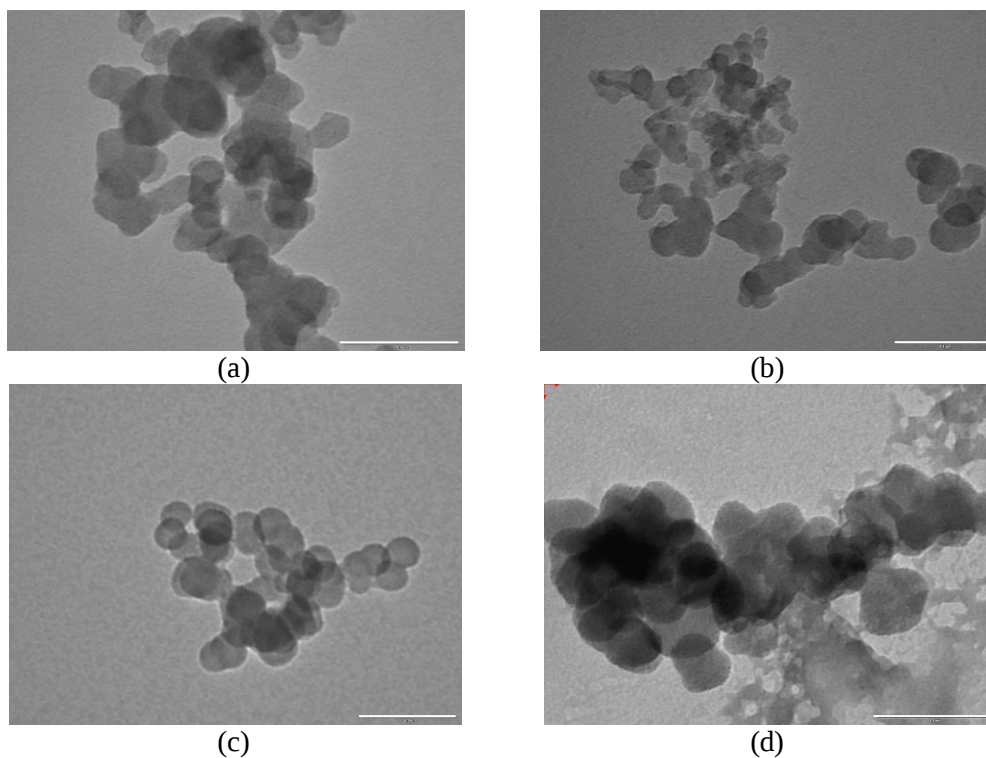


Figura 5.55 – Micrografia eletrônica de transmissão, escala de 100 nm: Gel1 (a) Gel2 (b) Gel3 (c) e Gel4 (d).

A Figura 5.56 apresenta o mapeamento com os principais elementos químicos encontrados na amostra do gel 4. A região analisada pode ser observada na Figura 5.56a e o mapeamento na Figura 5.56b. Como era esperado, o composto predominante foi silício o que está de acordo com a composição química da amostra apresentada na Tabela 5.2.

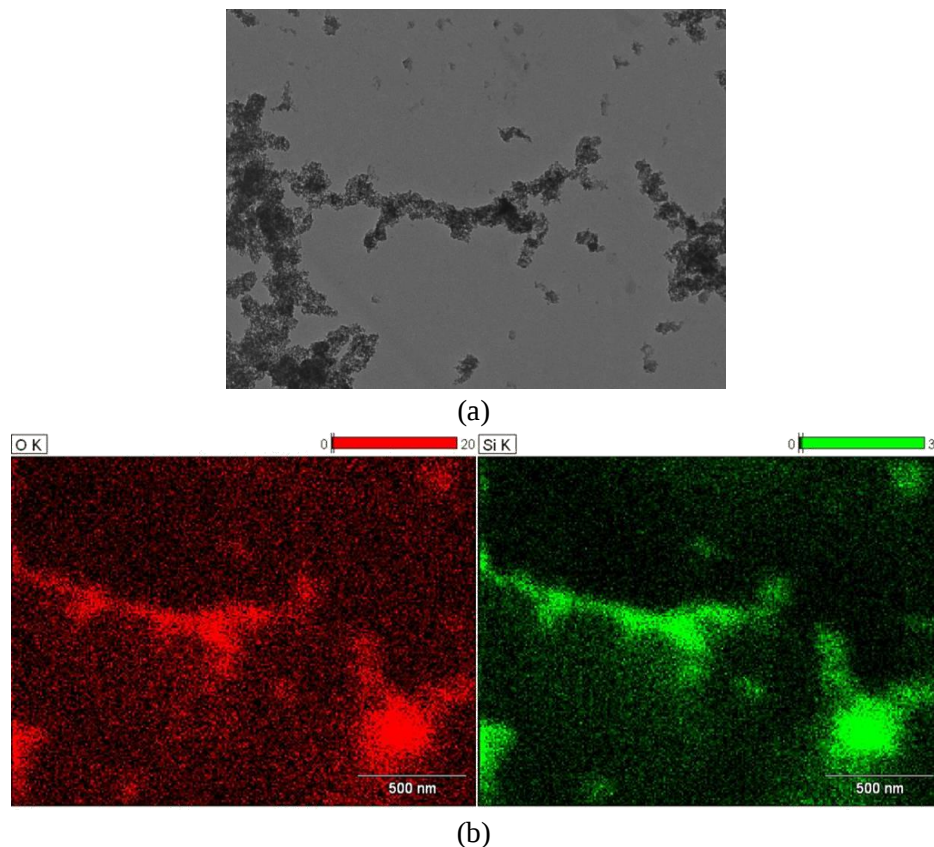


Figura 5.56 – Mapeamento por EDS da nSG 4.

A distribuição do tamanho das partículas de sílica foi observada por granulometria a laser, sem qualquer dispersão mecânica ou por ultrassom. As curvas de distribuição de partículas dos géis são mostradas na Figura 5.57. Todas as curvas apresentaram três populações distintas de partículas. Com este ensaio verificou-se que as partículas apresentavam tamanho médio de partículas (D_{50}) igual a 185,8 nm (Gel1), 27,6 nm (Gel2), 64,8 nm (Gel3) e 384,9 nm (Gel4). Os géis 3 e 4 apresentaram partículas acima de 100 nm, o que pode ser atribuído aglomeração parcial das partículas de sílica durante o ensaio, uma vez que, de acordo com ILER (1979), partículas obtidas através do processo sol gel deveriam apresentar tamanhos médios de partículas entre 1 nm e 100 nm. Os resultados também indicaram que o gel4 apresentou tamanho de partículas entre 100 nm e 1000 nm, o que está de acordo com os tamanhos de partículas observados na microscopia da Figura 5.55, com partículas de abaixo de 70 nm. Dessa forma, os tamanhos das partículas da distribuição granulométrica podem ser atribuídos à aglomeração da dos géis, como observado nas micrografias da Figura 5.55.

Assim, tamanhos acima de 1000 nm foram considerados como partículas aglomeradas. Os géis 1, 2 e 3 apresentaram duas populações de partículas, uma entre 0 e

100 nm e outra entre 100 nm e 1000 nm (partículas aglomeradas). Analisando somente as leituras abaixo de 100 nm, foi possível notar que os géis apresentaram tamanho de partículas diferentes, com intensidade máxima de 70 nm (gel1), 25 nm (gel2) e 40 nm (gel3) o que pode ser atribuído a pequenas variações do pH durante a gelificação das amostras ILER (1979).

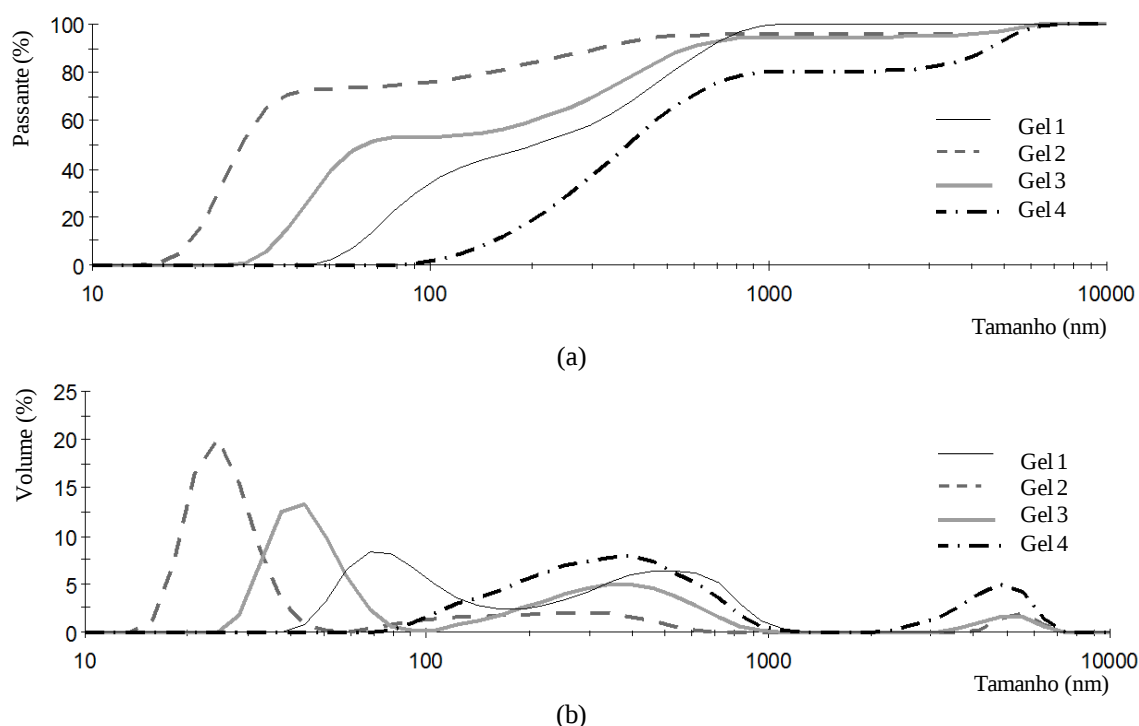


Figura 5.57 – Curvas granulométricas das sílicas géis (a) percentual passante e (b) volume acumulado.

As massas específicas e áreas superficiais das sílicas xerogéis são mostradas na Tabela 5.20. É importante ressaltar que as amostras não foram moídas mecanicamente, sendo apenas maceradas em almofariz de porcelana para desfazer os torrões maiores, visto que não seria possível reproduzir a granulometria das partículas presentes no gel devido à secagem da amostra. Os valores de massa específica foram semelhantes ao de uma amostra de nanossílica industrializada em pó estudada por QUERCIA *et al.* (2012), o que pode ser atribuído à presença de poros desconectados, onde o gás hélio não pode penetrar para contabilizar o volume correto ocupado pela amostra.

A aglomeração sofrida pela amostra também interfere nos valores de superfície específica. Porém, mesmo com esse contraponto, os valores obtidos foram elevados quando comparados com os encontrados em outros estudos sobre sílica gel, como o realizado por SOBOLEV (2006), que ficaram entre o intervalo de 116.000 a 163.000

m^2/kg , e o resultado obtido por YUNOS (2010) de $116.000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Valores similares foram obtidos por PIJARN (2010), que ficaram dentro do intervalo de 135.820 a $317.510 \text{ m}^2/\text{kg}$. Sílicas aerogéis extraídas da CBCA, produzidas por NAZRIATI *et al.* (2014) apresentaram valores de superfície específica entre $441.020 \text{ m}^2/\text{kg}$ a $1113.760 \text{ m}^2/\text{kg}$. Sílicas xerogéis extraídas da SCBA obtiveram valores entre $69.000 \text{ m}^2/\text{kg}$ a $160.200 \text{ m}^2/\text{kg}$ (AFFANDI *et al.* (2009). Os resultados obtidos para os géis 1, 2, 3 e 4 foram de até $572.511 \text{ m}^2/\text{kg}$, valores elevados mesmo considerando somente a desaglomeração manual das amostras.

Com relação à atividade pozolânica avaliada pelo método de Chapelle modificado (NBR 15895, 2010), as sílicas géis apresentam os consumos de hidróxido de cálcio mostrados também na Tabela 5.3. Os resultados obtidos variaram entre 1.078 - 1.378 mg CaO/g. No estudo realizado por QUARCIONI *et al.* (2015), o consumo de hidróxido de cálcio da sílica ativa foi de 1.089 CaO/g, que está bem próximo do valor mínimo obtido entres os géis analisados, indicando a elevada reatividade dos géis.

De maneira geral, todas as sílicas géis apresentaram alto teor de SiO_2 , estrutura amorfa, elevada área superficial e alta pozolanicidade, ainda que, as cinzas utilizadas como precursores moleculares apresentassem características bastante distintas como perda ao fogo, tamanho de partícula, composição química e teor de sílica amorfa. Portanto, o processo sol gel pode ser empregado para a extração sílica altamente reativa, de cinzas do bagaço de cana-de-açúcar, uma vez que a qualidade da sílica gel extraída independente das características da cinza do bagaço de cana utilizada na extração. Este fato minimiza a influência da contaminação por quartzo e a variação do teor de carbono na produção de pozolana altamente reativa. Dentre os géis estudados, o gel 3 foi escolhido para ser utilizado em substituição ao cimento nas pastas de cimento estudadas a seguir. Esse gel foi extraído da CBCA3, a mesma cinza utilizada em substituição parcial do cimento na primeira parte da tese.

Tabela 5.20 – Parâmetros físicos e químicos das sílicas.

Parâmetro	Gel 1	Gel 2	Gel 3	Gel 4
Massa específica (kg/m^3)	2.050	2.170	2.200	2.170
Superfície específica BET (m^2/kg)	572.511	297.816	278.147	223.286
Atividade pozolânica (mg CaO/g)	1.078	1.289	1.378	1.370

5.5 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS PASTAS DE CIMENTO COM SÍLICA GEL (nSG) E NANOSSÍLICA COMERCIAL (nSC).

Os valores de tensão de cisalhamento obtidos com a variação da taxa de cisalhamento são apresentados na Tabela 5.21 e as curvas de fluxo, na Figura 5.58. Os valores de limite de escoamento e viscosidade plástica das pastas com nanopartículas (sílicas gel, nSG, e nanossílica comercial, nSC) foram determinados através do modelo de Bingham, conforme descrito no item 4.13. Esse modelo foi empregado, pois devido aos elevados teores de aditivo superplastificante nas pastas, o modelo de Bingham foi o mais compatível com as curvas obtidas. SENFF *et al.*, (2010) também observaram que teores elevados de superplastificante causam modificação na curva de fluxo o que nesse caso, alterou o comportamento das pastas de pseudoplástico para Binghamiano com limite de escoamento.

Tabela 5.21 - Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento nas pastas com nanopartículas.

Taxa de cisalhamento (s^{-1})	Tensão de cisalhamento (Pa) - Média						
	Ref	nSG			nSC		
		0,35%	0,85%	1,61%	0,35%	0,85%	1,61%
0	6,22	19,24	12,48	16,95	21,67	18,85	15,47
51	23,63	22,87	15,97	21,21	23,38	22,61	18,91
102	29,89	24,53	19,80	22,74	27,08	24,91	22,74
170	35,13	28,87	24,53	26,57	31,30	30,15	27,08
340	43,95	38,84	36,79	38,45	40,11	42,16	39,86
511	51,61	48,80	48,55	48,80	47,52	52,38	50,84

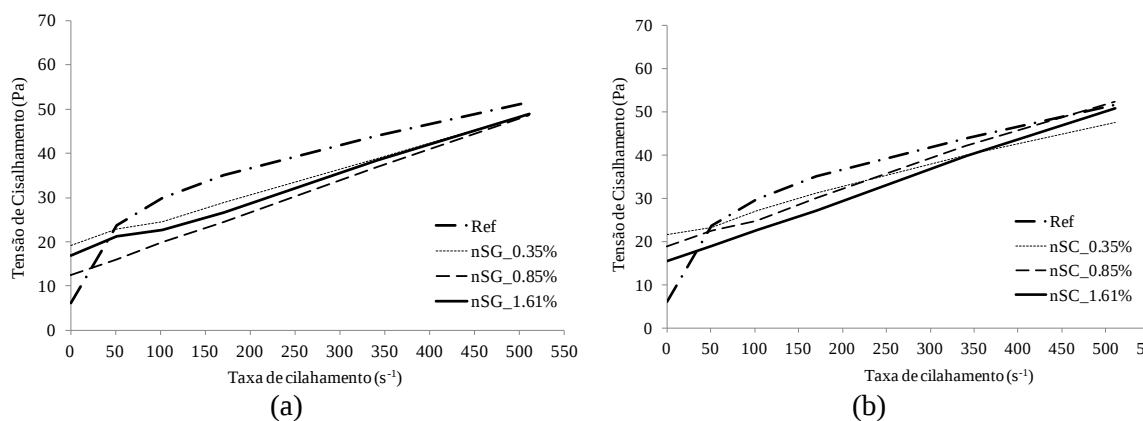


Figura 5.58 - Curvas de fluxo das pastas com nSC e nSG.

Os valores de limite de escoamento das pastas são apresentados na Tabela 5.22 e Figura 5.59. Todos os valores obtidos para as pastas com nanossílica foram estatisticamente maiores que os observados para a pasta de referência. O maior valor ocorreu nas pastas com 0,35% de nanossílica, o que correspondeu a um aumento de 248% em relação à referência. Nesse teor de substituição, 0,35% de nanossílica, os resultados obtidos para as pastas com nSG e nSC não apresentaram diferenças estatísticas entre si.

Nas pastas com nSG_0,85% o limite de escoamento, em comparação com a nSC_0,85%, foi 34% menor estatisticamente, devido à elevada quantidade de SP usada. A redução do limite de escoamento mediante o aumento da quantidade de SP nas pastas também foi observado por SENFF *et al.* (2010).

No último teor, nSG_1,61%, não foi necessário aumentar a quantidade de SP para que a pasta permanecesse dentro do intervalo de espalhamento de 10 ± 1 cm e, por isso, na pasta nSG_0,85% e nSG_1,61% foram utilizados teores similares de aditivo superplastificante. Por esse motivo, o aumento do teor de nSG na pasta ocasionou o aumento no limite de escoamento na nSG_1,61%, o valor obtido não a apresentou diferença estatística em comparação ao observado na nSC_1,61%. SENFF *et al.* (2009) também constatou o aumento do limite de escoamento em pastas com até 2,5% de nanossílica, em massa, e a/c de 0,35, com mesmo o teor de superplastificante em todas as amostras. Os resultados mostraram que os valores de limite de escoamento foram 66,5% maiores nas pastas com nS que na pasta de referência.

Tabela 5.22 - Limite de escoamento das pastas com nSC e nSG.

Partícula	Teor de substituição (%)	Teor de SP (% sól. de SP/sól. de cimento)	Limite de escoamento (Pa)	Desvio padrão (Pa)	Coeficiente de variação (%)
nSG	0	0	6,22	0,42	6,71
	0,35	0,12	19,24	1,02	5,29
	0,85	0,24	12,48	1,88	15,06
	1,61	0,24	16,95	1,40	8,24
nSC	0	0	6,22	0,42	6,71
	0,35	0,05	21,67	0,97	4,46
	0,85	0,16	18,85	1,60	8,60
	1,61	0,34	15,47	1,46	9,47

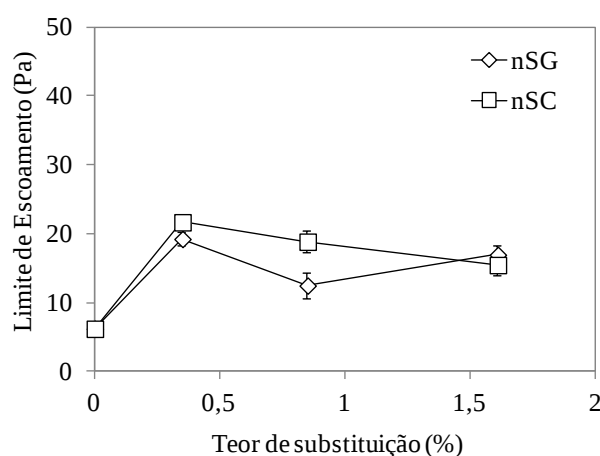


Figura 5.59 - Variação do limite de escoamento das pastas com nSG e nSC.

Na Tabela 5.23 e na Figura 5.60 estão os resultados da viscosidade plástica para as pastas com nSC e nSG. As pastas apresentaram viscosidade menor que a pasta de referência. Geralmente em pasta de cimento, água e nanossílica e, às vezes baixos teores de superplastificante, ocorre o aumento da viscosidade (KONTOLLEONTOS *et al*, 2012; KONG *et al.*, 2013; SENFF *et al.*, 2009). Por isso, essa redução de viscosidade foi atribuída à ação do superplastificante como também observado por SENFF *et al.* (2010), que também observou que pastas com elevados teores de SP apresentaram uma redução da viscosidade plástica. Nos teores de 0,85% e 1,61%, as viscosidades das pastas com nSC e nSG não apresentaram diferenças estatísticas entre si.

Tabela 5.23 - Viscosidade plástica das pastas com nSG e nSC.

Partícula	Teor de Substituição (%)	Teor de SP (% sól. de SP/sól. de cimento)	Viscosidade Plástica (mPa.s)	Desvio (mPa.s)	CV (%)
nSG	0	0	110,80	4,26	3,84
	0,35	0,12	57,60	0,14	0,25
	0,85	0,24	70,85	1,20	1,70
	1,61	0,24	62,15	3,04	4,89
nSC	0	0	110,80	4,26	3,84
	0,35	0,05	52,00	1,13	2,18
	0,85	0,16	66,40	2,10	3,10
	1,61	0,34	69,90	0,28	0,40

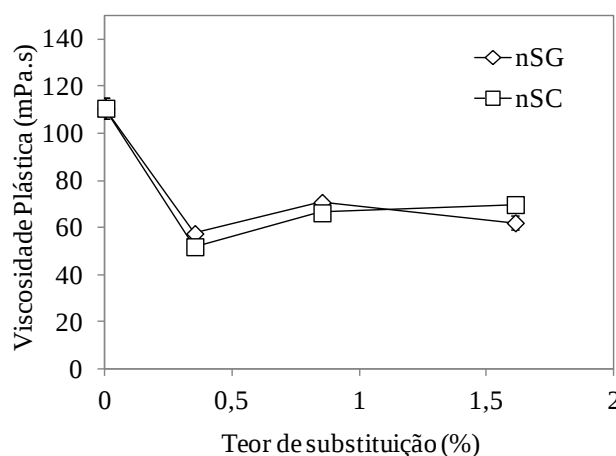


Figura 5.60 - Variação da viscosidade plástica das pastas com nSG e nSC.

As curvas de fluxo com taxas de cisalhamento ascendentes e descendentes obtidas com as pastas com nanopartículas são mostradas nas Figuras 5.61. Assim como observado nas pastas com CBCA e referência, nas pastas com nSC e nSG as tensões de cisalhamento continuaram aumentando mesmo com a diminuição da taxa de cisalhamento.

As modificações nas áreas das curvas são a soma de efeitos inversos: o aumento da quantidade de nanopartículas, que causa o aumento da área de histerese e da viscosidade e, o aumento quantidade de SP causa a diminuição (SENFF *et al.*, 2010). Os resultados obtidos pelos autores mostraram que com a variação do teor de SP de 0% a 0,5%, em baixas taxas de cisalhamento, também foram observadas algumas variações da tensão de cisalhamento, indicando que houve maior resistência ao cisalhamento no início do cisalhamento (Figura 5.62).

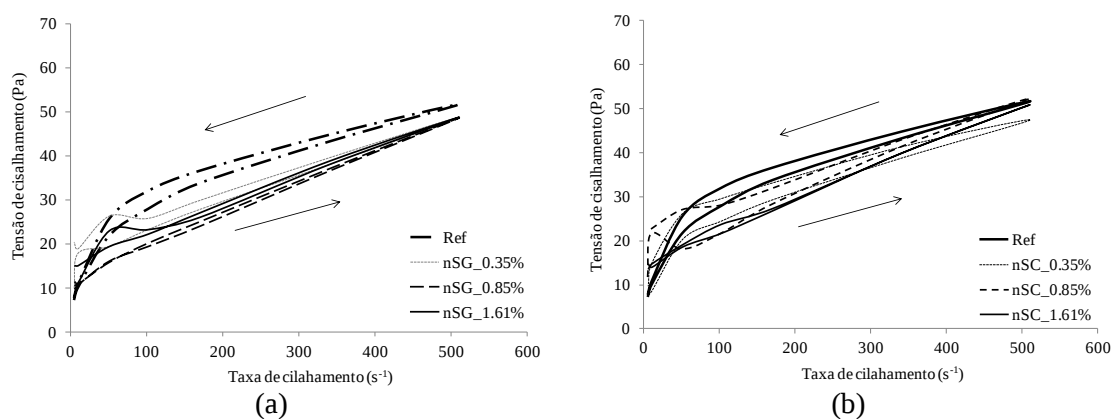


Figura 5.61 – Curvas de histerese das pastas com nSG (a) e nSC(b).

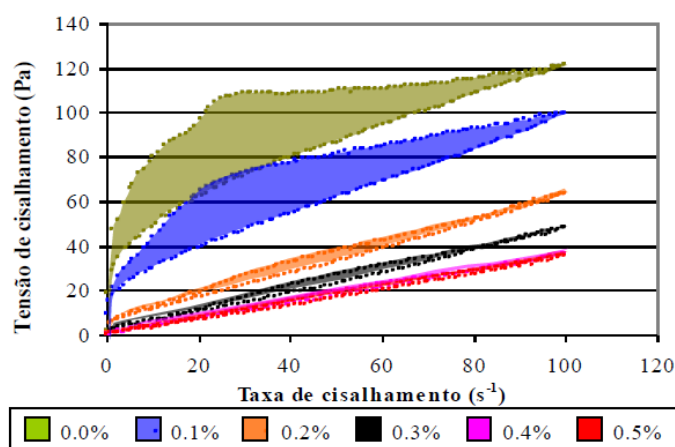


Figura 5.62 – Curvas de histerese de pastas de cimento com teores de SP variando entre 0% e 0,5% (SENF *et al.*, 2010).

Na Tabela 5.24 e na Figura 5.63 são apresentados valores das áreas das curvas de histerese. Nas pastas com nSC, o efeito de SP na redução da área da curva ocorreu somente na nSC_1,61%, onde o teor de aditivo superplastificante foi máximo (0,16% sólidos do SP/cimento), em comparação com a pasta de referência, essa redução foi de 78%.

As áreas das curvas da nSC_0,35% e nSC_0,85% não apresentaram diferenças significativas estatisticamente e, foram maiores que a área obtida para a referência em 48%, isso indica que apesar da pasta ter sofrido uma redução da viscosidade devido à utilização do superplastificante, os teores de SP não foram suficientes para manter a baixa viscosidade durante o trecho descendente da curva, permitindo, assim, um aumento da área total da curva de histerese.

A área da curva da nSG_0,35% não foi diferente estatisticamente do valor obtido para a referência. Na nSG_0,85% (SP igual a 0,24% sólidos do SP/cimento) foi

observado uma diminuição da área de histerese de 76% em relação à referência. A área da curva da nSG_1,61% não foi diferente estatisticamente do valor obtido para a nSG_0,85%, o que foi atribuído ao mesmo teor aditivo superplastificante utilizado nas pastas.

De maneira geral, a análise da reologia das pastas com sílica gel (nSG) e nanossílica comercial (nSC) mostrou que a utilização dos elevados teores de superplastificante nas pastas com nanopartículas modificou o traçado da curva de fluxo, os valores de limite de escoamento, viscosidade e energia de cisalhamento. De maneira geral, o comportamento reológico das pastas com nSG e nSC foram similares e, mais influenciados pelo teor de aditivo superplastificante nas pastas do que pela origem da nanossílica. O resultado com maior diferença estatística entre as pastas com nSG e nSC foi a energia total de cisalhamento.

Tabela 5.24 - Energia de cisalhamento das pastas com nSG e nSC.

Amostra	Teor de substituição (%)	Teor de SP (% sól. de SP/sól. de cimento)	Energia de cisalhamento (J/ml)	Desvio padrão (J/ml)	Coeficiente de variação (%)
nSG	0	0	1033,90	92,50	8,90
	0,35	0,12	1023,01	43,10	4,10
	0,85	0,24	252,05	54,30	21,40
	1,61	0,24	126,86	23,30	18,30
nSC	0	0	1033,90	92,50	8,90
	0,35	0,05	1618,10	92,50	57,00
	0,85	0,16	1527,99	202,50	18,50
	1,61	0,34	220,04	7,30	3,30

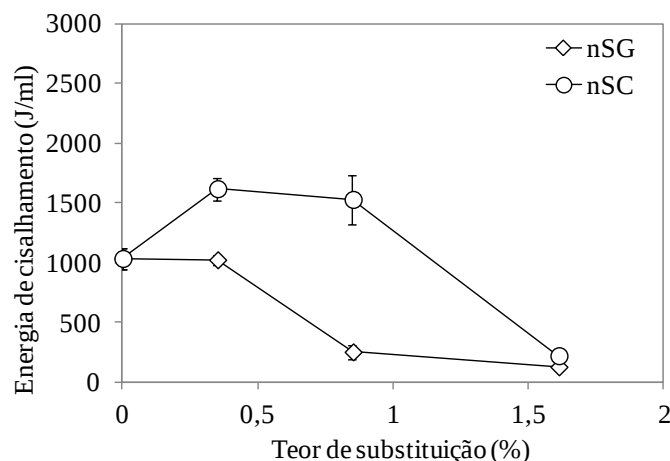


Figura 5.63 - Energia de cisalhamento das pastas com nSG e nSC.

5.6 HIDRATAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM nSG E nSC.

5.6.1 Cinética da hidratação por calorimetria isotérmica

As curvas de fluxo de calor e de calor acumulado das pastas de referência, nSG_0,35%, nSG_0,85% e nSG_1,61% são mostradas na Figuras 5.64. Os resultados mostraram que o fluxo de calor durante as 100 horas iniciais da hidratação, em todas as pastas com nSG, foi maior que o observado na pasta de referência e similar nas pastas nSG_0,85% e nSG_1,61%. Resultados semelhantes também foram obtidos por TOBÓN *et al.* (2012), RONG *et al.* (2015), COLLODETTI *et al.* (2011), SENFF *et al.* (2009) em estudos sobre a hidratação do cimento com a adição de nanossílica comercial.

Analisando a nSG_1,61%, os resultados mostraram que o calor liberado durante o período de dormência foi de 0,44 mW/g de cimento e, de 0,51 mW/g de cimento na referência. Outra mudança ocorreu no período de aceleração, que na nSG_1,61% aconteceu 64 min depois em comparação com a referência. Esse prolongamento do período de dormência foi atribuído ao uso do aditivo superplastificante. O que está de acordo com a análise de OERTEL *et al.* (2014), que observaram que o uso de aditivo superplastificante gerou períodos de dormência mais longos e, conseqüentemente, retardou o crescimento dos produtos de hidratação do cimento.

O máximo calor observado no pico 1, nas pastas nSG_0,35%, nSG_0,85% e nSG_1,61% foi de 3,68 mW/g de cimento, 4,03 mW/g de cimento e 3,98 mW/g de

cimento, respectivamente. Valores maiores que o observado na referência, de apenas 3,13 mW/g de cimento. De acordo com LAND e STEPHAN (2012), essa aceleração do processo de hidratação do cimento ocorreu devido ao consumo de CH pelas nanopartículas e/ou formação de sítios de nucleação preferencial.

O efeito de nucleação e/ou consumo de CH causado pelas nanopartículas acelerou também a segunda formação de etringita (pico 2) em todas as pastas com nSG. ZHANG e ISLAM (2012) observaram o mesmo comportamento em pastas produzidas com nanossílica comercial. Os autores afirmaram que a precipitação do AFt foi maior nas pastas com nanossílica devido à baixa concentração de CH nas pastas o que provavelmente acelerou a hidratação do C₃A. Em outro estudo, em pastas de cimento branco, a adição de nanossílica comercial também alterou a cinética das reações de hidratação, com a aceleração da hidratação da alita e belita, e intensificação do calor de hidratação da fase alumina, o que causou o aparecimento do pico referente à transformação da etringita em monossulfoaluminato (SÁEZ DEL BOSQUE *et al.*, 2014).

As curvas de calor acumulado da pasta de referência, nSG_0,35%, nSG_0,85% e nSG_1,61% são apresentadas na Figura 5.64b. O calor acumulado nas pastas com nSG foi maior em comparação com a pasta de referência (302,91 J/g de cimento). As pastas nSG_0,85% e nSG_1,61% apresentaram valores muito próximos de calor total gerado, 335,79 J e 336,09 J/g de cimento, respectivamente. Esse comportamento mostrou a reatividade da sílica gel, atribuída aos elevados valores de área superficial de 278.147 m²/kg e atividade pozolânica de 1.378 mg de CaO/g de amostra apresentados anteriormente na Tabela 5.20.

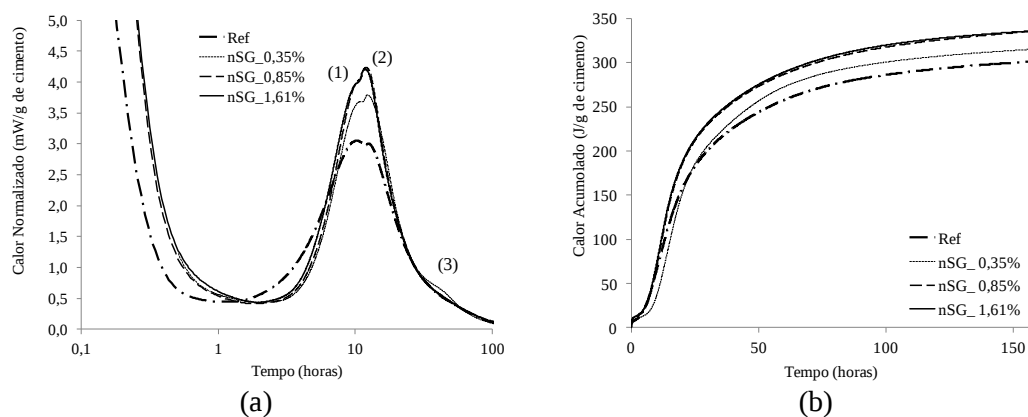


Figura 5.64 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com nSG: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).

As curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência, nSC_0,35%, nSC_0,85% e nSC_1,61%, são mostradas na Figura 5.65a. Como observado nas pastas com nSG, o início do período de aceleração nas pastas com nSC também ocorreu em tempos maiores que o registrado na pasta de referência, o que foi atribuído ao aditivo superplastificante. O calor liberado durante a hidratação da alita e, durante a segunda formação de etringita, também foi maior nas pastas com nSC que na pasta de referência.

Nas curvas de calor acumulado, Figura 5.65b, foi observado que as pastas com nSC aumentaram a quantidade de calor total gerado durante a hidratação das pastas. Nas pastas nSC_1,61% e nSC_0,85%, quantidade de calor total foi similar, de 326,29 J/g de cimento e 326,37 J/g de cimento, respectivamente. De acordo com KONG *et al.* (2013), o aumento da libertação de calor das pastas com nanossílica pode ser atribuído à rápida adsorção de cálcio da nanossílica. Essa reatividade da nSC está de acordo resultados de microscopia eletrônica de transmissão, difratometria de raios X e composição química que mostraram que a nSC apresentou partículas nanométricas (Figura 3.5), estrutura amorfa (Figura 3.6) e elevado teor de SiO₂, de 95,88%, como discutido anteriormente no item 3.2.

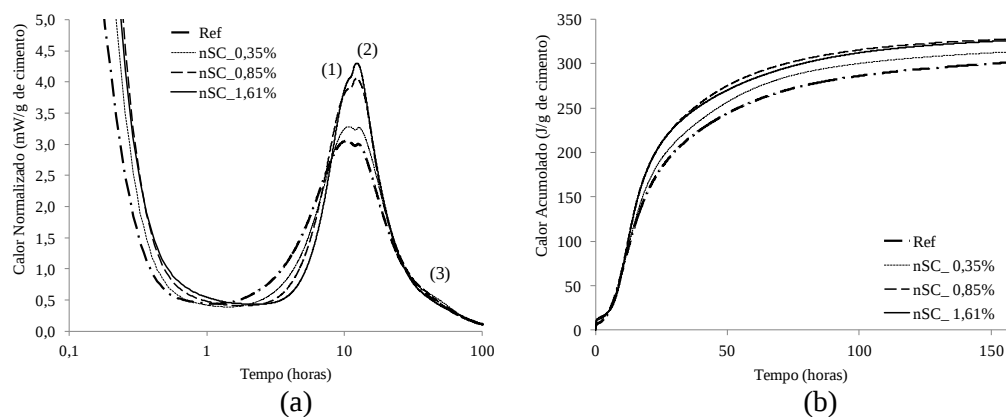


Figura 5.65 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta de referência e pastas com nSC: fluxo de calor (a) e calor acumulado (b).

Comparando as pastas em função do teor de nanossílica utilizado (Figura 5.66), os resultados mostraram que nas pastas nSC_0,35% e nSG_0,35%, os picos 1 e 2 foram maiores durante a hidratação da pasta nSG_0,35%. O que não modificou significativamente o calor total gerado durante a hidratação das pastas, que liberaram praticamente a mesma quantidade de calor acumulado, de 313,40 J/g de cimento e 315,39 J/g de cimento, respectivamente. Nas pastas nSC_0,85% e nSG_0,85%, o processo de hidratação foi ligeiramente mais acelerado na pasta com nSG, atribuído a maior dispersão das partículas do gel. O calor total gerado na nSG_0,85% foi de 335,79 J/g de cimento e de 328,12 J/g de cimento na nSC_0,85%.

Na nSG_1,61%, o máximo calor liberado foi de 3,98 mW/g de cimento (pico 1) e de 11,78 mW/g de cimento (pico 2). Na nSC_1,61%, o fluxo de calor foi de 4,06 mW/g de cimento (pico 1) e de 12,24 3,98 mW/g de cimento (pico 2), com uma curva mais estreita, que a gerada durante a hidratação da nSG_1,61%. O calor total gerado na nSG_1,61%, Figura 5.66f, foi de 336,09 J/g de cimento e de 326,37 J/g de cimento, na pasta nSC_1,61%.

Esse maior calor gerado nas pastas com nSG em comparação com as pastas com nSC, pode ser atribuído ao menor tamanho da partícula que, de acordo com as microscopias de transmissão, Figura 5.55, são menores que as partículas de nSC (Figura 3.5) e, com isso, proporciona as pastas com nSG a maior formação de produtos de hidratação.

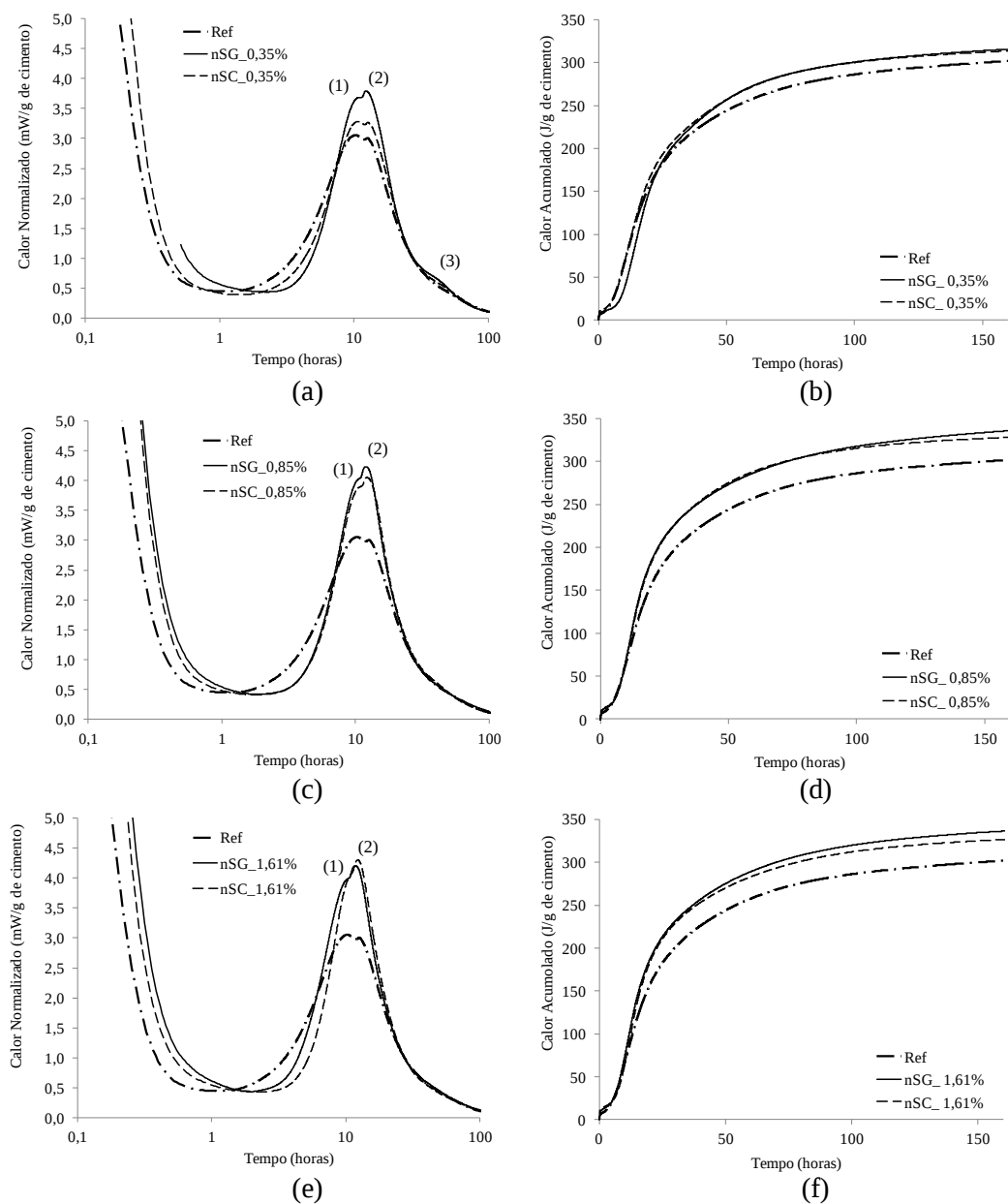


Figura 5.66 - Curvas de calorimetria isotérmica da pasta com nSG (nSG) e sílica comercial (nSC): fluxo de calor (a,c,e) e calor acumulado (b,d,f).

Na Tabela 5.25 são apresentados os parâmetros retirados das curvas de calorimetria isotérmica das pastas. O início do período de dormência não sofreu muitas variações nas pastas com nanossílica, mas, o fim do período de dormência ocorreu em tempos maiores, o acréscimo máximo foi de 121 minutos na nSC_1,61%.

O período de dormência nas pastas com nSC aumentou a medida que a quantidade de nanopartícula e de superplastificante aumentaram. Na pasta com nSG, o período de dormência aumentou somente na nSG_0,35% (SP igual a 0,12%), nas demais, o período de dormência diminuiu. Esse comportamento ocorreu, mesmo com

grandes quantidades de superplastificantes nas pastas: nSG_0,85% (SP igual a 0,24%) e nSG_1,61% (SP igual a 0,24%) e foi atribuído à elevada reatividade da sílica gel que acelerou a hidratação do cimento, ao ponto de sobrepor esse efeito ao retardo devido aos elevados teores de aditivos superplastificante.

Os resultados também mostraram que os tempos em que ocorreram os pontos de maior calor de hidratação da alita (pico 1) e da segunda formação de etringita (pico 2) nas pastas com nSG e nSC foram diferentes dos observados na pasta de referência, como também observado por ZHANG e ISLAM (2012). O pico da hidratação da alita ocorreu em tempos maiores que o observado na referência e, esse incremento ocorreu principalmente nas pastas com o maior teor de nanossílica. A segunda formação de etringita ocorreu em tempos menores nas pastas com nSG, com antecipação máxima de 26 minutos na nSG_1,61%.

A taxa de liberação de calor, Figura 5.67a, nas pastas com nSG foi maior em comparação ao observado na referência e nas pastas nSC_0,35%, nSC_0,85%. No maior teor, a pasta nSC_1,61%, apresentou maior valor que o calculado para a nSG_1,61%. Apesar dessa menor aceleração na nSG_1,61%, o calor total gerado nas pastas com nSG foi maior que o observado nas pastas com nSC (Figura 5.67b).

De maneira geral, a cinética de hidratação das pastas com nSG e nSC mostrou que o fluxo de calor e o calor total gerado foram maiores nas pastas com as nanopartículas em comparação ao observado na pasta de referência. A nSG e nSC aceleraram a hidratação da alita e a segunda formação de etringita (nas pastas com nSG a segunda formação de etringita ocorreu em tempos menores que o observado na referência). Nas pastas com nSG, o calor total gerado foi maior que o observado nas pastas com nSC, com o aumento máximo de 3% na nSG_1,61% em relação a nSC_1,61%.

Tabela 5.25 – Dados dos períodos de hidratação e calor acumulado das pastas de cimento com nanossílicas.

Parâmetros		Ref.	nSG			nSC		
			0,35%	0,85%	1,61%	0,35%	0,85%	1,61%
Per. de Dorm.	Início (h)	0,49	0,54	0,58	0,58	0,49	0,54	0,58
	Fim (h)	2,69	3,97	3,93	3,76	3,2	4,02	4,71
	Duração (h)	2,20	3,43	3,35	3,18	2,71	3,48	4,13
	Fluxo mín.(mW/g de cimento)	0,51	0,44	0,42	0,44	0,39	0,41	0,43
Per. de Acel.	Taxa de liberação de calor (mW/g/h)	0,46	0,62	0,68	0,68	0,49	0,64	0,72
Pico 1	Fluxo de calor max. (mW/g de cimento)	3,13	3,68	4,03	3,98	3,28	3,89	4,06
	Tempo de ocorrência (h)	10,17	10,82	10,68	10,32	10,65	10,65	10,91
Pico 2	Fluxo de calor (mW/g de cimento)	3,11	3,79	4,23	4,20	3,27	4,05	4,30
	Tempo de ocorrência (h)	12,21	12,31	12,00	11,78	12,76	12,16	12,24
Calor acumulado (J/g de cimento)		302,91	315,39	335,79	336,09	313,44	328,12	326,37

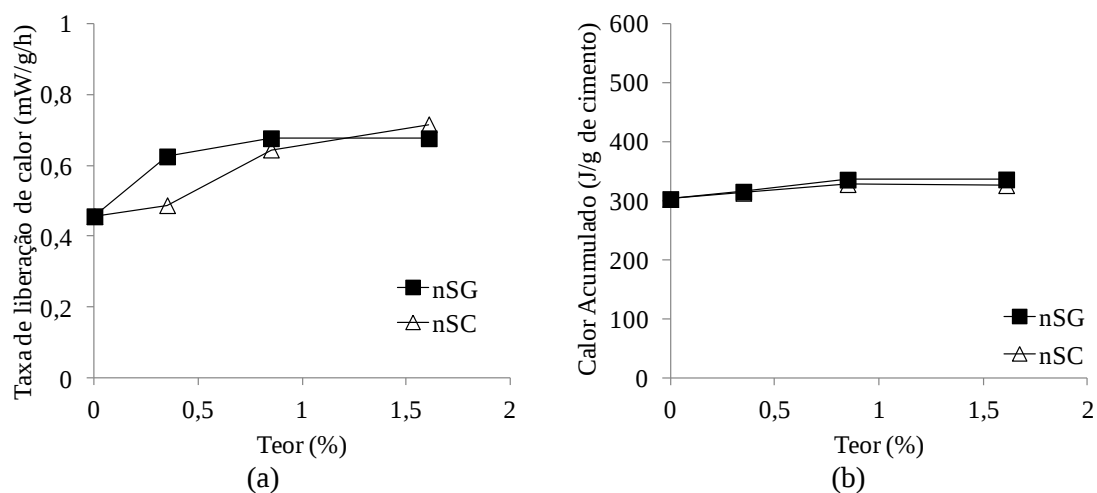


Figura 5.67 – Variação da taxa de liberação de calor (a) e calor total gerado (b) na pasta de referência e pastas com nSG e nSC nos teores de 0,35%, 0,85% e 1,61% em relação a massa de cimento.

5.6.2 Comportamento mecânico

As curvas típicas tensão *versus* deformação das pastas com nSG e nSC, após 28 dias de cura, são mostradas na Figura 5.68. A partir das curvas foram calculados os valores médios de deformação de pico na compressão (ϵ) e módulo de elasticidade (E) - com seus respectivos coeficientes de variação (CV), como indicado na Tabela 5.26.

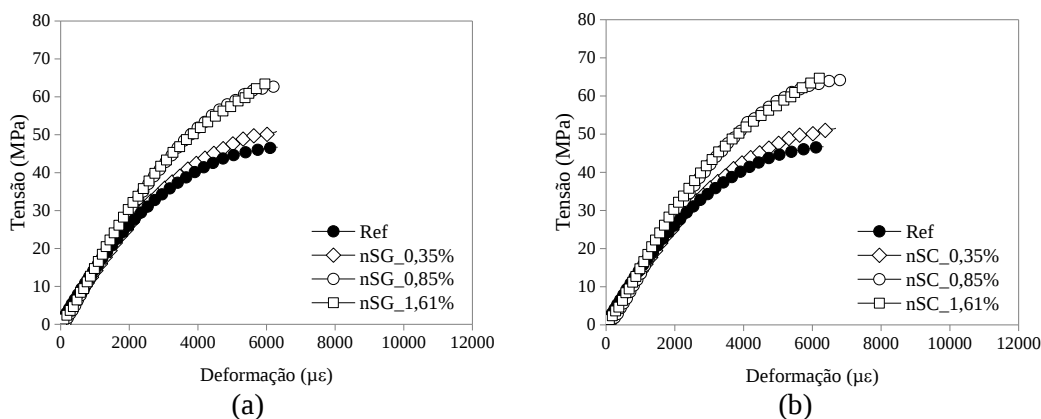


Figura 5.68 - Curvas típicas tensão *versus* deformação das pastas com nSG (a) e nSC (b) com 28 dias de cura.

Tabela 5.26 - Módulo de elasticidade e deformação de pico das pastas com nSG e nSC com 28 dias de cura.

Teor de substituição (%)	Módulo - CV (GPa, %)	Deformação - CV ($\mu\epsilon$, %)
Ref	14,0 - 5,0	6341,5 - 3,4
nSG_0,35%	13,0 - 6,2	6050,0 - 1,8
nSG_0,85%	15,5 - 3,2	5982,7 - 7,0
nSG_1,61%	15,8 - 2,2	6338,9 - 4,7
Ref	14,0 - 5,0	6341,5 - 3,4
nSC_0,35%	13,7 - 0,8	6196,8 - 10,0
nSC_0,85%	15,7 - 4,6	6722,9 - 5,5
nSC_1,61%	16,5 - 5,1	6601,0 - 8,7

Na Figura 5.69a pode-se observar a variação do módulo de elasticidade nas pastas com nSG e nSC, em função do teor de nanopartícula nas pastas. Os resultados mostraram que os valores de módulos de elasticidades das pastas nSG_0,35% e nSC_0,35% não apresentaram diferenças significativas com relação ao valor observado para a referência (ANOVA, $p < 0,10$). Os valores obtidos para as pastas nSG_0,85% e nSC_0,85% foram maiores que o observado na referência, bem como o módulo das pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%. Os valores de módulo, observados nas pastas com

nSC e nSG, não apresentaram diferenças estatísticas significativas, entre as pastas com os mesmos teores de substituição do cimento.

Os valores de deformação de pico na compressão das pastas podem ser visualizados na Figura 5.69-b. As deformações de pico das pastas com nSC e nSG não foram diferentes estatisticamente entre si e, em comparação aos valores de deformação de pico da referência (ANOVA, $p < 0,10$).

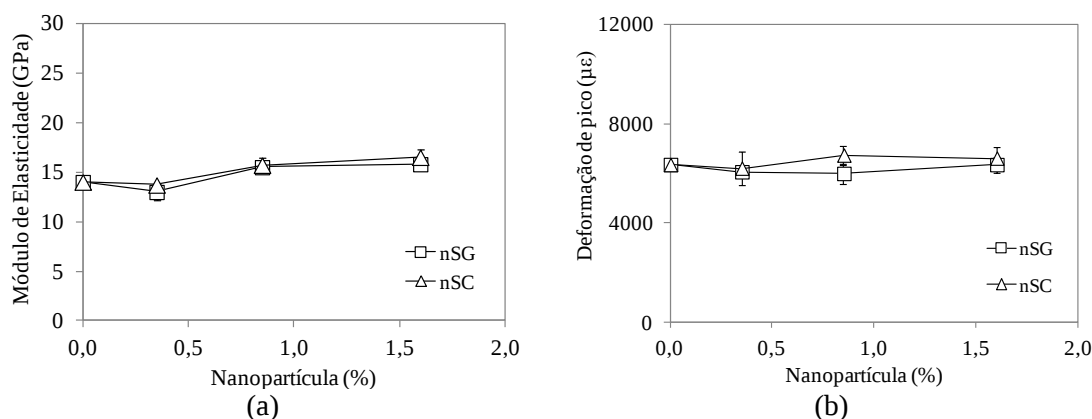


Figura 5.69 - Módulo de elasticidade (a) e deformação de pico (b) das pastas com nSG e nSC, com 28 dias de cura.

Os resultados de resistência à compressão das pastas com nSC e nSG são apresentados na Tabela 5.27 e Figura 5.70. Os resultados mostraram que aos 3 dias de cura, Figuras 5.70a, as pastas nSG_0,35% e nSG_0,85% não apresentaram aumentos significativos em relação à pasta de referência e à nSG_0,35%, aos 181 dias (Figuras 5.70a) (ANOVA, $p < 0,10$). A resistência das pastas nSG_0,85% e nSG_1,61% não foram diferentes estatisticamente entre si à partir dos 7 dias de idade.

No estudo desenvolvido por SOBOLEV *et al.* (2010) em argamassas (relação água material seco igual a 0,30 e 0,25% de sílica xerogel produzida a partir do tetraetoxissilano), o incremento da resistência à compressão foi de 12% em relação à resistência da referência, menor que o observado na pasta nSG_0,35%, de 23%.

Os incrementos na resistência à compressão das pastas com nSG_1,61% aos 3, 7, 28, 56 e 181 dias foram de 149%, 155%, 39%, 36% e 12%, respectivamente. Esse desempenho foi atribuído à estrutura amorfa (Figura 5.54) e partículas nanométricas (Figura 5.55) da sílica gel que contribuíram para essa elevada reatividade. Desde as primeiras horas de hidratação, a sílica gel acelerou as reações de hidratação do cimento, como observado nas curvas de calorimetria isotérmica apresentadas na Figura 5.64.

O incremento da resistência à compressão diminuiu à medida que a idade de cura aumentou, o que pode ser atribuído ao fato de que a hidratação do cimento em idades mais avançadas ser controlada pela capacidade de difusão de íons através dos hidratos, como afirmado por HOU *et al.* (2015), que estudaram os produtos de hidratação de nanossílica e afirmaram que a difusão de íons diminui o grau de hidratação do cimento e desacelerou o ganho de resistência mecânica.

Na Figura 5.70b, pode-se observar o comportamento mecânico das pastas com nSC. Os resultados mostraram que aos 3 dias de cura, somente a nSC_1,61% apresentou resistência maior que a referência (incremento de 151%). Aos 7 dias, todas as pastas com nSC obtiveram resistências maiores estatisticamente que a referência (ANOVA, $p < 0,10$), o maior aumento foi de 143%, obtido pela pasta nSC_1,61%. Esses incrementos foram atribuídos à estrutura amorfa e a elevada área superficial, de 194.467 m²/kg, da nSC.

ZAPATA *et al.* (2013) e RONG *et al.* (2015) também obtiveram pastas de cimento com maior resistência que o registrado para as amostras de referência e, de acordo com SHIH *et al.* (2006), o aumento de resistência proporcionado pelas nanossílicas pode ser atribuído ao feito de empacotamento e, segundo, ao efeito pozolânico.

Com 28 dias de idade, as resistências das pastas nSC_0,85% e nSC_1,61% não foram diferentes estatisticamente e, o maior aumento em relação à pasta de referência foi de 18% (observado na nSC_0,85%). Aos 56 dias, todas as pastas com nSC foram mais resistentes estatisticamente que a pasta de referência (ANOVA, $p < 0,10$). O máximo valor observado foi obtido com a pasta nSC_1,61%, o que indicou o aumento de 36% da resistência à compressão em relação à resistência da pasta da referência. Na última idade estudada, 181 dias, somente as pastas nSC_0,85% e nSC_1,61% foram mais resistentes estatisticamente que a referência (incremento foi de 12%).

Tabela 5.27 - Valores de resistência à compressão axial das pastas com nSG e nSC com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.

Pasta	Resistência à compressão - CV (MPa, %)				
	3 dias	7 dias	28 dias	56 dias	181 dias
Ref	20,72 - 8,6	23,75 - 5,1	44,6 - 5,4	50,1 - 2,5	61,8 - 1,1
nSG_0,35%	18,9 - 4,6	48,5 - 6,4	54,8 - 0,7	57,8 - 4,1	57,7 - 1,0
nSG_0,85%	20,3 - 0,2	54,7 - 6,2	65,0 - 3,1	66,7 - 4,4	72,6 - 1,8
nSG_1,61%	51,6 - 0,5	60,5 - 1,7	62,0 - 3,6	68,35 - 1,9	69,4 - 1,3
nSC_0,35%	17,4 - 4,7	37,7 - 3,1	50,7 - 2,5	57,4 - 2,6	56,5 - 1,1
nSC_0,85%	20,3 - 0,2	51,4 - 4,4	62,7 - 3,0	64,6 - 1,0	68,8 - 2,2
nSC_1,61%	52,0 - 0,3	57,8 - 5,0	60,3 - 0,6	73,0 - 0,4	68,7 - 3,1

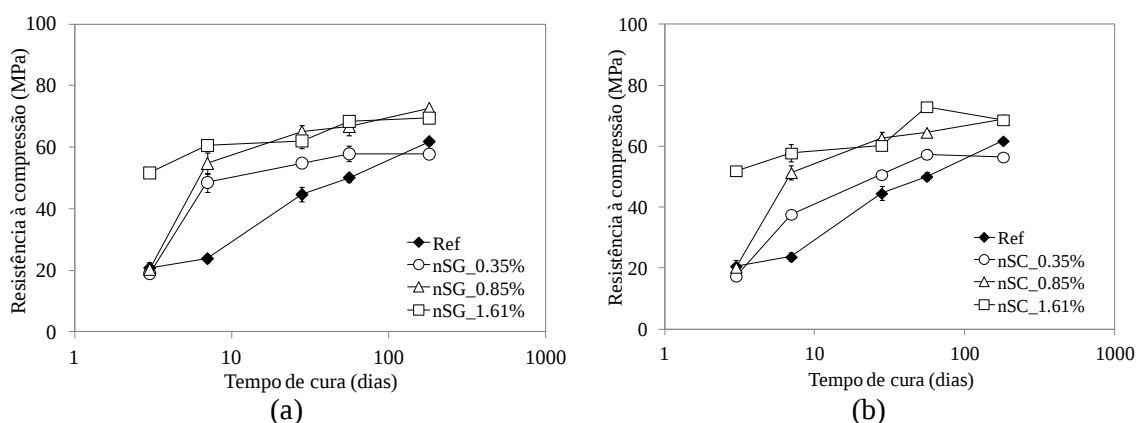


Figura 5.70 - Resistência à compressão axial das pastas com nSG (a) e nSC (b) com 3, 7, 28, 56 e 181 dias de cura.

Na Figura 5.71, foi realizada a comparação do desempenho mecânico das pastas com nSG e nSC, em relação aos teores de nanopartículas utilizados. Na Figura 5.71a, estão os valores de resistência à compressão das pastas nSG_0,35% e nSC_0,35%. Os resultados mostraram que a resistência à compressão das pastas não foram diferentes estatisticamente (ANOVA, $p < 0,10$), com exceção do observado aos 7 dias de idade, onde a nSG_0,35% apresentou um incremento de resistência, de 29%, em relação à pasta nSC_0,35%.

Nas pastas nSG_0,85% e nSC_0,85%, Figura 5.71b, observou-se que o comportamento mecânico das pastas foi semelhante em todas as idades, com exceção dos 181 dias, onde a nSG_0,85% apresentou resistência maior estatisticamente que a nSC_0,85% (ANOVA, $p < 0,10$).

Na Figura 5.71c, pode-se observar a resistência à compressão das pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, os resultados indicaram que as pastas não apresentaram resistências diferentes estatisticamente entre si nas idades estudadas, com exceção da idade de 56 dias onde a nSG_1,61% foi mais resistente estatisticamente que a nSC_1,61%.

De maneira geral, a análise da resistência à compressão axial indicou que a variação do teor de nSG e nSC modificou o comportamento mecânico das pastas em relação ao observado na pasta de referência. Nessas amostras os módulos de elasticidade foram ligeiramente maiores que o observado na pasta de referência, sem apresentar modificações significativas na deformação de pico na compressão aos 28 dias de cura.

A comparação da resistência à compressão das pastas com nSG e nSG mostrou que o comportamento mecânico das amostras não apresentou diferença estatística na maioria das idades estudadas. Mas, em algumas idades e teores (nSG_0,35%, aos 7 dias; nSG_0,85% aos 181 dias e nSG_1,61% aos 56 dias de idade), as pastas com nSG apresentaram resistências maiores estatisticamente que o observado nas pastas com nSC (ANOVA, $p < 0,10$).

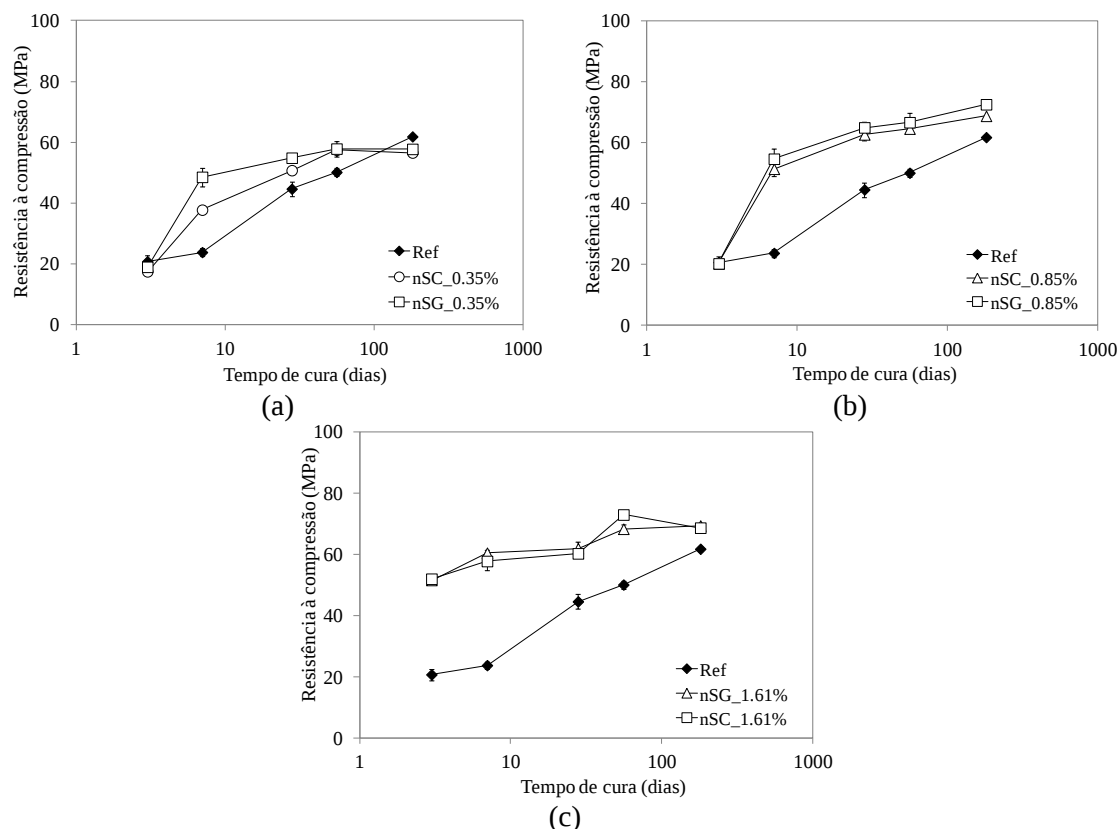


Figura 5.71 - Resistência à compressão axial das pastas com nSG e nSC com os teores de 0,35% (a), 0,85% (b) e 1,61% (c).

5.6.3 Análise dos produtos de hidratação por termogravimétrica

A análise termogravimétrica das pastas com nSG foi realizada nas idades de 24 horas, 3 dias e 28 dias. As curvas DTG da pasta de referência, nSG_0,35%, nSG_0,85% e nSG_1,61% são mostradas nas Figuras 5.72a (24 horas), -b (3 dias) e -c (28 dias). Com 24 horas de cura (Figura 5.72a), as pastas apresentaram picos endotérmicos em torno das mesmas temperaturas que o observado na pasta de referência. Em torno de 84 °C observou-se o pico referente à desidroxilação da AFt e C-S-H e, em 430 °C a desidroxilação do CH. Acima de 600 °C ocorreu somente a perda de massa proveniente da descarbonatação do CaCO_3 .

Aos 3 e 28 dias de idade, Figura 5.72b-c, a perda de massa até 250 °C foi atribuída a perda da água ligada ao AFm, C-S-H e C_2ASH_8 . Os picos referentes a esses produtos da hidratação do cimento foram maiores e deslocados para temperaturas maiores, em comparação a curva da pasta de referência, o que foi atribuído às ligações

estrutural mais forte dos produtos de hidratação e a maior quantidade de silicatos e aluminatos hidratados na pasta com nSG. Em seguida foram registradas as perdas de massa referente à decomposição do CH (em torno de 450 °C e da descarbonatação do CaCO_3 , acima de 600 °C). O que está de acordo com as perdas de massa de materiais cimentício observadas na literatura (GABROVŠEK *et al.*, 2006 e DILNESA *et al.*, 2014; LCPC, 2002; GONÇALVES *et al.*, 2008; ZHANG e SCHERER, 2011).

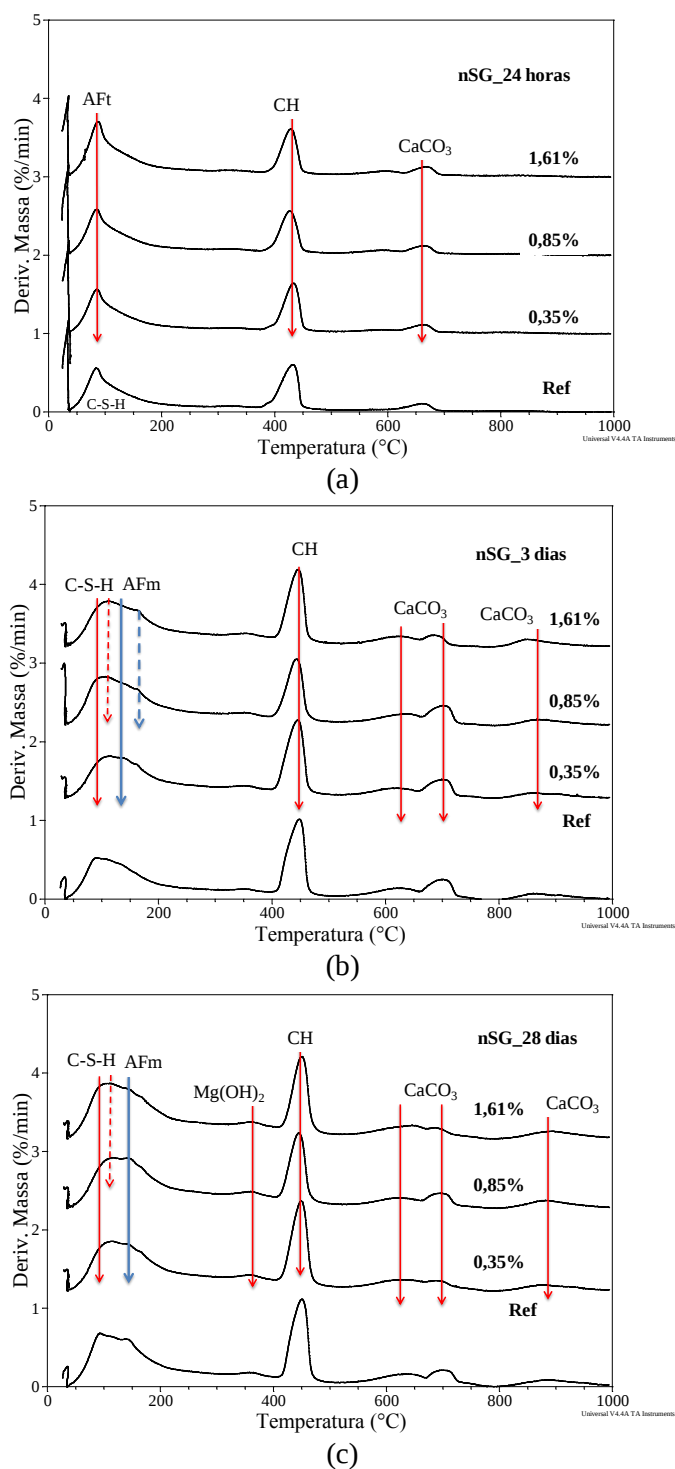


Figura 5.72 - Curvas DTG das pastas com pastas com nSG nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).

A partir das curvas TG, a quantidade de água combinada e CH nas pastas com nSG foram determinadas e podem ser observadas na Tabela 5.28. Na Figura 5.73a estão os valores obtidos, em função do tempo de hidratação. Os resultados indicaram que a quantidade de água combinada foi maior nas pastas com nSG do que na pasta de

referência e, de forma mais acentuada na idade de 3 dias em comparação a idade de 28 dias.

As quantidades de CH nas pastas com nSG são apresentadas na Figura 5.73b. Os resultados mostraram que o menor teor de nSG (nSG_0.35%) causou um leve aumento na quantidade de CH, o que foi atribuído ao efeito de nucleação (LAND e STEPHAN, 2012) e, os demais teores (nSG_0.85% e nSG_1.61%) uma leve redução decorrente do consumo por atividade pozolânica. Esses resultados confirmam com os resultados de atividade pozolânica da nSG, de 1.378 mg de CaO/g de amostra e a elevada pureza, 91,94% de SiO₂, apresentado anteriormente nas Tabelas 5.20 e 5.19, respectivamente.

A maior quantidade de água combinada nas pastas com nSG, aos 3 dias de idade, pode ser atribuída a formação de mais aluminatos hidratados que de silicatos hidratados, uma vez que a nSG apresentou 3,45% de Al₂O₃ (Tabela 5.19) e estrutura completamente amorfa, como observado no difratograma de raios X da Figura 5.54.

Tabela 5.28 - Valores de água combinada e CH nas pastas com nSG.

Pasta	Idade	Água combinada (%)	CH (%)
Ref	24h	6,6	13,0
	3 dias	8,7	28,7
	28 dias	12,6	20,6
nSG_0,35%	24h	6,5	12,7
	3 dias	10,1	18,9
	28 dias	13,2	22,2
nSG_0,85%	24h	7,1	12,0
	3 dias	11,8	16,9
	28 dias	13,5	18,5
nSG_1,61%	24h	8,0	11,9
	3 dias	10,9	18,3
	28 dias	14,7	19,9

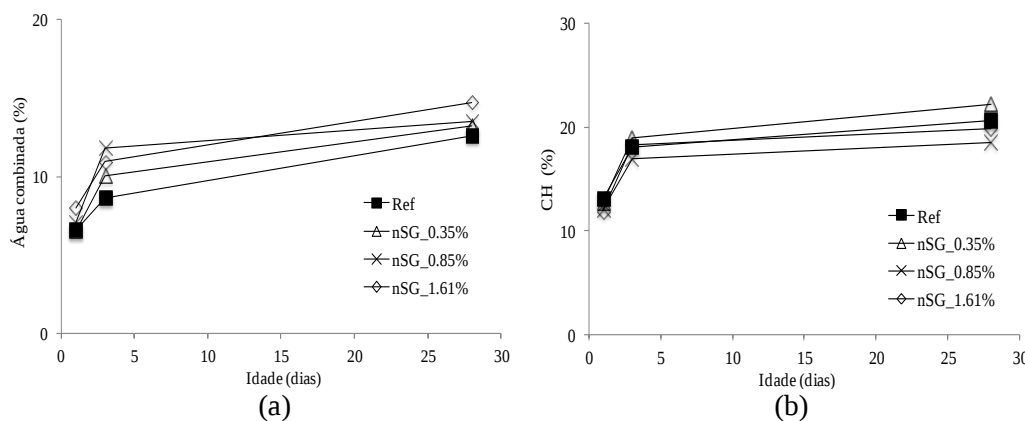


Figura 5.73 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b), em função do tempo de cura, nas pastas com nSG.

A análise termogravimétrica das pastas com nSC também foi realizada nas idades de 24 horas, 3 dias e 28 dias. As curvas DTG da pasta de referência, nSC_0,35%, nSC_0,85% e nSC_1,61% são mostradas nas Figuras 5.74a (24 horas), -b (3 dias) e -c (28 dias). Nas pastas com 24 horas de cura, Figura 5.74a, foram observados picos endotérmicos em 84 °C e 430 °C, decorrentes da decomposição da AFt e C-S-H, e CH, respectivamente. A descarbonatação do CaCO_3 ocorreu em temperaturas acima de 600 °C.

Nas pastas com 3 dias de cura, Figura 5.74b, observou-se um deslocamento dos picos endotérmicos que ocorrem até 250 °C – o primeiro pico a 89 °C (pasta de referência) deslocou para 103 °C (pastas com nSC) e o segundo pico que estava em 127 °C (pasta de referência) foi para 158 °C (pastas com nSG) –, o que indica que os produtos de hidratação formados apresentam ligações mais fortes com a água combinada em sua estrutura, o que causou a desidroxilação em temperaturas maiores. O pico em 448 °C foi atribuído a desidroxilação do CH e, os picos endotérmicos em 620 °C, 698 °C e 864 °C dizem respeito da decomposição do CaCO_3 .

Nas pastas com 28 dias de cura (Figura 5.74c), os picos endotérmicos ocorreram em temperaturas similares aos registrados nas amostras com 3 dias de cura. As pastas com nSC apresentaram maior perda de massa antes de 250 °C que a pastas de referência e, também o deslocamento do primeiro pico (de 91 °C para 106 °C), o que também indica produtos de hidratação com ligações estruturais mais fortes.

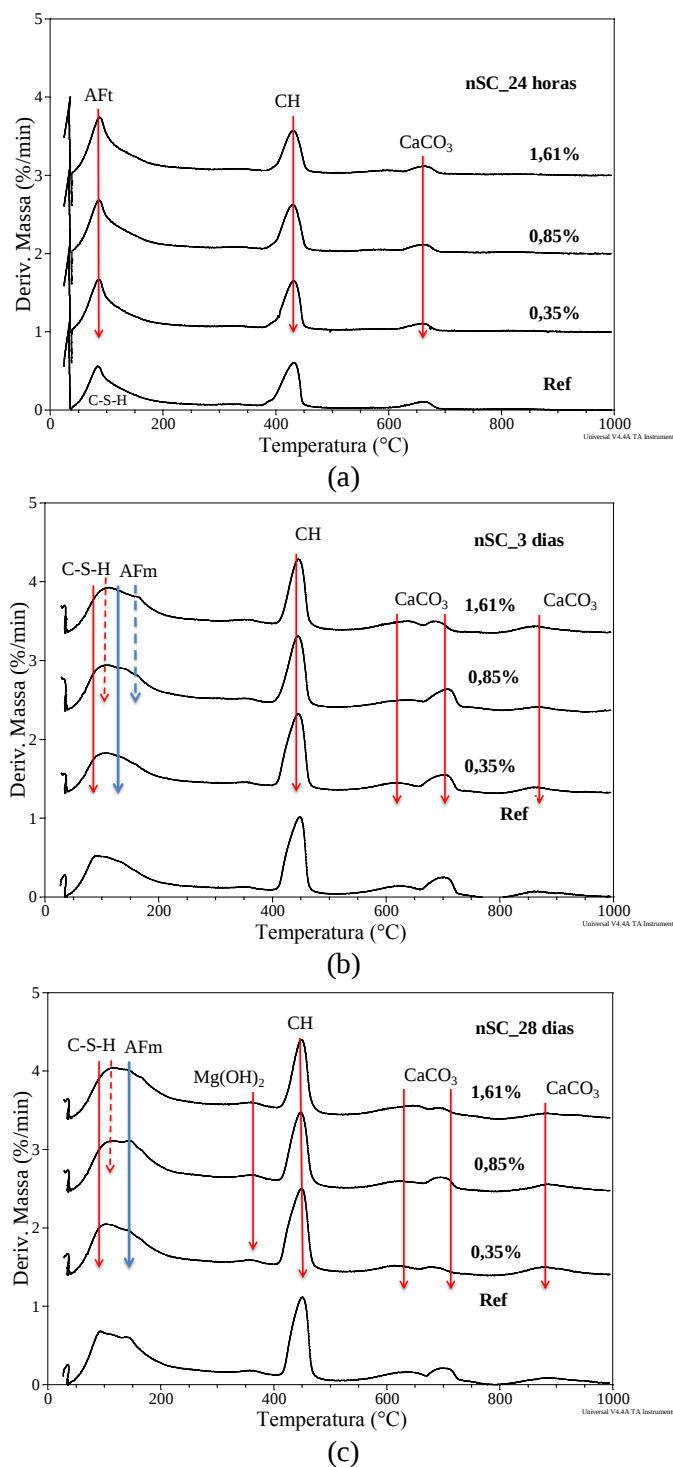


Figura 5.74 - Curvas DTG das pastas com pastas com nSC nas idades de 24 horas (a), 3 dias (b) e 28 dias (c).

Na Tabela 5.29, estão os valores de água combinada e CH calculados para as pastas com nSC. Os resultados indicaram que a quantidade de água combinada foi maior nas pastas nSC_0,85% e nSC_1,61%, e essa diferença em relação a pasta de referência foi maior aos 3 dias de idade, como pode ser observado na Figura 5.75a. A

quantidade de CH na pasta nSC_0,35% aumentou, como igualmente observado na pasta com nSG (Figura 5.73b). Nas pastas nSC_0,85% e nSC_1,61%, observou-se uma redução do CH nas pastas devido à reação pozolânica.

Tabela 5.29 - Valores de água combinada e CH nas pastas com nSC.

Pasta	Idade	Água Combinada (%)	CH (%)
Ref	24h	6,6	13,0
	3 dias	8,7	18,0
	28 dias	12,6	20,6
nSC_0,35%	24h	7,1	13,2
	3 dias	8,9	19,1
	28 dias	12,9	22,7
nSC_0,85%	24h	7,9	13,6
	3 dias	11,4	18,7
	28 dias	13,8	20,3
nSC_1,61%	24h	8,4	12,0
	3 dias	11,0	17,3
	28 dias	13,7	19,2

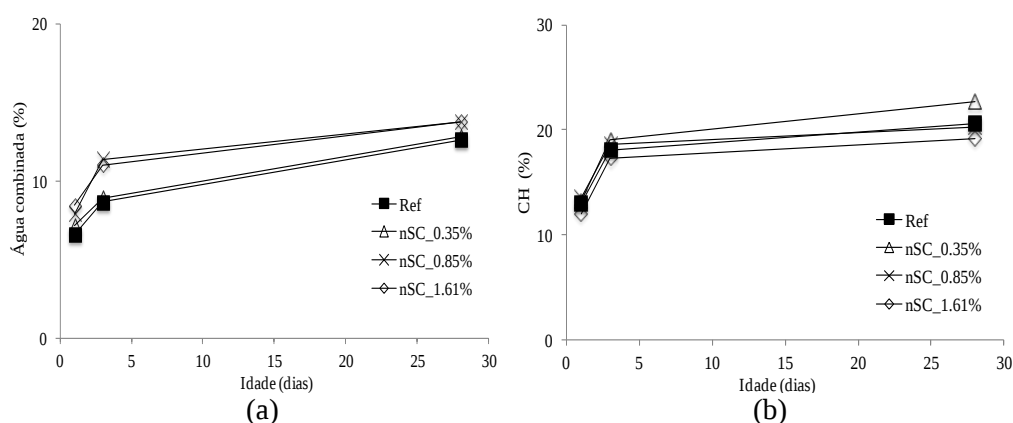


Figura 5.75 - Quantidade de água combinada (a) e CH (b), em função do tempo de cura, nas pastas com nSC.

Comparando o desempenho da nSG e nSC com os mesmos teores, observou-se que na pasta nSG_0,35% (Figura 5.76a) a quantidade de água combinada foi maior, principalmente aos 3 dias, em relação a nSC_0,35%. Porém, a quantidade de CH foi similar nas duas pastas, em todas as idades (Figura 5.76b). Os resultados de calorimetria isotérmica, mostraram que a nSG_0,35% apresentou maior quantidade de calor durante as primeiras horas de hidratação em comparação a nSC_0,35%, o que indicou maior

reatividade da pasta com sílica gel, apesar do incremento na resistência à compressão, ocorrer discretamente aos 28 dias.

Nas pastas nSG_0,85% e nSC_0,85%, observou-se que a quantidade de água combinada foi similar em todas as idades e, os valores obtidos foram maiores, em relação a pasta de referência (Figura 5.76c). O que está de acordo com os resultados de resistência à compressão, que mostraram que o comportamento mecânico não apresentou grande diferença entre as amostras. A quantidade de CH, foi menor na pasta nSG_0,85%, em todas as idades (Figura 5.76d).

Com o teor de 1,61%, os resultados mostraram que as pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% possuíam mais água combinada que a pasta de referência com apenas 24 horas de hidratação (Figura 5.76e) e, que até 3 dias de idade os valores são similares nas duas pastas. Com 28 dias, a pasta nSG_1,61% apresentou maior quantidade de água combinada que a pasta nSC_1,61%. A quantidade de CH, Figura 5.76f, foi sutilmente menor nas pastas com nSC_1,61%. O calor acumulado durante a hidratação dessas pastas por quase 7 dias não apresentaram grandes diferenças entre si, bem como a resistência à compressão inicial aos 3 e 7 dias.

De maneira geral, a análise termogravimétrica das pastas com nSG e nSC mostrou que, em relação a referência, a nSG e a nSC aumentaram a quantidade de água quimicamente ligada e, dependendo do teor utilizado, pode haver consumo de CH. Aumentos mais expressivos foram observados nos teores de água quimicamente ligada que, nas quantidades de CH, principalmente no teores de 0,85% e 1,61% de nanossílica.

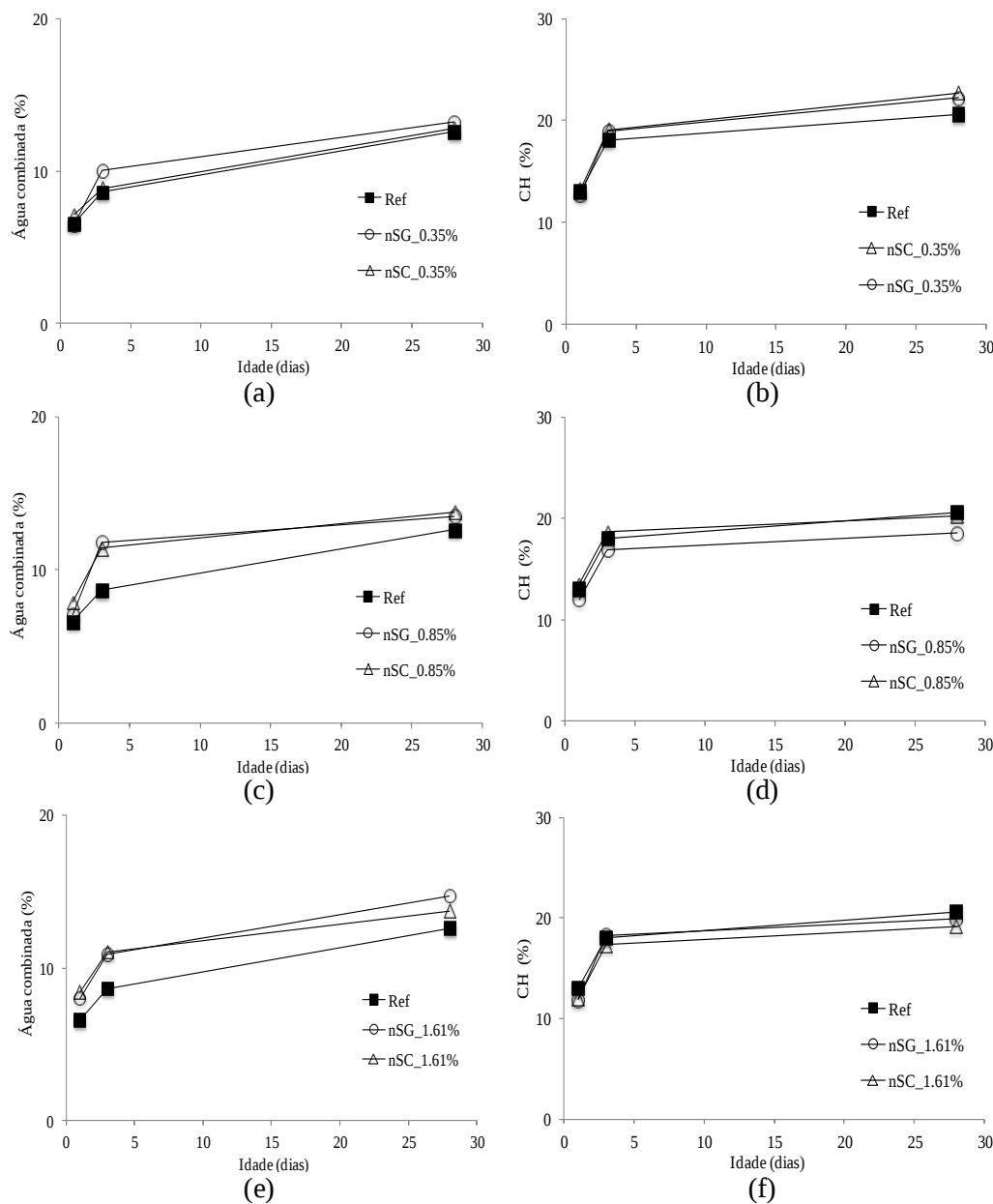


Figura 5.76 - Quantidade de água combinada e CH nas pastas com teores de nSG e nSC de: 0,35% (a-b), 0,85% (c-d) e 1,61% (e-f) com 24 horas, 3 dias e 28 dias de cura.

5.6.4 Estrutura molecular dos silicatos por RMN MAS ^{29}Si

Os espectros de RMN MAS ^{29}Si da nSG e nSC são apresentados na Figura 5.77. O espectro da amostra de nSG mostrou três grupos de ligações. O pico de maior intensidade ocorreu em -110,58 ppm atribuído a ligação Q_4 , que compõe a estrutura molecular da sílica, o deslocamento químico em -101,25 ppm indicou a ligação Q_3 e o pico de baixa intensidade em -89,00 ppm, indicou a presença de estruturas Q_2 . Esses

deslocamentos químicos estão de acordo com o observado por GERMANO (2008), que analisou uma amostra de sílica gel organofuncionalizada por RMN MAS ^{29}Si e observou esses três grupos estruturais. A amostra de nSC apresentou espectro semelhante ao observado para a amostra de nSG, mas sem as ligações Q_2 .

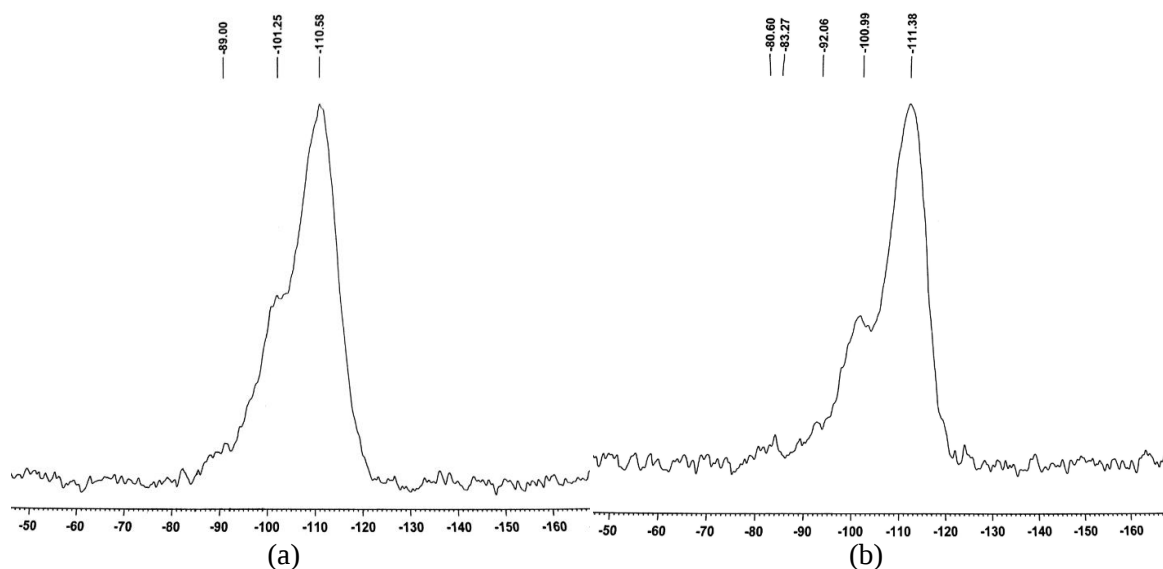


Figura 5.77 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da nSG (a) e nSC (b).

Os espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 3 dias de idade, são apresentados na Figura 5.78. Os espectros de RMN MAS ^{29}Si estão de acordo com os observados na literatura (ANDERSEN *et al.*, 2004, GAITERO *et al.*, 2008); GALVÃO, 2010); BARBERENA-FERNÁNDEZ *et al.*, 2015).

A pasta nSG_1,61%, em comparação com a pasta de referência, apresentou uma redução de unidades Q_0 , que dizem respeito as fases $\beta\text{-C}_2\text{S}$ (-71,14 ppm) e C_3S (-72,87 ppm) presentes no cimento Portland, o que indicou que a reação de hidratação do cimento foi maior na amostra com nSG. Em contrapartida, ocorreu um aumento do pico relacionado às unidades Q_1 (-79,00 ppm) referente ao silício nas ligações terminais da cadeia do C-S-H.

Os valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectros de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência e nSG_1,61%, com 3 dias de cura são mostrados na Figura 5.79. Com as mudanças de intensidades observadas nos espectros, a área referente às unidades estruturais Q_1 na referência, que foi de 38,78%, passou para 47,44% na nSG_1,61%.

Além dessas unidades estruturais (Q_0 e Q_1), também foi observado no espectro da Figura 5.78 a presença de unidades $Q_2(1Al)$, em -81,13 ppm, referente ao alumínio na estrutura do C-S-H e, também, unidades Q_2 , que compõem a parte interna da cadeia do C-S-H (-84,33 ppm), o que indicou uma maior polimerização do C-S-H na pasta nSG_1,61% em relação a pasta de referência.

Comparando os espectros de RMN MAS ^{29}Si da nSG_1,61% com o da nSC_1,61%, com 3 dias de idade, observou-se que as pastas apresentaram espectros semelhantes. As áreas dos picos referentes às estruturas Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectros de RMN MAS ^{29}Si (Figura 5.79) indicaram também que os espectros foram compostos por quantidades aproximadas de unidades estruturais. Esse resultado justificou o comportamento mecânico similar entre as nSG_1,61% e a nSC_1,61%, com 3 dias de cura (Figura 5.71) no qual, as pastas apresentaram comportamento mecânico similar, com resistência à compressão axial bastante superior a pasta de referência. Os valores de água quimicamente ligada na nSG_1,61% e a nSC_1,61%, determinadas por análise termogravimétrica, também mostraram que essas duas pastas apresentaram valores similares de água quimicamente ligada, e que esses valores foram maiores que o observado para a pasta de referência (Figura 5.76).

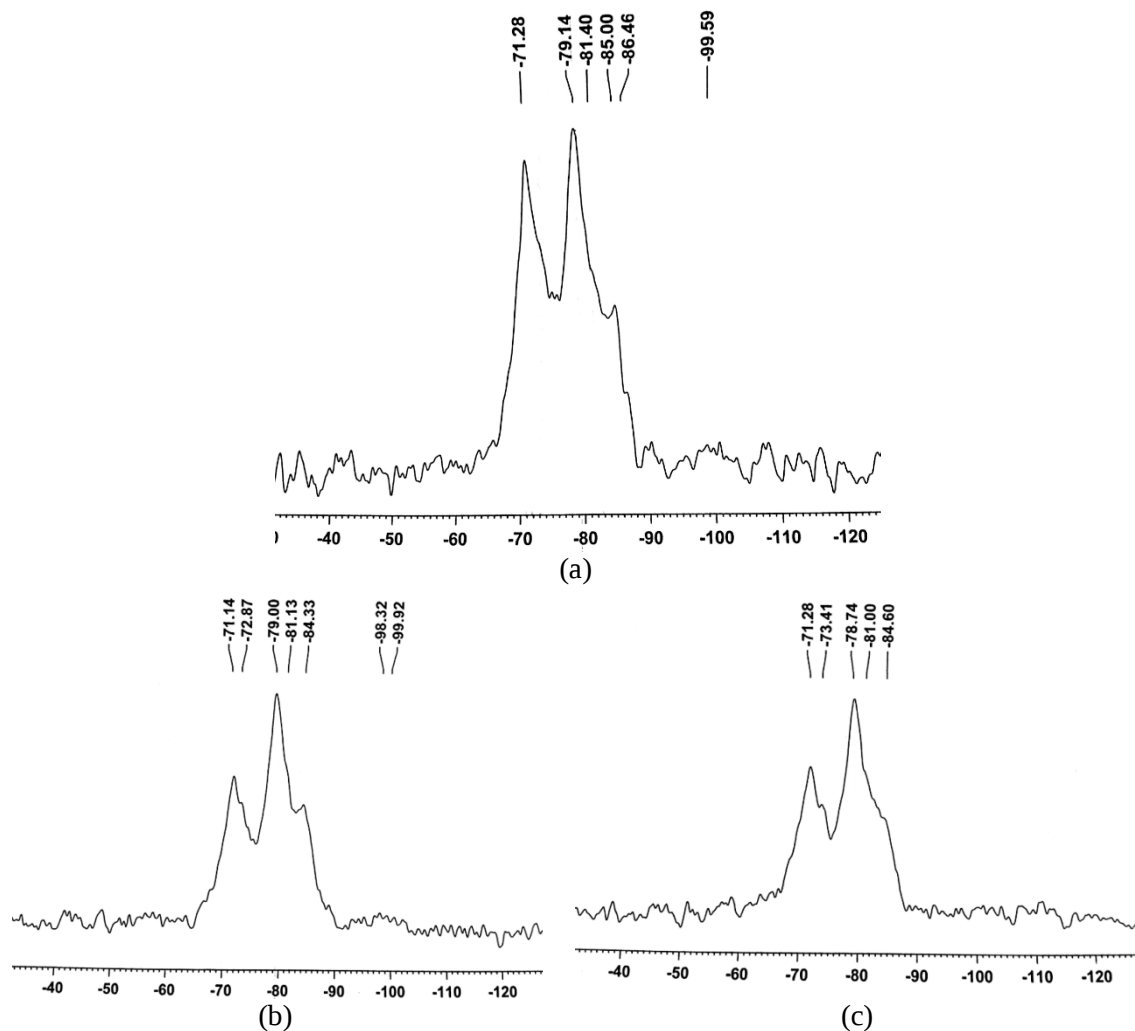


Figura 5.78 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 3 dias de cura.

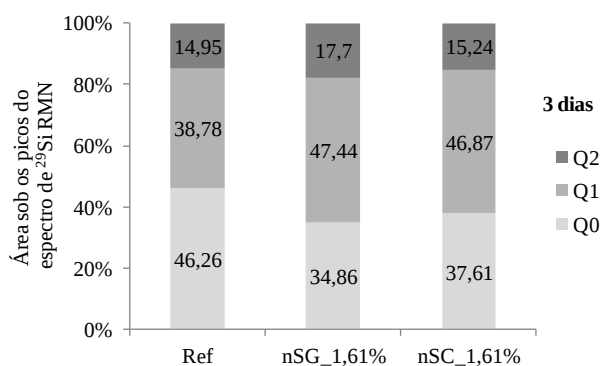


Figura 5.79 - Valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectros de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 3 dias de cura.

Na Figura 5.80 são apresentados os espectros obtidos para as pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 28 dias de cura. No espectro da pasta nSG_1,61% foi observado, em relação ao espectro da pasta de referência, que ocorreu uma diminuição do pico referente às unidades Q_0 , em -71,51 ppm e -73,40 ppm, referente às fases do cimento não hidratado, β -C₂S e C₃S, respectivamente. Também foi observado um pequeno aumento na intensidade do pico Q_1 (-79,21 ppm) da nSG_1,61%. Porém, a maior diferença ocorreu com relação à intensidade das unidades Q_2 onde também ocorreu um ombro mais definido no deslocamento químico de -81,38 ppm ($Q_2(1Al)$), indicando que o tetraedro AlO_4 substituiu o tetraedro de silício na estrutura do C-S-H, isso foi atribuído a presença de AlO_4 na amostra de nSG. Outra mudança ocorreu no pico em -84,62 ppm, o que indicou que a pasta possuía mais tetraedros de ligação, Q_2^b . Essas ligações estruturais do C-S-H também foram identificadas nos estudos realizados por MASSAZA (1998) e BENSTED e BARNES (2008).

Os espectros das pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 28 dias de cura apresentaram uma pequena diferença no pico Q_0 . Na pasta nSC_1,61%, esse pico foi mais largo que o observado na nSG_1,61%, isso indicou que na nSC_1,61% havia mais β -C₂S (-71,24 ppm) e C₃S (-73,00 ppm), referentes as fases do cimento não hidratado. Na nSC_1,61% também não foram observadas as unidades $Q_2(1Al)$, em $\sim$ -81,00 ppm, mas ocorreu a formação das unidades Q_2^p , que são estruturas no fim da cadeia do C-S-H. Esses resultados indicaram que a estrutura do C-S-H formado nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% tem ligações químicas estruturais diferentes, mas estão em quantidades semelhantes nas duas amostras analisadas com 28 dias de idade.

Essa similaridade, na quantidade de C-S-H nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, também foi observada nos valores de área dos picos referentes às estruturas Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectro de RMN MAS ²⁹Si da nSG_1,61% com o da nSC_1,61% e referência (Figura 5.81). Os resultados mostraram que as unidades Q_0 , na pasta de referência, foi de 37,38% e na pasta nSG_1,61% passou para 23,93%. Essa redução também foi observada na nSC_1,61%.

A comparação entre os valores de área sob os espectros das pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% mostrou que as pastas apresentaram proporções similares das unidades estruturais Q_1 e Q_2 . Isso está de acordo com os valores de resistência à compressão aos 28 dias, onde as amostras apresentaram valores de resistência mecânica axial, semelhantes e maiores que o registrado na pasta de referência (Figura 5.71).

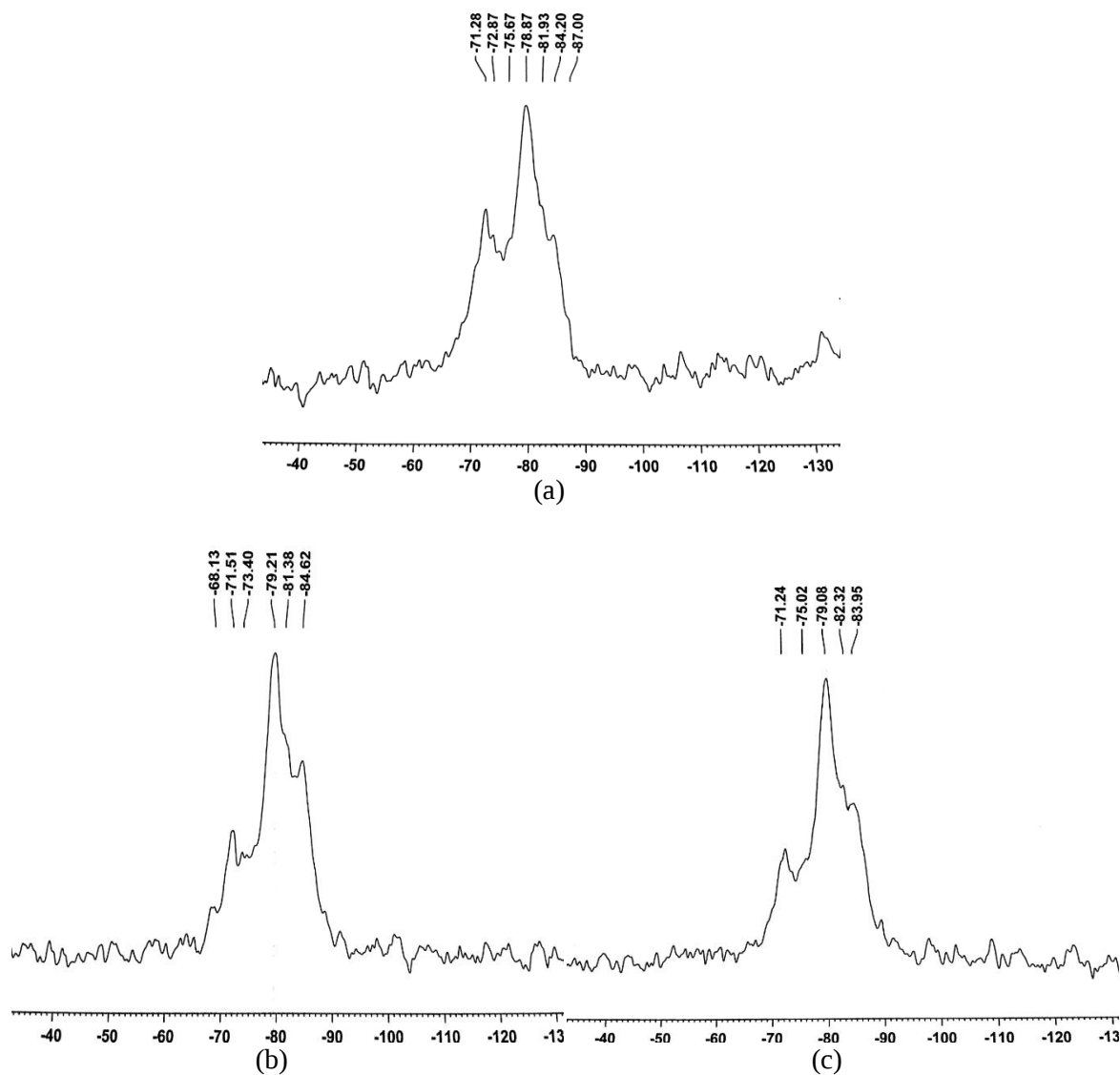


Figura 5.80 - Espectros de RMN MAS ^{29}Si da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 28 dias de cura.

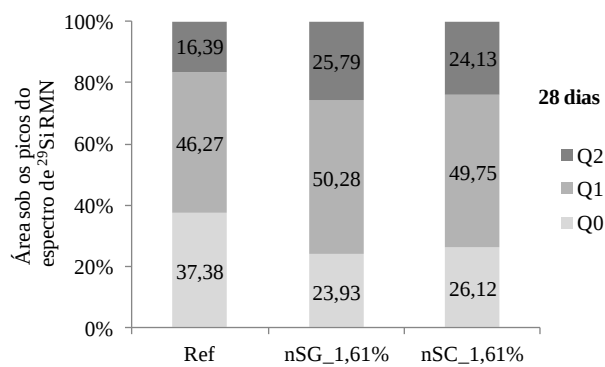


Figura 5.81 - Valores das áreas sob os picos Q_0 , Q_1 e Q_2 nos espectro de RMN MAS ^{29}Si pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias.

A variação do comprimento da cadeia dos silicatos em função das idades de cura da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias de cura é mostrada na Tabela 5.30 e Figura 5.82a. Os resultados mostraram que as pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, aos 3 dias de idade, apresentaram comprimento de cadeia um pouco acima do observado na pasta de referência, o que indica que pode ter ocorrido uma redução da relação Ca/Si e algum aumento no módulo de elasticidade do C-S-H (KUNTHER *et al.*, 2015; FAUCON *et al.*, 1999; GALVÃO, 2010; PEISSER 2009), o que pode justificar o incremento na resistência mecânica, em comparação a referência, aos 3 dias de idade (Figura 5.71). Aos 28 dias de idade, o C-S-H formado nas três pastas apresentou comprimentos médios de cadeia iguais entre si.

Os valores de comprimento de cadeia das pastas com nSG e nSC foram menores do que os resultados observados na literatura para pastas com nanossílica. No estudo realizado por GAITERO *et al.* (2008), por exemplo, o comprimento médio da cadeia foi de 4,0 e a relação Ca/Si de aproximadamente 2,5 para pastas com a/c de 0,4 e 6% de nanossílica. O grau de hidratação dos silicatos determinado pelos autores foi de aproximadamente 0,60. Essa diferença pode ser atribuída ao teor de nanossílica utilizado, pois o aumento do teor de nanossílica causa uma redução da relação Ca/Si na pasta, o que aumenta o comprimento médio das cadeias dos silicatos (PELISSER *et al.*, 2009).

Nas Figuras 5.82b estão a variação do grau de polimerização dos silicatos da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, após 3 e 28 dias de hidratação. A referência, aos 3 dias, apresentou grau de polimerização de 1,16, nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, os valores foram de 1,87 e 1,65, respectivamente. Aos 28 dias de cura, a diferença entre o grau de polimerização dos silicatos foi ligeiramente maior na nSG_1,61% do que na nSC_1,61%, o que pode ser atribuído ao menor tamanho da partícula de nSG em relação à nSC (Figura 3.5 e 5.55), o que pode ter modificado o grau de polimerização dos silicatos nas pastas com nSG em comparação a nSC.

Na Figura 5.82c estão a variação do grau de hidratação dos silicatos da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 3 e 28 dias. O grau de hidratação dos silicatos na referência foi de 0,54 aos 3 dias de cura, e na pasta nSG_1,61% alcançou o valor máximo de 0,65, similar ao observado na nSC_1,61%, de 0,62. Aos 28 dias de cura, os valores obtidos na nSG_1,61% e nSC_1,61% foram de 0,76 e 0,74, respectivamente.

Esses resultados estão de acordo com os resultados de resistência à compressão axial, que mostraram o aumento da resistência à medida que a idade de cura aumentou e, com o incremento de água combinada observado para as pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% aos 3 e 28 dias.

Tabela 5.30 - Graus de polimerização, graus de hidratação e comprimento de cadeia do C-S-H nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias.

Idade	Pasta	Grau de polimerização (Gp)	Grau de hidratação dos silicatos (H)	Comprimento da cadeia (L)
3 dias	Ref	1,16	0,54	2,77
	nSG_1,61%	1,87	0,65	2,75
	nSC_1,61%	1,65	0,62	2,65
28 dias	Ref	1,68	0,63	2,71
	nSG_1,61%	3,18	0,76	3,03
	nSC_1,61%	2,83	0,74	2,97

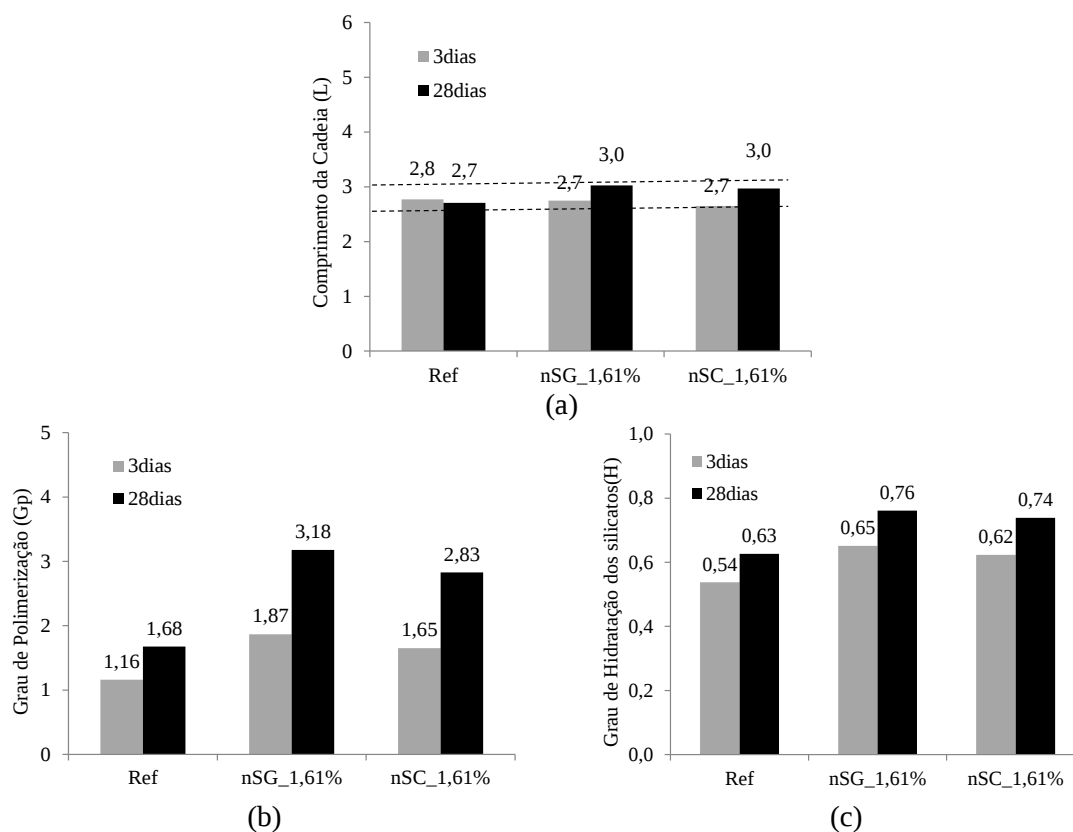


Figura 5.82 – Comprimento da cadeia (a), grau de polimerização (b) e grau de hidratação (c) do C-S-H nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias.

Assim, os resultados de RMN MAS ^{29}Si das pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% indicaram que a nSG e a nSC aceleraram a hidratação dos silicatos em comparação ao observado na pasta de referência. Com 3 dias de cura, nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% ocorreu o aumento das ligações estruturais do C-S-H, tipo Q_1 . Com 28 dias, além do aumento das unidades estruturais Q_1 , foi observado também o aumento das unidades Q_2 . A ligação estrutural $Q_2(1\text{Al})$, que indica a substituição do tetraedro de silício na estrutura do C-S-H pelo tetraedro AlO_4 , foi identificada mais facilmente na nSG_1,61% e nSC_1,61%, ao 3 dias de cura e, aos 28 dias, ocorreu somente na nSG_1,61%.

O comprimento médio da cadeia dos silicatos sofreu modificações discretas aos 3 dias de cura, com valor máximo registrado na pasta nSG_1,61%. Com 28 dias de cura, o comprimento médio das cadeias foi igual nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%. Os graus de polimerização e de hidratação do C-S-H nas pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 e 28 dias, aumentaram com o tempo de cura e com a utilização de nSG e nSC. O grau polimerização e de hidratação dos silicatos sofreu aumentos mais expressivos nas nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias do que com 3 dias de cura, em comparação com a pasta de referência.

A comparação entre a hidratação dos silicatos nas pastas com nSG e nSC mostrou que nas pastas com nSG haviam menores quantidades de unidades estruturais Q_0 , o que indicou a maior quantidade de silicato hidratado. O grau de polimerização e de hidratação dos silicatos na pasta com nSG foi maior que observado na pasta com nSC e o comprimento da cadeia foi similar.

5.6.5 Estrutura molecular dos aluminatos por RMN MAS ^{27}Al

Na Figura 5.83 são mostrados os espectros da nSC e nSG. Nas duas amostras foi observada a presença de alumínio com ligação tetraédrica, Al_{iv} , com deslocamento químico em torno de 54,45 ppm. Devido à diferença entre as intensidades dos picos, os resultados indicam que a nSG apresentou mais alumínio em sua composição, que a nSC. Esse resultado confirma os resultados da composição química da nSG e nSC, que indicou a presença de 3,43% e 1,12% de Al_2O_3 , respectivamente, Tabela 5.2. O óxido de alumínio vem da CBCA3 utilizada na extração da nSG e que permaneceu na amostra de nSG até o fim do processo de extração.

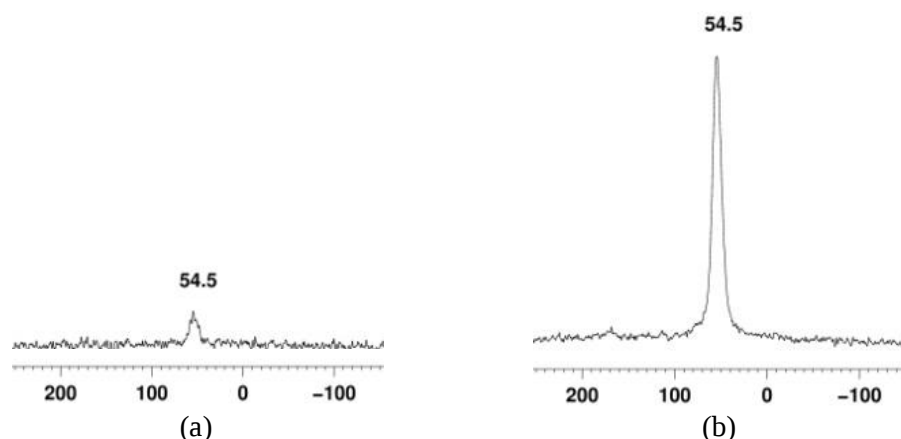


Figura 5.83 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da nSC (a) e nSG (b).

Os espectros de RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência, nSG_1,61%, e nSC_1,61%, com 3 dias de idade, são apresentados na Figura 5.84. O espectro da pasta de referência mostrou a presença de aluminato hidratado (6 ppm), AFm (10 ppm) e AFt (15 ppm) e, de Al nas intercamadas do C-S-H, nas quais o Al^{3+} substitui o Ca^{2+} na estrutura do C-S-H (30 - 40 ppm) e ainda, substituindo o Si^{4+} no C-S-H (60 ppm e 64 ppm) e o Si^{4+} no tetraedro de ligação do C-S-H (73,8 ppm e 75,32 ppm).

O espectro da nSG_1,61%, aos 3 dias, mostrou a presença de aluminato hidratado, em 6 ppm e AFm, em 11 ppm (Al em coordenação octaédrica, Al_{vi}). O pico em 36 ppm é referente ao Al nas intercamadas do C-S-H (Al_{v}), substituindo o Ca^{2+} . E por fim, o pico em 70 ppm, do Al de coordenação Al_{iv} , indicou a presença de Al substituindo o tetraedro de ligação do C-S-H. Essas estruturas estão de acordo com o registrado na literatura (ANDERSEN *et al.*, 2006; BENSTED e BARNES, 2008).

No espectro da pasta nSC_1,61%, foi observado o pico em 10 ppm, referente ao AFm e, em 6 ppm, da fase aluminato hidratado (Al_{vi}). O deslocamento químico em 33 ppm indicou a coordenação Al_{v} decorrente do Al nas intercamadas do C-S-H. O pico em 70 ppm, do Al_{iv} , indicou a presença do Al na estrutura do C-S-H, em lugar do tetraedro de ligação. SKIBSTED *et al.* (1994) demonstraram que a incorporação de um tetraedro AlO_4 na cadeia de tetraedros do silicato sofre uma ressonância separada em espectros de RMN MAS ^{29}Si , em aproximadamente -82 ppm, identificada por Q_2 (1AL), devido ao SiO_4 ligado ao tetraedro AlO_4 , o que também observado por RICHARDSON *et al.* (1993).

Comparando os espectros da nSG_1,61% e nSC_1,61%, observou-se que não foi detectado o pico referente a AFt, como observado na amostra de referência, mas sim, o

pico referente à presença do AFm. SÁEZ DEL BOSQUE *et al.* (2014) também observaram, em pastas de cimento branco, por RMN MAS ^{27}Al , que a nanossílica favoreceu a formação de fases AFm.

Na Figura 5.85 estão indicados os valores das áreas sob os picos referentes às coordenações Al_{iv} , Al_v e Al_{vi} do Al na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de idade. Os resultados mostraram que a nSC_1,61% apresentou proporção similar de Al com coordenação Al_{iv} em comparação com a pasta de referência. E que, na nSG_1,61% ocorreu a maior formação de Al com coordenação octaédrica (Al_{vi} – referente aos aluminatos hidratados) e pentaédrica (Al_v – referente aos Al nas intercamadas do C-S-H). Esse aumento pode ser atribuído a maior quantidade de Al detectada no espectro de RMN MAS ^{27}Al da nSG em comparação ao espectro da nSC (Figura 5.83b).

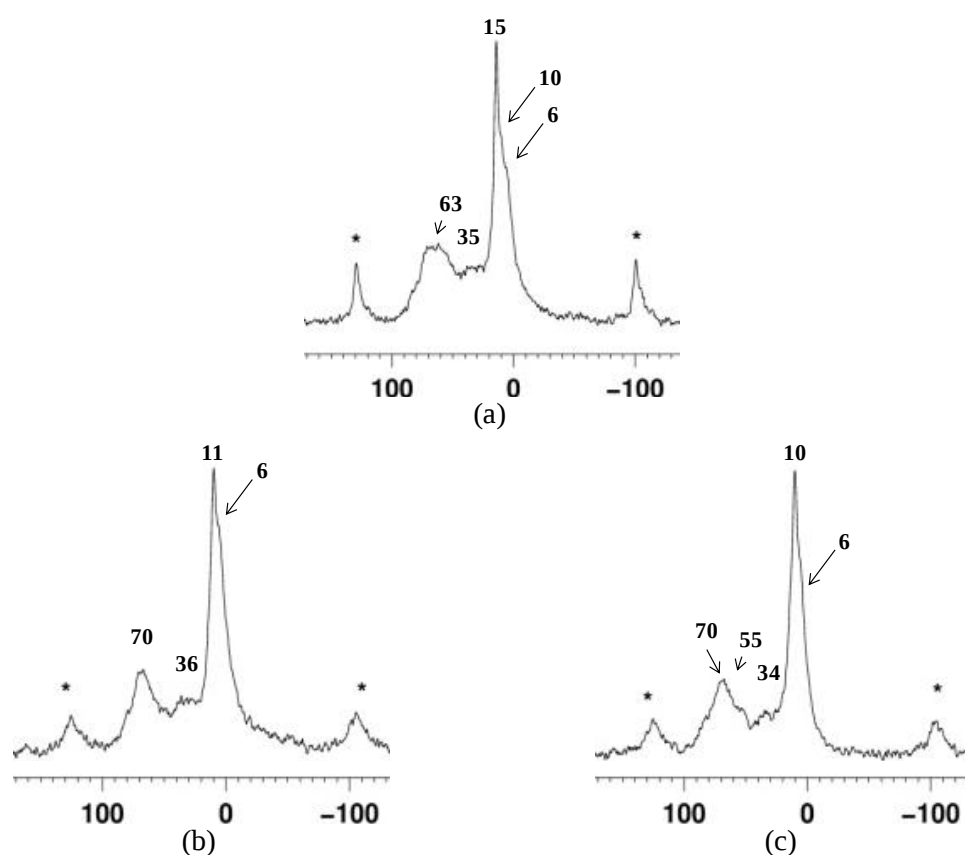


Figura 5.84 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 3 dias de idade (*bandas rotacionais).

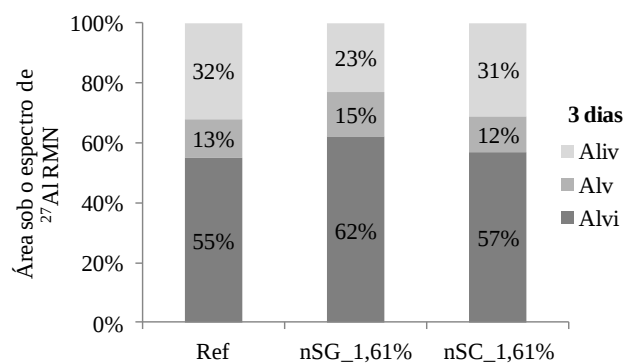


Figura 5.85 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de idade.

Os espectros de RMN MAS ^{27}Al das pastas de referência, nSG_1,61%, e nSC_1,61%, com 28 dias de idade, são mostrados na Figura 5.86. O espectro da pasta de referência indicou a presença das fases AFm (10 ppm) e AFt (14 ppm), Al nas intercamadas do C-S-H (41 ppm) e, em substituição ao Si^{4+} no C-S-H (65 ppm).

No espectro da pasta nSG_1,61% foram identificados o Al nas coordenações Al_{vi} , Al_{v} e Al_{iv} . A coordenação Al_{vi} , em 10 ppm, indicou a presença da fase AFm. O Al_{v} foi identificado em 32 ppm, que indicou que o Al estava nas intercamadas do C-S-H. Por fim, o Al_{iv} , em 68 ppm, indicando que o Al substituiu o tetraedro de ligação do C-S-H.

No espectro da pasta nSC_1,61%, 28 dias, também foi observado a formação de AFm (9 ppm), o Al estava na estrutura do C-S-H em substituição ao Ca^{2+} (30 ppm - 40 ppm) e como tetraedro de ligação do C-S-H (67 ppm).

Os espectros das pastas nSG_1,61%, e nSC_1,61% com 28 dias de idade foram semelhantes, porém, o espectro da nSG_1,61% mostrou um aumento da intensidade do sinal entre 20 ppm e 40 ppm, o que indicou a maior quantidade de Al nas intercamadas do C-S-H na pasta com nSG.

Na Figura 5.87 estão indicados os valores das áreas sob os picos referentes às coordenações Al_{iv} , Al_{v} e Al_{vi} do Al na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de idade. Os resultados mostraram que a nSC_1,61% apresentou proporções similares de Al com coordenação Al_{iv} em comparação com a pasta de referência. Na nSG_1,61% ocorreu a maior formação de Al com coordenação pentaédrica (Al_{v}) o que indicou a maior quantidade de Al nas intercamadas do C-S-H, que de acordo com MACKENZIE e SMITH (2002) forma o C-S-H não puro, C-A-S-H. PARDAL *et al.* (2009) ainda afirmaram que o C-A-S-H puro só é obtido se a relação

Ca/Si, do C-S-H inicial, for inferior a 1, caso contrário, carboaluminato de cálcio e/ou *strätlingite* ocorrem na estrutura do C-A-S-H.

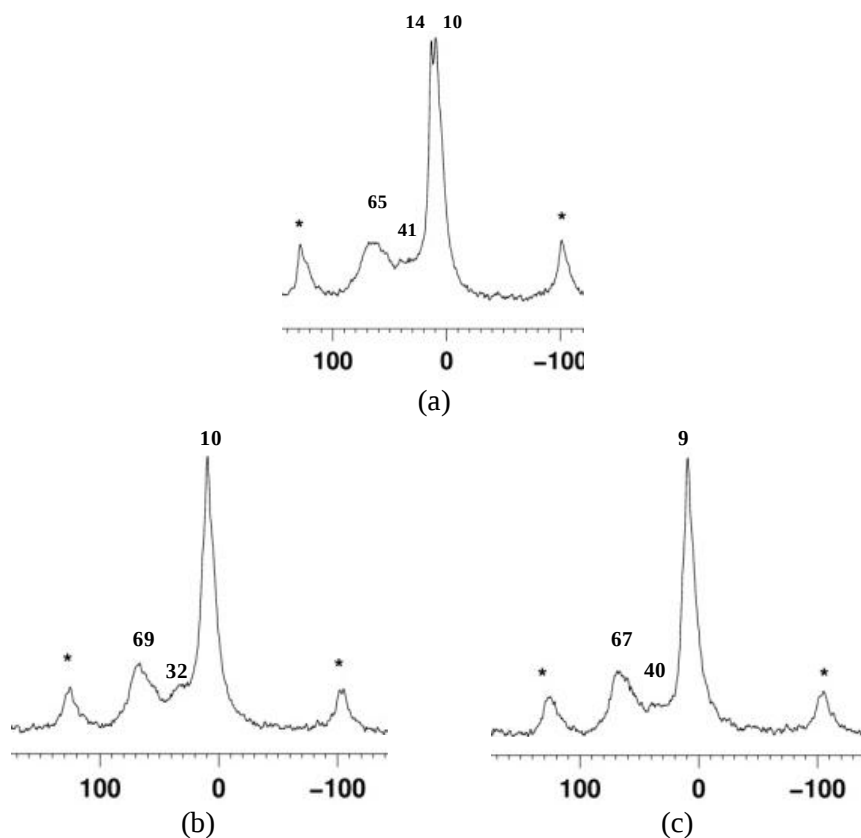


Figura 5.86 - Espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) com 28 dias de idade (*bandas rotacionais).

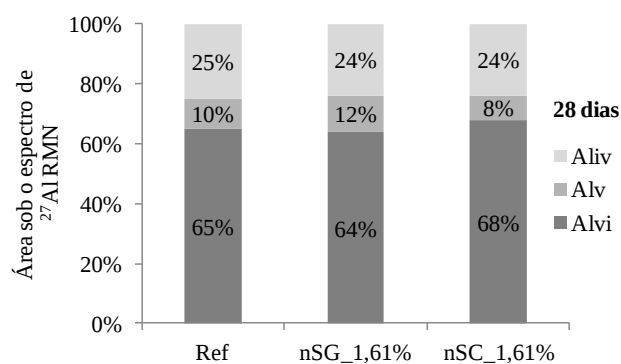


Figura 5.87 - Distribuição dos tipos de ligação do alumínio nos espectros de RMN MAS ^{27}Al da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de idade.

De maneira geral, a análise da pasta de referência, nSG_1,61%, e nSC_1,61% com 3 e 28 dias de idade por RMN MAS ^{27}Al mostrou que, as nanossílicas modificaram as ligações estruturais do aluminatos. Aos 3 dias de idade, ocorreu a maior formação de aluminato hidratado (nSG_1,61%) e a incorporação do Al na estrutura do C-S-H, formação de C-A-S-H, (nSC_1,61%). Com 28 dias de idade, ocorreu a maior incorporação do Al nas intercamadas do C-S-H (nSG_1,61%) e a maior formação de aluminato hidratado (nSC_1,61%).

A comparação das pastas com nSG e nSC observou-se que, com 3 dias de cura, a nSG_1,61% apresentou maior quantidade de Al nas intercamadas do C-S-H (Al_v) e, a maior formação de AFm e aluminato hidratado (Al_{vi}) em comparação a nSC_1,61%. Com 28 dias de cura, as pastas nSG_1,61%, e nSC_1,61% apresentaram quantidades similares de Al incorporado ao C-S-H (Al_{iv}), sendo que na nSG_1,61% foi detectada a maior presença do Al nas intercamadas do C-S-H. Dessa forma, pode-se afirmar que a hidratação dos aluminatos nas pastas nSG_1,61%, e nSC_1,61% ocorreram de formas diferentes, principalmente aos 3 dias de cura.

5.6.6 Estrutura de poros porosimetria por intrusão de mercúrio

As curvas de distribuição do tamanho de poros na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 3 dias de cura, podem ser observadas na Figura 5.88. Os resultados mostraram que a nSG_1,61% apresentou uma distribuição de poros mais densa que a observada na pasta de referência. Esse refinamento causou um deslocamento na curva e, conseqüentemente reduziu o diâmetro limite do poro (*threshold*), como pode ser verificado na Tabela 5.31, que na referência foi de 332,0 nm e na nSG_1,61% foi de apenas 43,3 nm. Esse resultado indicou que a rede interligada de poros da pasta nSG_1,61% é acessada por um poro 87% menor, em relação a pasta de referência. De acordo com ATAHAN *et al.* (2009) e COOK e HOVER (1999) a diminuição do diâmetro limite pode ser associado a graus de hidratação maiores, O que justificou o aumento da resistência à compressão da nSG_1,61% aos 3 dias de cura.

A proporção do tamanho dos capilares, em relação à porosidade total da nSG_1,61%, também sofreu modificações. Na Figura 5.88b pode-se observar que, aos 3 dias, a quantidade de capilares pequenos, médios e grandes na referência foi de 8,8%,

30,5 e 59,0%, respectivamente. Na pasta nSG_1,61%, a quantidade de capilares pequenos (12,8%) e médios (79,0%) aumentou, e de capilares grandes (5,8%) diminuiu, esses resultados são justificados pelo efeito de nucleação e alta reatividade da sílica gel (LAND e STEPHAN, 2012).

As curvas de distribuição diferencial das pastas nSG_1,61% e referência são mostradas na Figura 5.88c. Os resultados mostraram que o diâmetro crítico na nSG_1,61% foi de 22 nm e na referência foi de 264 nm, o que indicou que a rede de poros interconectados na pasta com nSG é composta principalmente por poros menores que o observado na pasta de referência. Esse refinamento foi atribuído a maior quantidade de silicatos e aluminatos formados na pasta com nSG em comparação à pasta de referência, como mostraram os espectros de RMN MAS ^{27}Al e ^{29}Si (item 5.5.4 e 5.5.5). Esses resultados corroboram com os dados de desempenho mecânico da nSG_1,61%, que proporcionou um aumento de 148% da resistência à compressão axial em comparação ao observado na pasta de referência.

Com relação à pasta nSC_1,61%, com 3 dias de cura, observou-se que a curva de distribuição de tamanho de poros foi similar a encontrada na pasta nSG_1,61%, na mesma idade (Figura 5.88c), o que manteve a porosidade das pastas em valores aproximados, 24,48% na nSG_1,61% e de 25,70% na nSC_1,61% (Tabela 5.31).

Apesar dos valores aproximados de porosidade, o diâmetro limite do poro (*threshold*) na nSC_1,61% foi menor que o observado na nSG_1,61%, 34,6 nm e 43,3 nm, respectivamente (Tabela 5.31). Este comportamento indica que a rede de poros conectados é principalmente constituída de poros menores que os observados na nSG_1,61% e na referência pois, de acordo com ALIGIZAKI (2006), o *threshold* é o diâmetro abaixo do qual se inicia a percolação da rede de poros da amostra. Outro indicativo de que a nSC_1,61% apresentou uma rede porosa mais refinada que a nSG_1,61% consiste na proporção dos capilares (Figura 5.31). Os resultados mostraram que na nSC_1,61% a proporção de capilares médios aumentou e capilares grandes diminuiu em comparação aos valores encontrados na nSC_1,61%.

A curva de distribuição diferencial das pastas (Figura 5.88c) também mostrou que o diâmetro crítico da nSC_1,61% (14 nm) foi menor que o determinado na nSG_1,61% (22 nm) e referência (264 nm). Mesmo com essas modificações na rede de poros, a resistência à compressão (Figura 5.71) e a quantidade de água quimicamente ligada (Figura 5.76) das pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%, aos 3 dias de cura, foram próximos.

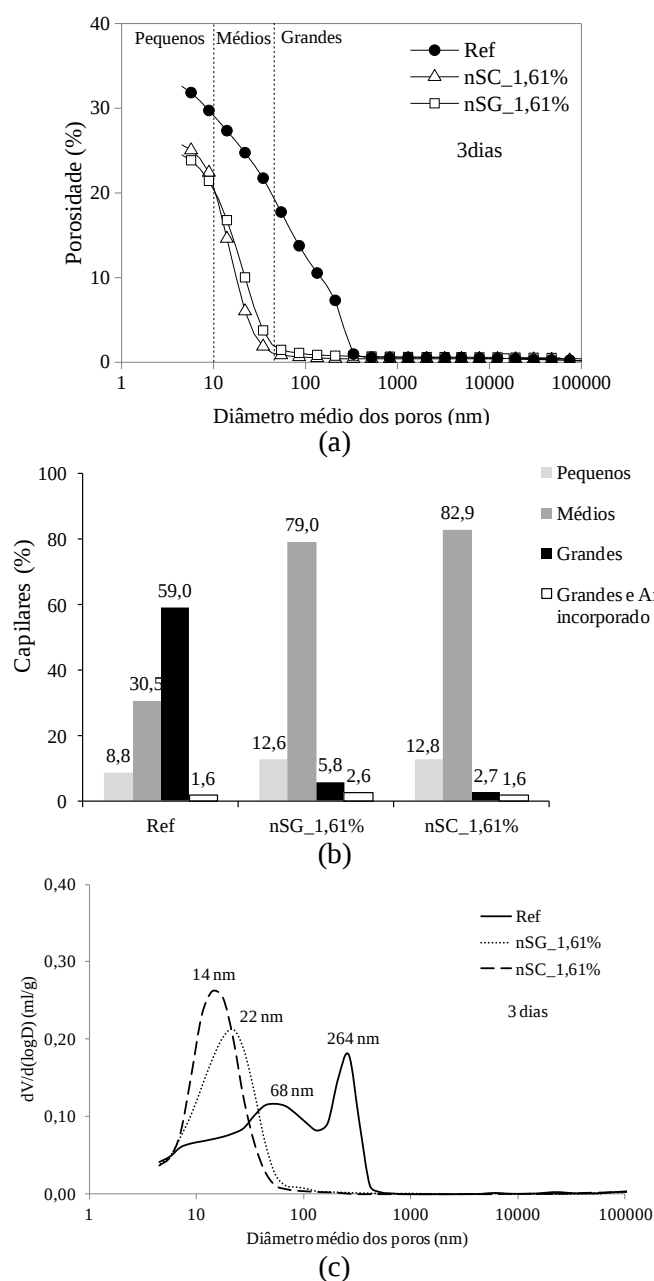


Figura 5.88 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de cura.

Tabela 5.31 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 3 dias de cura.

Idade	Pasta	Poros (%)				Porosidade total (%)	Diâmetro limite do poro (nm)
		Capilares pequenos (<10 nm)	Capilares médios (10 a 50 nm)	Capilares grandes (50 nm a 1 µm)	Capilares grandes e ar incorporado (> 1µm)		
3 dias	Ref	2,86	9,96	19,25	0,53	32,60	332,0
	nSG_1,61%	3,09	19,33	1,43	0,63	24,48	43,3
	nSC_1,61%	3,30	21,30	0,69	0,41	25,70	34,6

Na Figura 5.89, estão as curvas de distribuição de poros das pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com 28 dias de cura. Os resultados mostraram que a distribuição do tamanho dos poros na nSG_1,61% foi mais refinada que a pasta de referência. Essa mudança na estrutura de poros reduziu o valor do diâmetro crítico (*threshold*) de 68,0 nm na referência, para 27,6 nm, na nSG_1,61%.

A redução do diâmetro crítico na nSG_1,61% indicou, de acordo com o estudo de ATAHAN *et al.* (2009), que a nSG_1,61% tem o grau de hidratação maior que a pasta de referência. Esse resultado justificou o aumento da resistência à compressão, em relação à referência, com 28 dias de cura (Figura 5.70). Esse refinamento também reduziu a porosidade total da amostra, que na referência foi de 27,7% e na nSG_1,61% foi 24,0% (Tabela 5.32) e, modificou expressivamente a proporção dos capilares em relação à porosidade total da amostra (Figura 5.89b). A pasta nSG_1,61%, com 28 dias de cura, apresentou basicamente de capilares pequeno e médios, que juntos totalizaram apenas 2,0% da porosidade total da nSG_1,61%, uma redução significativa, pois na pasta de referência, esses capilares representaram 32% da porosidade total.

O diâmetro crítico da nSG_1,61% (18 nm) também foi menor que o observado na pasta de referência (43 nm), como pode ser observado na Figura 5.89c. Essa densificação da rede de poros foi atribuída a maior quantidade de produtos de hidratação, também observada pela análise termogravimétrica, que mostrou que a nSG_1,61% possuía uma quantidade de água quimicamente ligada maior que a detectada na pasta de referência (Figura 5.73).

Na nSC_1,61%, aos 28 dias de cura, a distribuição de poros foi similar à observada na nSG_1,61%, na mesma idade (Figura 89.a). A porosidade total, o diâmetro limite, a proporção dos capilares e o diâmetro crítico também apresentaram valores similares, como pode ser observado na Tabela 5.32 e Figuras 5.89b-c. Essa igualdade justificou os resultados de resistência à compressão e os valores de água quimicamente ligada (Figura 5.71). Esse desempenho também está de acordo com os resultados obtidos por RONG *et al.* (2015), que verificaram os efeitos de nSC (0%, 1%, 3% e 5% de substituição do cimento, em massa) na microestruturas de pastas de cimento. Os autores afirmaram que a porosidade e o diâmetro médio dos poros das pastas diminuíram com o aumento do teor de nSC e com o aumento do tempo de cura, indicando um refinamento da estrutura de poros.

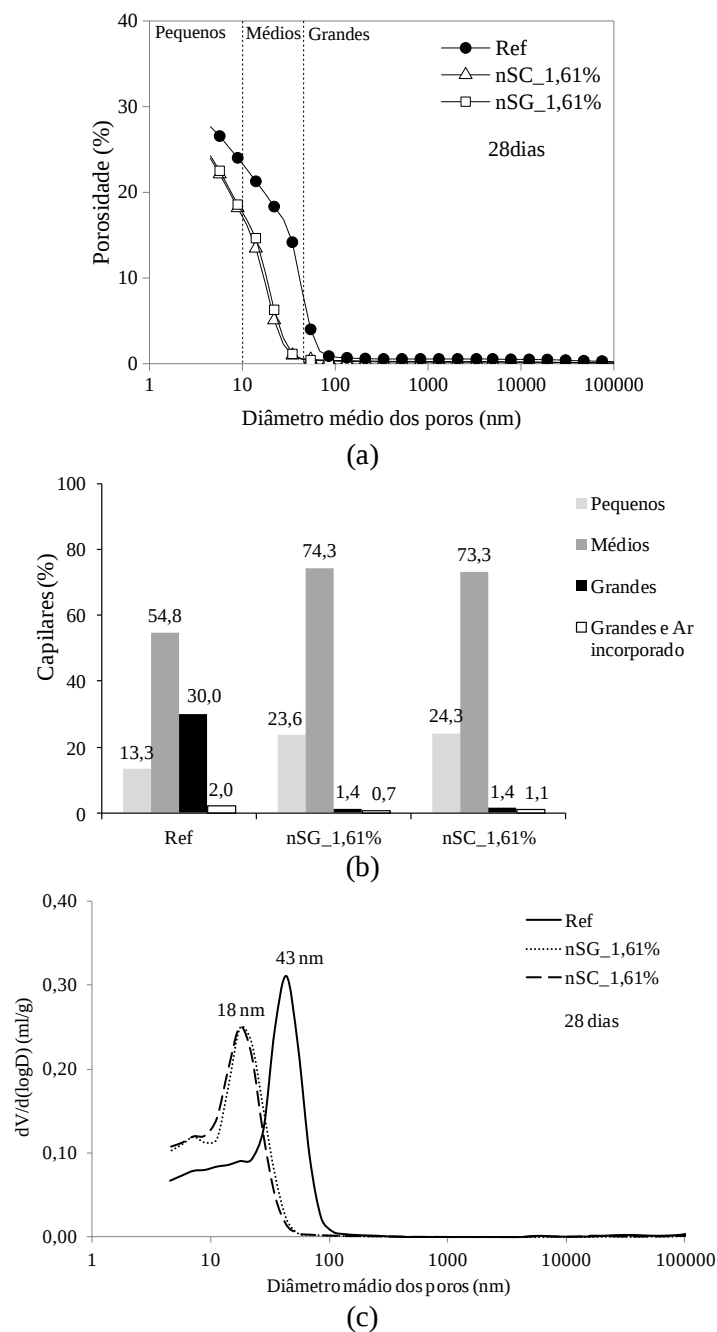


Figura 5.89 - Curvas de distribuição de poros (a), proporções dos capilares com relação à porosidade total (b) e curvas de distribuição diferencial (c) da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de cura.

Tabela 5.32 - Dados da distribuição de poros da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% com 28 dias de cura.

Idade	Pasta	Poros (%)				Porosidade total (%)	Diâmetro limite do poro (nm)
		Capilares pequenos (<10 nm)	Capilares médios (10 a 50 nm)	Capilares grandes (50 nm a 1 μ m)	Capilares grandes e ar incorporado (> 1 μ m)		
	Ref	3,68	15,17	8,30	0,55	27,70	68,0
28 dias	nSG_1,61%	5,74	18,05	0,33	0,18	24,30	27,6
	nSC_1,61%	5,82	17,58	0,34	0,26	24,00	27,6

Dessa forma, a análise da estrutura de poros por porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% mostrou que as nanopartículas modificaram a rede de poros da pasta de cimento Portland. As distribuições dos poros nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% possuíam poros capilares menores e em proporções diferentes das observadas na pasta de referência, nas idades de 3 e 28 dias de cura. O que foi atribuído ao efeito de nucleação e a reatividade das nanossílicas.

Aos 3 dias, a porosidade total na nSC_1,61% foi ligeiramente maior que o observado na nSG_1,61%, porém com estrutura de poros mais refinada. Mesmo com essa diferença na distribuição dos poros, não foram observadas grandes modificações na resistência à compressão e na quantidade de água quimicamente ligada nas pastas.

Com 28 dias de cura, a distribuição de poros, a porosidade total, os valores de diâmetro limite, diâmetro crítico, as proporções dos capilares foram similares nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%. Esses resultados indicaram que a sílica gel extraída de CBCA modificou a estrutura de poros da pasta de cimento similarmente a nanossílica comercial.

5.6.7 Interação poro-água por RMN ^1H

Na Figura 5.90, pode ser observada a variação da distribuição dos tempos de relaxação T_2 da pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) até 55 horas de cura. Ao longo da análise ocorreram variações nos tempos de relaxações máximos e na intensidade dos picos, que foram atribuídas às diferentes ligações que as moléculas de água fazem durante a hidratação do cimento (nos poros do gel C-S-H, nas camadas do

C-S-H e nos poros capilares). Nas primeiras horas de reação, observou-se a grande intensidade dos picos referentes à água livre no início da hidratação, visto que as taxas de relaxação são proporcionais ao tamanho do poro e são mais intensas se a água estiver no estado livre, por esse motivo que as intensidades diminuíram com o aumento do tempo de cura.

A variação do teor de água livre na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% até 55 horas de cura pode ser observada na Figura 5.91. Os resultados mostraram que o teor de água livre nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% foram menores que os registrados na referência, a saber, 38%, 39% e 43%, respectivamente. Essa diminuição da água livre indica que está ocorrendo um aumento da quantidade de água quimicamente ligada ao C-S-H, o que está de acordo com os resultados de calorimetria isotérmica, onde foi observado o aumento do pico referente a hidratação da alita.

No estudo realizado por GAJEWICZ (2014), a hidratação de pastas de cimento com 10% de sílica ativa (relação água-material seco igual a 0,40) foi realizada por RMN ^1H . Os resultados mostraram que o teor de água livre na pasta com 3 dias de cura foi de aproximadamente 10%; esse valor foi menor que o obtido na nSG_1,61% e nSC_1,61% devido o menor teor de água e o elevado teor de sílica ativa usado pelo autor.

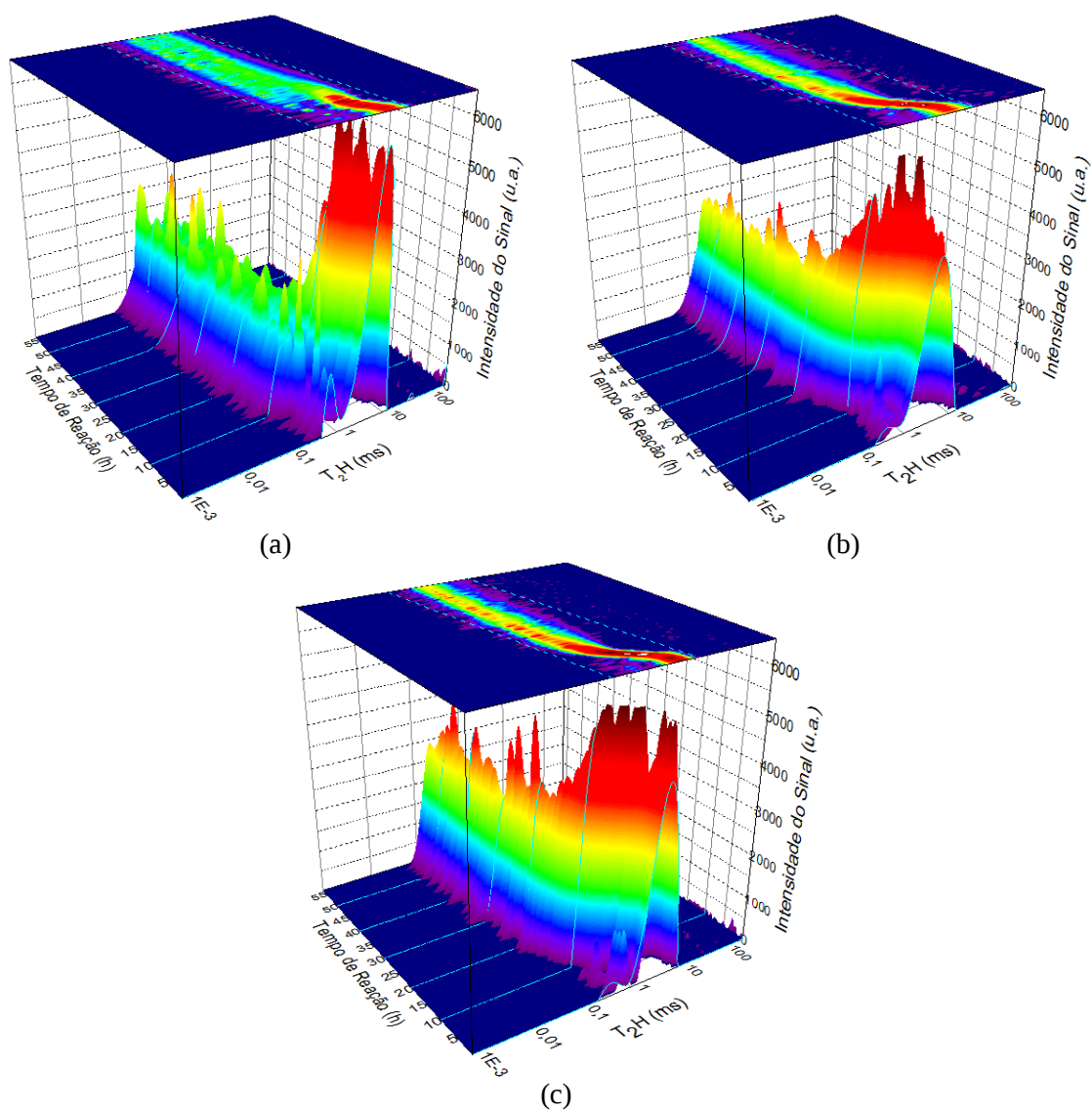


Figura 5.90 - Variação da distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência (a), nSG_1,61% (b) e nSC_1,61% (c) em função dos tempos de cura.

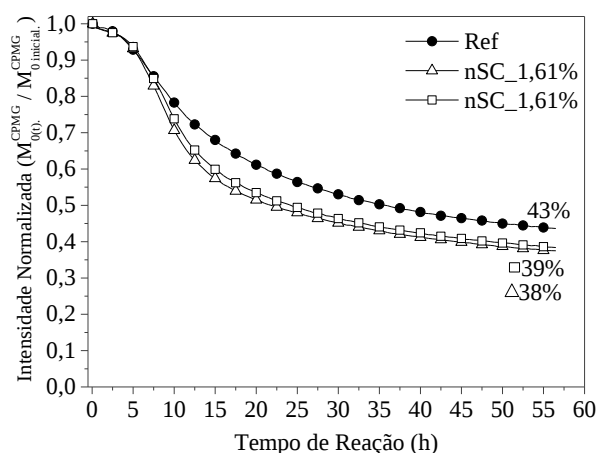


Figura 5.91 - Teor em água livre nos silicatos na pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61% em função do tempo de reação, contado a partir do contato do cimento com a água (valores normalizados com relação ao sinal CPMG inicial).

Na Figura 5.92 estão as curvas dos tempos de relaxação da pasta de referência. Com a hidratação da pasta, os picos sofreram deslocamentos para tempos de relaxação menores. Como discutido durante a análise das pastas com CBCA, a pasta de referência apresentou, desde as primeiras horas de hidratação, a presença de moléculas de água nos poros do gel de C-S-H ($T_2 \approx 0,30$ ms). A partir de 25 horas de cura, os picos máximos de tempos de relaxação foram menores que 1 ms, o que indicou a redução significativa da água livre na pasta. A partir desse tempo de relaxação, o pico referente à água livre na pasta é sobreposto pelo pico referente à água na estrutura da pasta hidratada. Os tempos de relaxação registrado acima de 5 ms foram atribuídos ao erro adquirido com a utilização da transformada de Laplace, como também ocorreu no estudo de SIMINA *et al.* (2012), que devido às suas condições de ensaio considerou esse erro como sendo todos os sinais acima de 2 ms. Com 25 horas de cura todos os tempos de relaxação máximos estavam abaixo de 1 ms, com 30 horas de hidratação ocorreu o aparecimento de duas populações de poros, os poros no gel do C-S-H (0,32 ms, que corresponde ao diâmetro médio de 2,4 nm) e nas camadas do C-S-H (0,88 ms, que corresponde ao diâmetro médio de 6,6 nm), de acordo com a classificação usada por MULLER *et al.* (2013).

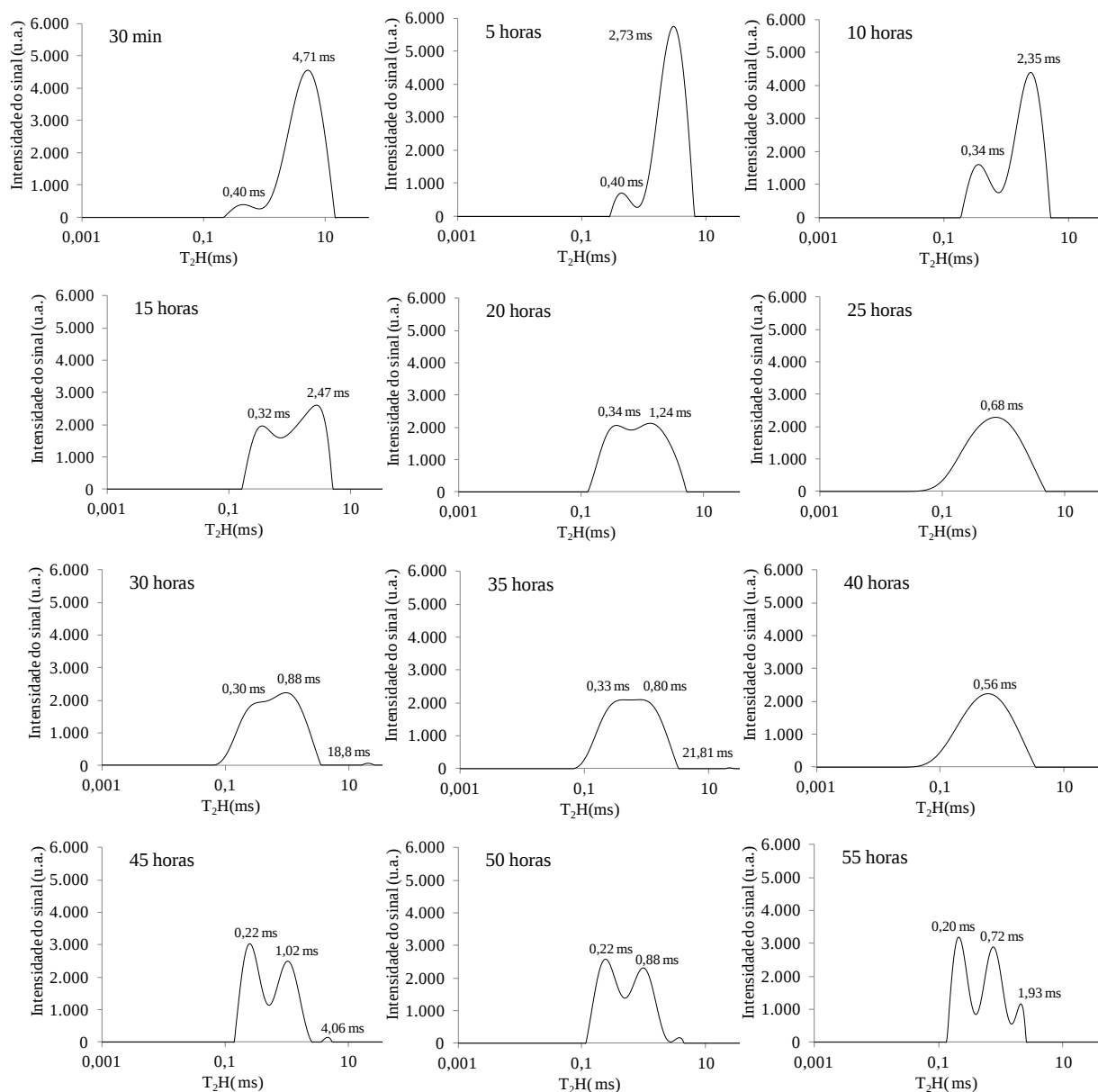


Figura 5.92 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

As distribuições dos tempos de relaxação T_2 da pasta nSG_1,61%, tempos de cura de 30 min a 55 horas, são mostradas na Figura 5.93. Com a hidratação da pasta ocorreu o deslocamento dos picos máximos para tempos de relaxação menores, devido à transição das moléculas de água da fase fluida para a estrutura hidratada.

O tempo de relaxação referente à água nos poros do gel de C-S-H ($T_2 \approx 0,30$ ms) foi detectado com 5 horas de hidratação, porém com baixa intensidade. Com o aumento do tempo de cura, observou-se que o pico referente à água livre na pasta ($T_2 \approx 1$ ms) não foi detectado com 15 horas de hidratação. Ao fim da análise, com 55 horas, a estrutura hidratada era composta basicamente por poros no gel de C-S-H, com diâmetro médio de

2,02 nm (0,27 ms), não sendo registrados a presença de moléculas de água nas camadas do C-S-H ($T_2 \approx 0,80$ ms), como observado na pasta de referência.

Na pasta nSC_1,61%, a distribuição dos tempos de relaxação foi praticamente unimodal até 30 horas de ensaio (Figura 5.94). Com 10 horas de hidratação, foi observado um pico máximo de tempo de relaxação menor que 1 ms, o que indicou a presença de moléculas de água nas camadas do C-S-H. Ao fim da análise, com 55 horas de hidratação, foram observados apenas tempos de relaxação de 0,24 ms que refere-se a água nos poros do gel de C-S-H com diâmetro médio de 1,8 nm. De acordo com CANO-BARRITA *et al.* (2009), esse deslocamento dos picos para tempos de relaxação menores indica a redução da distribuição dos tamanhos de poros, devido ao efeito do tempo de cura na microestrutura da pasta.

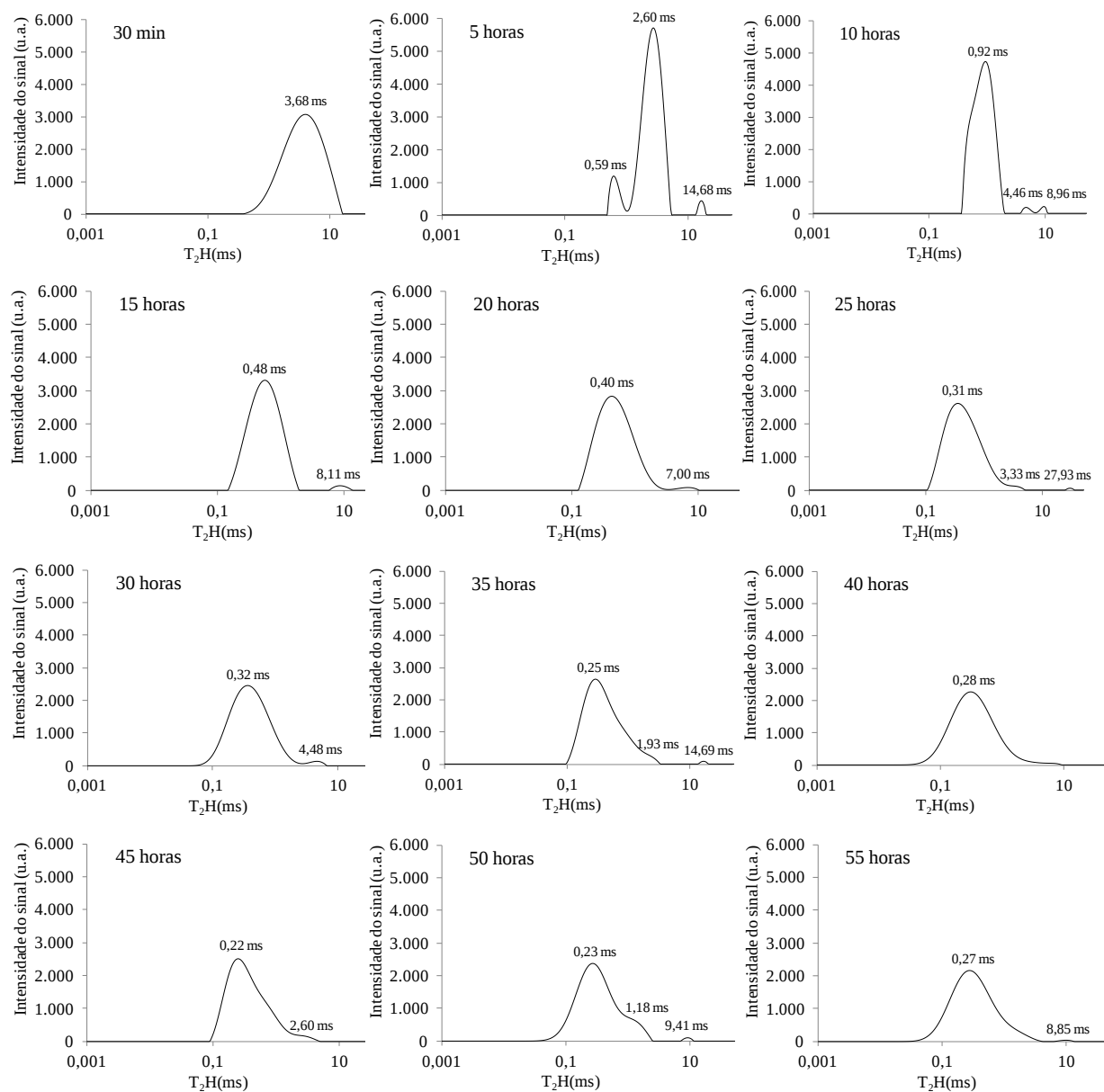


Figura 5.93 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta nSG_1,61% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

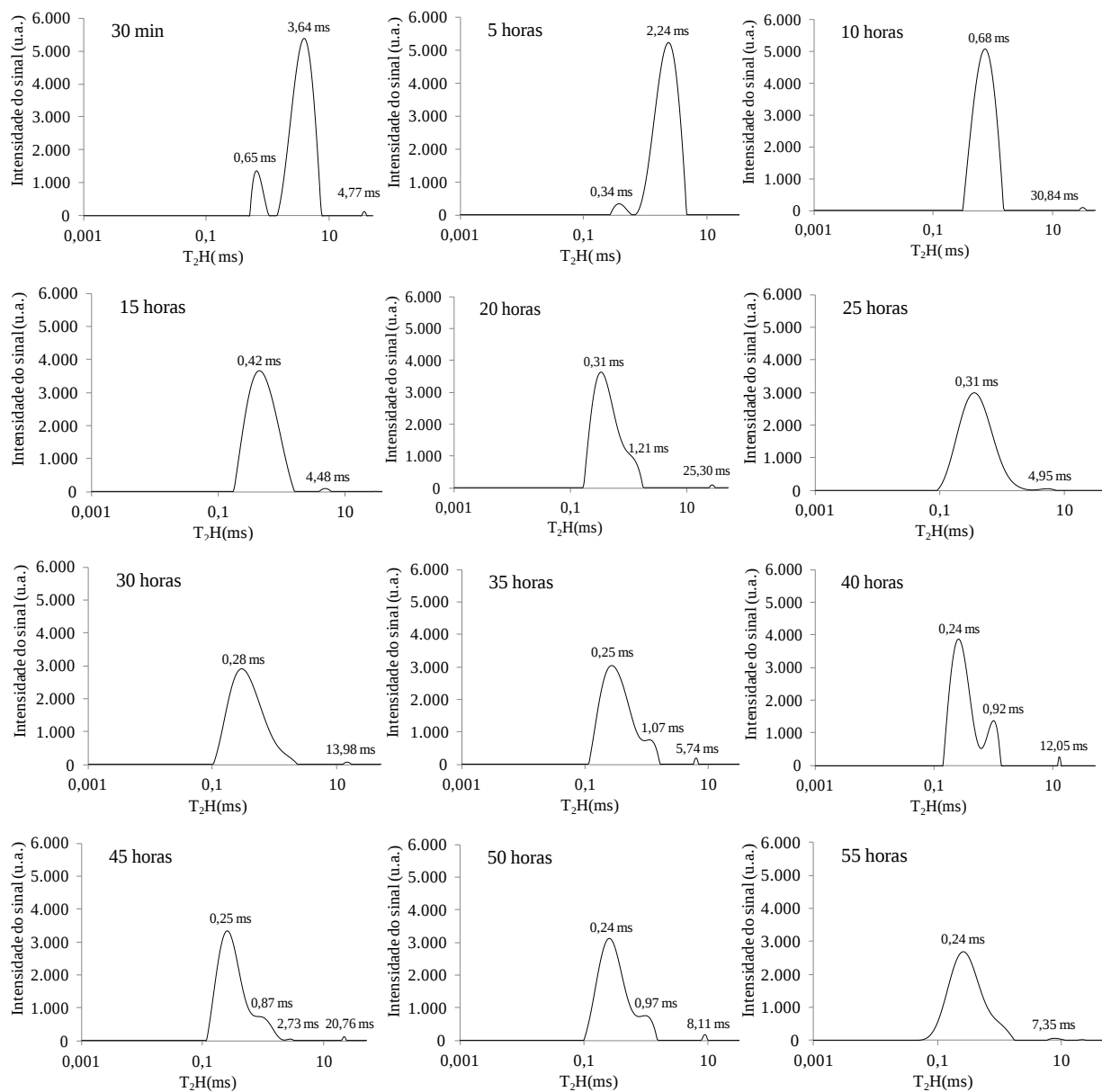


Figura 5.94 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na nSC_1,61% com tempos de cura de 30 min a 55 horas.

Na Figura 5.95 estão as curvas de distribuição dos tempos de relaxação da pasta de referência, nSG_1,61% e nSC_1,61%, com tempos de hidratação entre 10 e 50 horas de hidratação. Com 10 horas, observou-se que a curva de distribuição da pasta de referência apresentou pico referente à água livre em tempo de relaxação maior que o observado nas pastas com nSG e nSC. As pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% apresentaram curvas de distribuição similares, e indicaram a formação de poros com diâmetro médio de 7 nm e 5 nm, respectivamente.

Com 20 horas de hidratação, os tempos de relaxação registrados na referência indicaram que a água estava em duas populações de poros enquanto, que nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% a água estava, apenas nos poros do gel de C-S-H, com diâmetros médios em torno de 3 nm e 2 nm, respectivamente.

A partir de 30 horas, foi observado nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% a presença de poros com 2nm, sendo que a intensidade do pico referente a esse poro sempre foi maior na nSC_1,61%, o indicou uma estrutura mais refinada. Finalmente, com 50 horas de cura, a referência apresentou água em poros com 2 nm e 7 nm e, as pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% com poros basicamente de 2 nm de diâmetro.

De maneira geral, a análise da interação poro-água durante 55 horas de hidratação mostrou que as moléculas de água presente nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% apresentaram tempos de relaxação menores que os observados na pasta de referência, o que indicou que a água nas pastas com nSG e nSC estava em poros menores. Isso indicou uma aceleração nas reações de hidratação nas pastas com nanossílica, com formação de poros menores que os observados na pasta de referência. Esses resultados estão de acordo com os resultados de RMN MAS ^{29}Si aos 3 dias de cura, que mostraram a maior formação de estruturas Q_1 e Q_2 no C-S-H nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% (Figura 5.79). Os resultados de porosimetria por intrusão de mercúrio mostraram as pastas nSG_1,61% e nSC_1,61% apresentaram o refinamento da rede de poros com 3 dias de hidratação e, os resultados de resistência à compressão mostraram um grande aumento na resistência dessas pastas em comparação à referência (Figura 5.88).

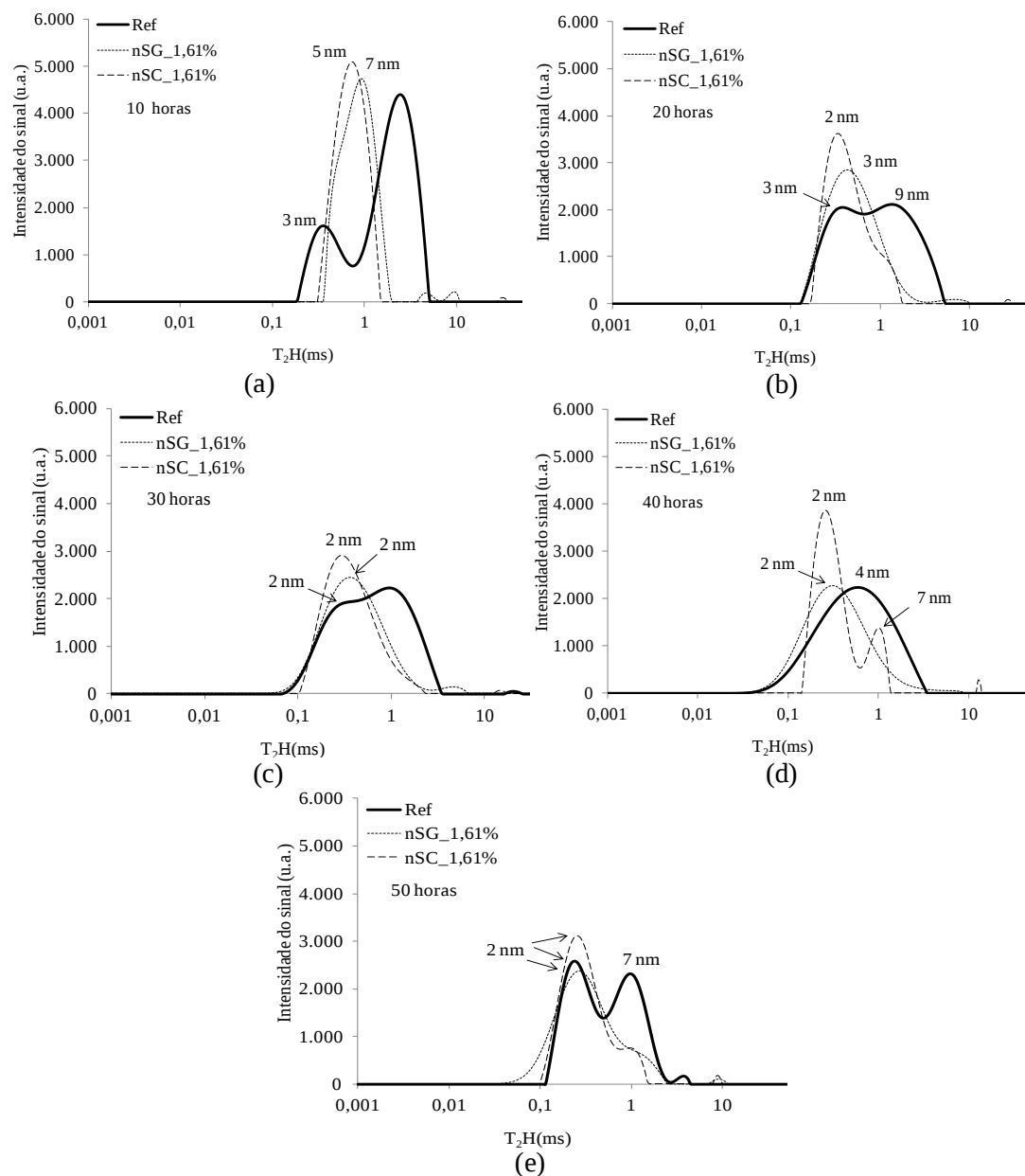


Figura 5.95 – Distribuição dos tempos de relaxação T_2 das moléculas de água na pasta de referência, nSC_1,61% e nSG_1,61% com 10 horas (a), 20 horas (b), 30 horas (c), 40 horas (d) e 50 horas (e) de cura.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

6.1 PARTÍCULAS MICRO E SUB MICROMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

As diferentes fontes geradoras de CBCA proporcionam a produção de cinzas com composições químicas distintas, de estruturas cristalinas, com diferentes teores de perda ao fogo, tamanho de partícula e teor de sílica amorfa. A cominuição das partículas de CBCA para a utilização como adições minerais pode proporcionar a produção de cinzas com valores maiores de atividade pozolânica, atribuídos ao aumento da área superficial e redução da cristalinidade.

A variação do tamanho da partícula de CBCA (20 μ m, 7 μ m e 1 μ m) causou grandes modificações no processo e produtos da hidratação das pastas de cimento Portland. A CBCA_20 μ m foi a cinza cominuída que causou a menor modificação da hidratação das pastas.

Aos 3 dias de cura, as pastas com CBCA_7 μ m_10,0%, em relação a pasta de referência, apresentaram maior calor de hidratação, um discreto refinamento dos poros e sem aumentos de resistência à compressão axial, apesar o aumentou da quantidade de produtos hidratados em relação à referência. Nesses produtos de hidratação, as proporções de silicatos e aluminatos hidratados foram semelhantes aos observados na referência. Porém, haviam 6% dos silicatos hidratados a mais, ocorreu também Al na sua estrutura do C-S-H (C-A-S-H). Aos 28 dias, a 7 μ m_10% não apresentou modificações na quantidade de água combinada, mas a proporção de silicatos hidratados foi maior ao observado na referência.

Na pasta 1 μ m_10%, em comparação ao observado na referência, havia mais água quimicamente ligada e foi observado a aceleração da hidratação dos silicatos e aluminatos com 3 dias de idade, em relação à pasta de referência. Com 28 dias, ocorreu o aumentou substancial da água combinada, e também o acréscimo na proporção de silicatos e aluminatos hidratados. Nessa idade também foi observado a aceleração da formação de AFm. Essas modificações nas quantidades e tipos de produtos hidratados, proporcionou grandes aumentos de resistência à compressão axial e refinamento de

poros. O C-S-H da pasta 1 μ m_10% nas primeiras horas de hidratação apresentou uma redução do tamanho do gel do C-S-H e, com 55 horas de hidratação, um menor espaço entre as camadas do C-S-H.

De maneira geral, apesar de serem produzidas a partir da mesma cinza, a CBCA_1 μ m e a CBCA_7 μ m modificaram tanto a quantidade quanto os tipos de produtos de hidratação, o que modificou sobremaneira o comportamento e a estrutura de poros das pastas com essas cinzas.

6.2 PARTÍCULAS NANOMÉTRICAS PRODUZIDAS A PARTIR DA CINZA DO BAGAÇO DE CANA-DE-AÇÚCAR

A extração de sílica gel de quatro precursores moleculares com características diferentes (CBCAs) indicou que o processo sol gel extrai parcialmente a sílica cristalina presente nas cinzas e que, o rendimento das extrações varia principalmente em função do teor de sílica amorfa e do tamanho da partícula da CBCA.

As características físicas e químicas da sílica gel extraída independe das características da CBCA utilizada como precursor molecular, o que diminui a influência da contaminação por quartzo e a variação do teor de carbono nas cinzas na produção de nanopozolana altamente reativa.

A utilização da sílica gel (nSG) e nanossílica comercial (nSC) nas pastas de cimento Portland aumentou o limite de escoamento, o calor de hidratação, a resistência à compressão, o módulo de elasticidade e a quantidade água quimicamente ligada. Com relação aos produtos da hidratação, a reação de hidratação dos silicatos foi acelerada, o que aumentou o comprimento da cadeia do C-S-H, o grau de polimerização e de hidratação do C-S-H. Na hidratação dos silicatos, aos 3 dias, ocorreu o aumento da incorporação do Al nas intercamadas do C-S-H, na pasta nSG_1,61% e de Al incorporado na estrutura molecular do C-S-H, na pasta nSC_1,61%. Aos 28 dias, os aluminatos hidratados mantiveram-se em maior quantidade nas intercamadas do C-S-H na nSG_1,61% e na estrutura dos aluminatos hidratados, na nSC_1,61%. Todas essas alterações ocasionaram o refinamento da estrutura de poros, com a redução do diâmetro crítico e limite, além de diminuir também o diâmetro médio dos poros do gel de C-S-H.

A comparação entre as pastas com nSG e nSC mostrou que, a reologia, a resistência à compressão axial e o comprimento da cadeia do C-S-H foi similar nas pastas com as duas sílicas e, a hidratação dos aluminatos também foi acelerada igualmente.

Na pasta nSG_1,61%, porém, observou-se a maior quantidade de calor total gerado, a maior hidratação dos silicatos, sendo que, parte desses silicatos hidratados possui Al nas intercadas do C-S-H (aos 3 e 28 dias), detectados por RMN MAS ²⁷Al. Além disso, na nSG_1,61%, aos 3 dias de idade, ocorreu a maior formação de aluminato hidratado e monossulfoaluminato, essas modificações foram atribuídas a maior quantidade de Al na estrutura molecular da nSG em comparação com a nSC. Na pasta nSC_1,61%, ocorreu a substituição do Al pelo silício e cálcio no C-S-H (aos 3 dias) e a maior formação de aluminato hidratado (aos 28 dias). Ou seja, ocorreram ligações moleculares diferentes do Al nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%. Com relação à distribuição de poros, observou-se que os micro e nanoporos não sofreram grandes modificações nas pastas nSG_1,61% e nSC_1,61%.

De maneira geral, a sílica gel possui tamanho de partícula menor que a nanossílica comercial e é mais reativa. Os produtos de hidratação em idades de cura menores possuem mais aluminato hidratado e mais C-A-S-H que as pastas com nanossílica comercial, devido ao Al amorfo em sua estrutura molecular da sílica gel. A resistência à compressão axial e a rede de nano e microporos das pastas sofreram modificações mais discretas em função da variação do tipo de nanossílica.

6.3 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir da pesquisa realizada sugerem-se os seguintes tópicos para estudos futuros:

- ✓ Produzir sílica gel a partir das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar e da casca do arroz e, comparar os materiais produzidos e o desempenho em de ambas nas propriedades dos materiais cimentícios;
- ✓ Avaliar as características da CBCA após a extração da sílica gel e seu potencial como adição mineral;

- ✓ Analisar o comportamento de materiais cimentícios com sílica gel, frente aos ataques químicos de durabilidade, como ataque por íons cloreto, resistência a sulfatos e ataque ácido;
- ✓ Distinguir e caracterizar os C-S-Hs gerados com a hidratação de pastas com nanossílica comercial e sílica gel.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A

AFFANDI, S., SETYAWAN, H., WINARDI, S., *et al.*, “A Facile Method for Production of High-Purity Silica Xerogels from Bagasse Ash”, *Advanced Powder Technology*, v. 20, pp. 468–472, 2009.

ALIGIZAKI, K. K., 2006, “Poro structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements”. In: *Modern concrete technology series*, v. 12, cap. Mercury intrusion porosimetry. Taylor & Francis, London and New York.

ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H. J., SKIBSTED, J., “A new aluminium-hydrate species in hydrated Portland cements characterized by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 3 – 17, 2006.

ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H. J., SKIBSTED, J., “Characterization of White Portland Cement Hydration and the C-S-H Structure in the Presence of Sodium Aluminate by ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 857–868, 2004.

ANDERSEN, M. D., JAKOBSEN, H. J., SKIBSTED, J., “Incorporation of aluminum in the calcium silicate hydrate (C-S-H) of hydrated Portland cements: a high-field ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR investigation”, *Inorg. Chem.*, v.42, 2280–2287, 2003.

AN-MING, S., WU, Y., WAN-CHENG Y., “Evolution of distribution and content of water in cement paste by low field nuclear magnetic resonance”, *J. Cent. South Univ.* v.20, pp.1109–1114, 2013.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “Cimento Portland – Determinação da Resistência à Compressão – Método de Ensaio”: *NBR 7215*, Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “Cimento Portland Destinado à Cimentação de Poços Petrolíferos”, *NBR 9831*, Rio de Janeiro, 1993.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “Cimento Portland – Determinação da perda ao fogo”: *NBR 5743*. Rio de Janeiro, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, “Materiais Pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado”: *NBR 15.895*, Rio de Janeiro, 2010.

ATAHAN, H. N., OKTAR, O. N., TAŞDEMİR, M. A., “Effects of water–cement ratio and curing time on the critical pore width of hardened cement paste”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 3, pp. 1196–1200, 2009.

ÁVILA, T. C. de, SEGATELLI, M. G., BEIJO, L. A., TARLEY, C. R. T., “Emprego de Sílica Gel Organicamente Modificada e Impressa Ionicamente para Pré-Concentração Seletiva On-Line de Íons Cobre”, *Química Nova*, v. 33, n. 2, pp. 301-308, 2010.

B

BAHURUDEEN, A. e SANTHANAM, M., “Influence of Different Processing Methods on the Pozzolan Performance of Sugarcane Bagasse Ash”, *Cement and Concrete Composites*, v.56, pp. 32–45, 2015.

BANFILL, P.F.G., “Rheology of fresh cement and concrete”, *Rheology Reviews*, pp. 61 – 130, 2006.

BARBERENA-FERNÁNDEZ, A. M., CARMONA-QUIROGA, P. M., BLANCO-VARELA, M. T., “Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects”, *Cement & Concrete Composites*, 55, pp. 145–152, 2015.

BARROSO, T. R., *Estudo da Atividade Pozolânica e da Aplicação em Concreto de Cinzas do Bagaço de Cana-De-Açúcar com Diferentes Características Físicas e Químicas*, Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2011.

BARTOS, P. J. M., “Nanotechnology in Construction: A Roadmap for Development”, *Proceedings of ACI Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives*, November 7, Denver, USA, 2006.

BELKOWITZ, J. S. e ARMENTROUT, D., “An Investigation of Nano Silica in the Cement Hydration Process”, In: *Proceeding 2010 Concrete Sustainability Conference*, National Ready, pp. 1–15, Mixed Concrete Association, U.S.A., 2010.

BELLMANN, F., DAMIDOT, D., MÖSER, B., SKIBSTED, J., “Improved Evidence for the Existence of an Intermediate Phase During Hydration of Tricalcium Silicate”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 875–884, 2010.

BENSTED, J. e BARNES, P., (editors), *Structure and Performance of cements*. Second edition, Spon Press, Taylor & Francis Group, London and New York, 2008.

BERGNA, H. E. e ROBERTS, W. O., “Colloidal silica: Fundamentals and Applications”. *Surfactant Science Series*, v. 131, 2006.

BERRA, M., CARASSITI, F., MANGIALARDI, T., *et al.*, “Effects of Nanosilica Addition on Workability and Compressive Strength of Portland Cement Pastes”, *Construction and Building Materials*, v. 35, pp. 666–675, 2012.

BETIOLI, A. M. *Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas De Cimento Portland*. Tese de D.Sc. Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

BETIOLI, A. M., 2007, *Influência dos Polímeros MHEC e EVA na Hidratação e Comportamento Reológico de Pastas de Cimento Portland*, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil.

BHAT, P. A. e DEBNATH, N.C., “Theoretical and Experimental Study of Structures and Properties of Cement Paste: The Nanostructural Aspects of C–S–H”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 72, pp. 920–933, 2011.

BHATTACHARJA, S., MOUKWA, M., D’ORAZIO, F., *et al.*, “Microstructure Determination of Cement Pastes by NMR and Conventional Techniques”, *Advn Cem Bas Mat*, v.1, pp. 67-76, 1993.

BIGNO, I. C., “Geopolímeros à base de resíduos agrícolas e agroindustriais”, Tese de D.Sc., Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

BISHNOI, S. e SCRIVENER, K. L., “ μ ic: A New Platform for Modelling the Hydration of Cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 266–274, 2009b.

BISHNOI, S. e SCRIVENER, K. L., “Studying Nucleation and Growth Kinetics of Alite Hydration Using μ ic”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 849–860, 2009a.

BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., *et al.*, “Accelerating Effects of Colloidal Nano-Silica for Beneficial Calcium–Silicate–Hydrate Formation in Cement”, *Chemical Physics Letters*, v. 392, pp. 242–248, 2004.

BLANC, P., BOURBON, X., LASSIN, A., GAUCHER, E. C., “Chemical Model for Cement-Based Materials: Temperature Dependence of Thermodynamic Functions for Nanocrystalline and Crystalline C-S-H Phases”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 851–866, 2010.

BRAMBILLA, R. *Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting*. Dissertação,. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2007.

BRITTO, P. F., *Adsorção de Íons Cu(II) Sobre Superfícies de Sílicas Gel Modificadas com 4-Amino-2-Mercaptopirimidina e com 2-Mercaptopirimidina*, Dissertação de M.Sc., Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Ilha Solteira, São Paulo, Brasil, 2005.

BRUNET, F., CHARPENTIER, T., CHAO, C. N., *et al.*, “Characterization by solid-state NMR and selective dissolution techniques of anhydrous and hydrated CEM V cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 208–219, 2010.

BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A. *et al.*, “Mechanisms of Cement Hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1208–1223, 2011.

BULLARD, J. W., JENNINGS, H. M., LIVINGSTON, R. A., NONAT, A., SCHERER, G. W., SCHWEITZER, J. S., SCRIVENER, K. L., THOMAS, J. J. “Mechanisms of cement hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1208–1223, 2011.

C

CAMPOS, G. et al., *PROCELAB: Procedimentos e Métodos de Laboratório destinados à Cimentação de Poços de Petrolíferos*. LabCim-UFRN. Natal. 2005.

CANO-BARRITA, P.F. de J., MARBLE, A. E., BALCOM, B.J., *et al.*, “Embedded NMR sensors to monitor evaporable water loss caused by hydration and drying in Portland cement mortar”, *Cement and Concrete Research*, 39, pp. 324–328, 2009.

CASTALDELLI, V. N., AKASAKI, J. L., MELGES, J. L.P., *et al.*, “Use of Slag/Sugar Cane Bagasse Ash (SCBA) Blends in the Production of Alkali-Activated Materials”, *Materials*, v. 6, pp. 3108-3127, 2013.

CHANG, T.-P., SHIH, J.-Y., YANG, K.-M., HSIAO, T.-C., “Material properties of portland cement paste with nanomontmorillonite”, *Journal of Materials Science*, 42, pp. 7478–7487, 2007.

CHAVES, M. R. M., *Preparação de Sílica Organofuncionalizada a Partir de Casca de Arroz, com Capacidade Adsorvente de Íons Metálicos*, Tese de D.Sc., Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2008.

CHUSILP, N., JATURAPITAKKUL, C., K. KIATTIKOMOL, “Utilization of Bagasse Ash as a Pozzolanic Material in Concrete”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 3352–3358, 2009.

COCIÑA, E. V., MORALES, E. V., RODRÍGUEZ, R. G., RUÍZ, J. H., “Kinetics of the Pozzolanic Reaction between Lime and Sugar Cane Straw Ash by Electrical Conductivity Measurement: A Kinetic–diffusive Model”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 517–524, 2003.

COLLODETTI, G., REPETTE, W. L., HOTZA, D., GLEIZE, P. J. P., “Influence of Nano-silica Addition on Rheological Properties of Portland Cement Pastes”, In: *13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCC*, June, Cementing a Sustainable Future, Madrid, 2011.

CONG, X. e KIRKPATRICK, R. J., “²⁹Si MAS NMR Study of the Structure of Calcium Silicate Hydrate”, *Advn Cem Bas Mat*, 3, pp.144-156, 1996.

COOK, R. A., KENNETH, C. H., “Mercury porosimetry of hardened cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 29, n. 6, pp. 933–943, 1999.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN E. M. R., “Characterization of sugar cane bagasse ash for use as pozzolan in cementitious materials”, *Química Nova*, v. 32, n.1, pp. 82–86, 2009.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., TAVARES, L. M., OLIVEIRA, C. H., “Influence of Mechanical Grinding on the Pozzolanic Activity of Residual Sugarcane Bagasse Ash”, In: *International RILEM Conference on the use of Recycled Materials in Building Structures*, n. 18, Japan, 2004.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., “Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 3301–3303, 2009.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., “Cinza Ultrafina do Bagaço de Cana-de-açúcar: Material Pozolânico de Alto Potencial para Países Tropicais”, *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, v. 3, n. 1, pp. 50–67, 2010.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R., “Effect of Calcination Temperature on the Pozzolanic Activity of Sugar Cane Bagasse Ash”, *Construction and Building Materials*, v. 23, n. 10, pp. 3301-3303, 2009a.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., “Experimental characterization of binary and ternary blended-cement concretes containing ultrafine residual rice husk and sugar cane bagasse ashes”. *Construction & Building Materials*, v. 29, pp. 641-646, 2012.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., “Pozzolanic Activity and Filler Effect of Sugar Cane Bagasse Ash in Portland Cement And Lime Mortars”, *Cement & Concrete Composites*, v. 30, pp. 410–418, 2008.

CORDEIRO, G. C., TOLEDO FILHO, R. D., TAVARES, L. M., FAIRBAIRN, E. M. R., “Ultrafine Grinding of Sugar Cane Bagasse Ash for Application as Pozzolanic Admixture in Concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, n. 2, pp. 110-115, 2009b.

CORDEIRO, G. C., *Utilização de Cinzas Ultrafinas do Bagaço De Cana-De-Açúcar e da Casca de Arroz Como Aditivos Minerais em Concreto*, Tese de D.Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2006.

CORDEIRO, L. N. P., *Análise da variação do índice de amorfismo da cinza de casca de arroz sobre a atividade pozolânica*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

COSTOYA FERNANDEZ, M. M., *Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate*. Thèse. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2008.

D

DESCHNER, F., WINNEFELD, F., LOTHENBACH, B., SEUFERT, S., *et al.* “Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 1389–1400, 2012.

F

FARIAS, R. F. e AIROLDI, C., “Síntese e Reatividade de Sílica Lamelar”, *Química Nova*, v. 23, n. 1, pp. 88 – 93, 2000.

FAUCON, P., DELAGRAVE, A., PETIT, J. C., *et al.*, “Aluminum incorporation in calcium silicate hydrates (C-S-H) depending on their Ca/Si ratio”, *J. Phys. Chem.* v. 103, pp. 7796– 7802, 1999.

FAUCON, P., DELAGRAVE, A., PETIT, J. C., *et al.*, “Aluminum Incorporation in Calcium Silicate Hydrates (C-S-H) Depending on Their Ca/Si Ratio”, *J. Phys. Chem. B*, 103, pp. 7796-7802, 1999.

FERRARIS, C.F. e DE LARRARD, F., “Testing and Modelling of Fresh Concrete Rheology”, *NISTIR 6094*, United States Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, February 1998.

FOSCHIERA, J. L., *Modificação da Superfície de Sílica Gel em Grupos Aromáticos para Aplicação na Pré-concentração de Compostos Fenólicos em Meio Aquoso*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2009.

FREITAS, E. S., *Caracterização da Cinza do Bagaço da Cana-De-Açúcar do Município de Campos Dos Goytacazes para Uso na Construção Civil*, Dissertação de M.Sc., Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil, 2005.

FRÍAS, M., COCIÑA, E. V., MORALES, E. V., “Characterisation of Sugar Cane Straw Waste as Pozzolanic Material for Construction: Calcining Temperature and Kinetic Parameters”, *Waste Management*, v. 27, pp. 533–538, 2007.

FRÍAS, M., COCIÑA, E. V., SÁNCHEZ DE ROJAS, M. I., MORALES, E. V., “The Effect that Different Pozzolanic Activity Methods Has on the Kinetic Constants of the Pozzolanic Reaction in Sugar Cane Straw-Clay Ash/Lime Systems: Application of a Kinetic–diffusive Model”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 2137–2142, 2005.

FRÍAS, M., VILLAR, E., SAVASTANO, H., “Brazilian Sugar Cane Bagasse Ashes from the Cogeneration Industry as Active Pozzolans for Cement Manufacture”, *Cement & Concrete Composites*, v. 33, pp. 490–496, 2011.

G

GAITERO, J.J., CAMPILLO, I., GUERRERO, A., “Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles”, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 1112–1118, 2008.

GAJEWICZ, A., 2014, *Characterisation of cement microstructure and pore – water interaction by ^1H nuclear magnetic resonance relaxometry*, Ph.D. thesis, University of Surrey, Inglaterra, 180 p.

GALVÃO, S. P., *Estudo microestrutural de pastas de cimento modificadas por emulsões de base acrílica e acrílica-estirenada*, Tese de D.Sc., Universidade Federal de Pernambuco, Recife, PE, Brasil 2011.

GANESAN, K., RAJAGOPAL, K., THANGAVEL, K., “Evaluation of Bagasse Ash as Supplementary Cementitious Material”, *Cement and Concrete Composites*, v. 29, n. 6, pp. 515-524, 2007.

GE, Z., GAO, Z., “Applications of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction”, pp. 235-240, In: *First International Conference on Construction in Developing Countries (ICCIDC-I): Advancing and Integrating Construction Education, Research & Practice*, 2008.

GERMANO, A. F. S., *Nanohíbridos da reação de aminas cíclicas e sílica gel organofuncionalizadas como adsorventes*, Dissertação de M.Sc. , Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, Brasil 2008.

GHASEMI, A. M. R., PARHIZKAR, T., RAMEZANIANPOUR, A. A., “Influence of Colloidal Nano-SiO₂ Addition as Silica Fume Replacement Material in Properties of Concrete”, In: *2^o International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Italy, 2010. Disponível em: www.claisse.info/Proceedings.htm. Acesso em: 11 de jun. 2012.

GIVI, A. N., RASHID, S. A., AZIZ, F. N. A., SALLEH, M. A. M., “Experimental Investigation of the Size Effects of SiO₂ Nano-particles on the Mechanical Properties of Binary Blended Concrete”, *Composites: Part B*, v. 41, pp. 673–677, 2010.

GOBBO, L. A., *Aplicação da Difração de Raios X e Método de Rietveld no Estudo de Cimento Portland*, Tese de D.Sc., Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2009.

GOMES, S. D., *Incorporação de Enxofre no Silicato Dicálcico do Clínquer de Cimento Portland: Influência na Estabilidade de Polimorfos e na Reatividade Hidráulica*. Dissertação de M.Sc. Universidade de São Paulo, Instituto de Geociências, São Paulo, SP, 2007.

GORCE, J.-P. e MILESTONE, N. B., “Probing the microstructure and water phases in composite cement blends”, *Cement and Concrete Research*, v.37, pp. 310–318, 2007.

GUARINO, A. W. S., GIL, R. A. S. S., POLIVANOV, H., MENEZES, S. M. C., “Characterization of a Brazilian Smectite by Solid State NMR and X-Ray Diffraction Techniques”, *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 8, n. 6, pp. 581-586, 1997.

H

HANNA, R. A., BARRIE, P. J., CHEESEMAN, C. R., *et al.*, “Solid State ^{29}Si And ^{27}Al NMR and FTIR Study Containing Industrial Wastes And of Cement Pastes Organics”, *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 7, pp. 1435-1444, 1995.

HARSH, S., ARORA, A. K., ALI, M. M., VASUDEVA, M., “Investigations on Nanosilica Blended Cements”, In: *13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICCC*, June, Cementing a Sustainable Future, Madrid, 2011.

HARUEHANSAPONG, S., PULNGERN, T., CHUCHEEPSAKUL, S., “Effect of the Particle size of Nanosilica on the Compressive Strength and the Optimum Replacement Content of Cement Mortar Containing Nano- SiO_2 ”, *Construction and Building Materials*, v. 50, pp. 471–477, 2014.

HENCH, L. L. WEST, J.K.. “The sol-gel process”. *Chemical Review*. 90 (1), 33, 1990.

HOLISTER, P., “Nanotech: The Tiny Revolution”, *CMP Científica*, Madrid, 2001.

HOSSEINI, M. M., SHAO, Y., WHALEN, J. K., “Biocement Production from Silicon-rich Plant Residues: Perspectives and Future Potential in Canada”, *Biosystems Engineering*, v. 110, pp. 351-362, 2011.

HOU, P., QIAN, J., CHENG, X., SHAH, S. P., “Effects of the pozzolanic reactivity of nano SiO_2 on cement-based materials”. *Cement & Concrete Composites*, 55, pp 250–258, 2015.

HOU, Peng-kun , KE-JIN, Shiho Kawashima, Wang, David J. Corr, QIAN, Jue-shi, SHAH, Surendra P., “Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash–cement mortar”, *Cement & Concrete Composites*, 35, pp. 12–22. 2013.

I

ILER, R. K., “The chemistry of Sílica - Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and Biochemistry”, New York, *John Wiley & Sons*, 1976.

J

JALAL, M., MANSOURI, E., SHARIFIPOUR, M., POULADKHAN, A. R., “Mechanical, Rheological, Durability and Microstructural Properties of High

Performance Self-Compacting Concrete Containing SiO₂ Micro and Nanoparticles”, *Materials and Design*, v. 34, pp. 389–400, 2012.

JEHNG, J.-Y., SPRAGUE, D.T., HALPERIN, W.P., “Pore Structure of Hydrating Cement Paste by Magnetic Resonance Relaxation Analysis and Freezing”, *Magnetic Resonance Imaging*, v. 14, n. 7/8, pp. 785-791, 1996

JI, T., “Preliminary Study on the Water Permeability and Microstructure of Concrete Incorporating Nano-SiO₂”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, pp. 1943 – 1947, 2005.

JIMÉNEZ-QUERO, V.G., LEÓN-MARTÍNEZ, F.M., MONTES-GARCÍA, P., *et al.*, “Influence of Sugar-cane Bagasse Ash and Fly Ash on the Rheological Behavior of Cement Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 40, pp. 691–701, 2013.

JO, Byung-Wan, KIM, Chang-Hyun, TAE, Ghi-ho, PARK, Jong-Bin, “Characteristics of Cement Mortar with Nano-SiO₂ Particles”, *Construction and Building Materials*, v. 21, pp. 1351–1355, 2007.

JUILLAND, P., GALLUCCI, E., FLATT, R., SCRIVENER, K., “Dissolution Theory Applied to the Induction Period in Alite Hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 40, pp. 831–844, 2010.

K

KALAPATHY, U. e PROCTOR, A., “Silica Gel from Rice Hull Ash: Preparation and Characterization”, *Cereal Chemistry*, v. 75, pp. 484–487, 1999.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J., “A Simple Method for Production of Pure Silica from Rice Hull Ash”, *Bioresource Technology*, v. 73, pp. 257–262, 2000a.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J., “An Improved Method for Production of Silica From Rice Hull Ash”, *Bioresource Technology*, v. 85, pp. 285–289, 2002.

KALAPATHY, U., PROCTOR, A., SHULTZ, J., “Silica Xerogels from Rice Hull Ash: Structure, Density and Mechanical Strength as Affected By Gelation pH and Silica Concentration”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 75, pp. 464-468, 2000b.

KIM, J. J., RAHMAN, M. K., AL-MAJED, A. A., *et al.*, “Nanosilica Effects on Composition and Silicate Polymerization in Hardened Cement Paste Cured Under High Temperature and Pressure”, *Cement & Concrete Composites*, v. 43, pp. 78–85, 2013.

KOCABA, V., *Development and Evaluation of Methods to Follow Microstructural Development of Cementitious Systems Including Slags*. Thèse PhD. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2009.

KOCABA, V., GALLUCCI, E., SCRIVENER, K. L., “Methods for Determination of Degree of Reaction of Slag in Blended Cement Pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 511–525, 2012.

KONG, D., SU, Y., DU, X., *et al.*, “Influence of Nano-Silica Agglomeration on Fresh Properties of Cement Pastes”. *Construction and Building Materials*, v. 43, pp. 557–562, 2013.

KONTOLEONTOS, F., TSAKIRIDIS, P. E., MARINOS, A., *et al.*, “Influence of Colloidal Nanosilica on Ultrafine Cement Hydration: Physicochemical and Microstructural Characterization”, *Construction and Building Materials*, n. 35, pp. 347–360, 2012.

KUNTHER, W., LOTHENBACH, B., SKIBSTED, J., “Influence of the Ca/Si ratio of the C–S–H phase on the interaction with sulfate ions and its impact on the ettringite crystallization pressure”, *Cement and Concrete Research*, 69, pp. 37–49, 2015.

KURUMISAWA, K., NAWA, T., OWADA, H., SHIBATA, M., “Deteriorated hardened cement paste structure analyzed by XPS and ^{29}Si NMR techniques”, *Cement and Concrete Research*, 52, pp. 190–195, 2013.

KYRITSIS, K., MELLER, N., HALL, C., “Chemistry and Morphology of Hydrogarnets Formed in Cement-Based CASH Hydroceramics Cured at 200°C to 350 °C”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 92, pp. 1105–1111, 2009.

L

LAND, G. and STEPHAN, D. “The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement”, *Journal of Materials Science*, v. 47, pp.1011–1017, 2012.

LANDEGHEM, M. V., LACAILLERIE, J.-B. d'E., BLÜMICH, B., *et al.*, “The roles of hydration and evaporation during the drying of a cement paste by localized NMR”, *Cement and Concrete Research*, 48, pp. 86–96, 2013.

LAWRENCE, P., CYR, M., RINGOT, E. “Mineral admixtures in mortars Effect of inert materials on short-term hydration”, *Cement and Concrete Research*, v. 33, pp. 1939–1947, 2003.

LECOMTE, I., HENRIST, C., LIEGEOIS M., *et al.*, “Micro structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, pp. 3789 – 3797, 2006.

LEI, W., ZHEN, H., XINHUA, C., “Characterization of Pozzolan Reaction and Its Effect on the C-S-H Gel in Fly Ash-cement Paste”, *Journal of Wuhan University of Technology*, Materials Science Edition, pp. 319 – 323, 2011.

LIMA, S. P. B. de, *Estudo da Produção e Aplicação em Pastas Cimentícias de Sílica Gel Provenientes Das Cinzas da Casca de Arroz*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal do Amazonas, Manaus, AM, Brasil, 2009.

LIN, D. F., LIN, K. L., CHANG, W. C., *et al.*, “Improvements of Nano-SiO₂ on Sludge/Fly Ash Mortar”, *Waste Management*, v. 28, pp. 1081–1087, 2008.

LIU, T. H., CHANG, W. F., LO, J. J., “Pyrolysis Kinetics of Acid-Leached Rice Husk”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 36, n. 3, p. 568–573, 1997.

LIU, Z. E WINSLOW, D., “Sub-distributions of pore size: A new approach to correlate pore structure with permeability”, *Cement and Concrete Research*, v. 25, n. 4, pp. 769–778, 1995.

LOHTIA, R. P. e JOSHI, R. C., “Mineral Admixtures”. In: RAMACHANDRAN, V. S. (ed), *Concrete Admixture Handbook - Properties, Science, and Technology*, 2nd ed., chapter 10, United States of America, Noyes Publications, pp. 657 – 739, 1995.

LOTENBACH, B., GRUSKOVNJAK, A., “Hydration of Alkali-activated Slag: Thermodynamic Modeling”, *Advances in Cement Research*, v.19, pp. 81–92, 2007.

LOTENBACH, B., MATSCHEI, T., MOSCHNER, G., GLASSER, F.P., “Thermodynamic Modeling of the Effect of Temperature on the Hydration and Porosity of Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 1–18, 2008.

LOTENBACH, B., SCRIVENER, K. L., HOOTON, R. D., “Supplementary Cementitious Materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1244–1256, 2011.

LOTENBACH, B., SCRIVENER, K. L., HOOTON, R. D., “Supplementary Cementitious Materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 1244–1256, 2011.

LTIFIA, M., GUEFRECHB, A., MOUNANGAB, P., KHELIDJB, A., “Experimental Study of the Effect of Addition of Nano-Silica on the Behaviour of Cement Mortars”, *Procedia Engineering*, v. 10, pp. 900–905, 2011.

M

MACHADO, J. C. V., “Reologia e escoamento dos fluidos: ênfase na indústria do petróleo”. Rio de Janeiro, *Interciência*: PETROBRAS, 2002.

MACKENZIE, K. J. D. e SMITH, M. E., “Multinuclear Solid-State NMR of Inorganic Materials”, Pergamon Materials Series, R. W. CAHN (*series editor*), Elsevier Science, Kidlington, UK, 2002.

MALIGER, V. R., DOHERTY, W. O. S, *et al.*, “Thermal Decomposition of Bagasse: Effect of Different Sugar Cane Cultivars”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 50, pp. 791 – 798.

MANN, S., “Nanotechnology and Construction”, Nanoforum Report, *European Nanotechnology Gateway*, pp.1-39, 2006. Disponível em

http://nanotech.law.asu.edu/Documents/2009/10/Nanotech%20and%20Construction%20Nanoforum%20report_259_9089.pdf. Acesso em 03/08/2015

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F. M., MIDDEENDORF, B., GEHRKE, M., BULDELMANN, H. “Use of Wastes of the Sugar Industry as Pozzolana in Lime-pozzolana Binders: Study of the Reaction”, *Cement and Concrete Research*, v. 28, n. 11, pp. 1525-1536, 1998.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., BETANCOURT RODRÍGUEZ S., MIDDENDORF, B., *et al.*, “Pozzolanic Properties of Residues of Sugar Industries (First Part)”, *Journal: Materiales de Construcción*, v. 50, n. 260, pp. 71-78, 2000.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., BETANCOURT RODRÍGUEZ S., MIDDENDORF, B., *et al.* “Pozzolanic Properties of Residues of Sugar Industries (second part)”, *Journal: Materiales de Construcción*, v. 51, n. 261, pp. 67-72, 2001.

MARTIRENA HERNÁNDEZ, J. F., BETANCOURT-RODRÍGUEZ, S., MIDDENDORF, B., *et al.*, “Pozzolanic Properties of Residues of Sugar Industries (First Part)”, *Materiales de Construcción*, v. 50 n. 260, pp. 71-78, 2010.

MARTIRENA, F., MIDDENDORF, B., DAY, R. L., *et al.*, “Rudimentary, Low Tech Incinerators as a Means to Produce Reactive Pozzolan out of Sugar Cane Straw”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, pp. 1056–1061, 2006.

MASSAZZA, F., “Pozzolana and Pozzolanic Cements”, In: Hewlett, P. C. (ed), *Lea's chemistry of cement and concrete*, 4 ed., chapter 10, Oxford, Elsevier Science & Technology Books, 1998.

MATSCHEI, T., LOTHENBACH, B., GLASSER, F. P., “The AFm Phase in Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 37, pp. 118–130, 2007.

MCDONALD, P., J., KORB, J., P., MITCHELL, J., MONTEILHET, L., “Surface relaxation and chemical exchange in hydrating cement pastes: a two-dimensional NMR relaxation study”, *Phys. Rev. E*, v. 72, pp. 011409-1 a 011409-9, 2005.

MCDONALD, P.J., RODIN, V., VALORI, A., “Characterisation of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content”, *Cement and Concrete Research*, 40, pp. 1656–1663, 2010.

MEHTA, P. M.; MONTEIRO, P. J. M., *Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais*, 1 ed., São Paulo, PINI, 1994.

MI, Hills, ACI CT-13, “ACI Concrete Terminology,” *American Concrete Institute, Farmington*, pp. 50, 2013.

MINDESS, S., YOUNG, J. F., DARWIN, D., *Concrete*, 2 ed. New Jersey, Prentice Hall, 2002.

MORAES, J.C.B., AKASAKI, J.L., MELGES, J.L.P., *et al.*, “Assessment of Sugar Cane Straw Ash (SCSA) as Pozzolanic Material in Blended Portland Cement: Microstructural Characterization of Pastes and Mechanical Strength of Mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 94, pp. 670–677, 2015.

MORALES, E. V., COCIÑA, E. V., FRÍAS, M., *et al.*, “Effects of Calcining Conditions on the Microstructure of Sugar Cane Waste Ashes (SCWA): Influence in the Pozzolanic Activation”, *Cement & Concrete Composites*, v. 31, pp. 22–28, 2009.

MOTHÉ, C. G. e MIRANDA, I. C., “Characterization of Sugarcane and Coconut Fibers by Thermal Analysis and FTIR, *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 97, pp. 661–665, 2009.

MULLER, A. C. A., *Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR*, Tese, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2014.

MULLER, A.C.A., SCRIVENER, K.L., GAJEWICZ, A.M., McDONALD, P.J., “Densification of C–S–H measured by ¹H NMR relaxometry, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, pp. 403–412, 2013.

N

NAZARI, A. e RIAHI, S., “Microstructural, Thermal, Physical and Mechanical Behavior of the Self Compacting Concrete Containing SiO₂ Nanoparticles”, *Materials Science and Engineering A*, v. 527, pp. 7663–7672, 2010.

NAZRIATI, N., AFFANDI, H. S. S., YUWANA, M., Winardi, S., Using bagasse ash as a silica source when preparing silica aerogels via ambient pressure drying. *Journal of Non-Crystalline Solids*. v. 400, pp. 6–11, 2014.

NELSON, E. and GUILLOT, D., “Well Cementing”, Second Edition, Texas, Schlumberger, 2006.

NEUMANN, R., SCHENEIDER, C. L., ALCOVER NETO, A., “Caracterização Tecnológica de Minérios”. In: Comunicação Técnica elaborada, 4 ed., *Tratamento de Minérios*, capítulo 3, pp. 55-109, Rio de Janeiro, Brasil, 2004.

NEVILLE, A. M., *Propriedades do Concreto*, 2 ed., São Paulo, PINI, 1997.

NILI, M., EHSANI, A., SHABANI, K., “Influence of Nano-SiO₂ and Microsilica on Concrete Performance”, In: 2^o *International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Italy, 2010. Disponível em: <http://www.claisse.info/2010%20papers/t7.pdf>, Acesso em: 11 de jun. 2012.

NOCUÑ-WCZELIK, W., TRYBALSKA, B., ŻUGAJ, E., “Application of calorimetry as a main tool in evaluation of the effect of carbonate additives on cement hydration”, *J Therm Anal Calorim*, pp. 113:351–356, 2013.

O

ODLER, I., Capítulo 6: “Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement, in LEA’s chemistry of cement and concrete”, *Peter C. Hewlett (ed)*, Arnold, London, pp. 241-297, 2004.

OERTEL, T., HELBIG, U., HUTTER, F., KLETTI, H., SEXTL, G., “Influence of amorphous silica on the hydration in ultra-high performance concrete”. *Cement and Concrete Research*, v. 58, pp. 121–130, 2014.

OJO, J. O. e MOHR, B. J., “A Review of the Analysis of Cement Hydration Kinetics via ^1H Nuclear Magnetic Resonance”, Editors BITTNER, Z. *et al.*, In: *Proceedings of NICOM 3*, pp. 107-112, 2009.

P

PACHECO-TORGAL, F. e JALALI, S. “Nanotechnology: Advantages and Drawbacks in the Field of Construction and Building Materials”, *Construction and Building Materials*, n. 25, pp. 582–590, 2011.

PÁDUA, P. G. L. de, *Desempenho de compósitos cimentícios fabricados com cimentos aditivados com cinzas de bagaço de cana-de-açúcar in natura e beneficiadas*, Dissertação de M.Sc., Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, Minas Gerais, MG, Brasil, 2012

PAPO, A. e PIANI, L., “Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 2097–2101, 2004.

PARDAL, X. , BRUNET, F., CHARPENTIER, T., POCHARD, I., NONAT, A., “ ^{27}Al and ^{29}Si Solid-State NMR Characterization of Calcium-Aluminosilicate-Hydrate”, *Inorganic Chemistry*, v. 51, pp. 1827–1836, 2012.

PARDAL, X., POCHARD, I., NONAT, A., “Experimental study of Si–Al substitution in calcium-silicate-hydrate (C-S-H) prepared under equilibrium conditions”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 637–643, 2009.

PARRY-JONES, G., AI-TAYYIB, A.J., AI-DULAIJAN, S.U., AI-MANA, A.I., “ ^{29}Si MAS-NMR Hydration and Compressive Strength Study in Cement Paste”, *Cement and Concrete Research*, v. 19, pp. 228-234, 1989.

PAULUK, S., *Estudo da Cristalinidade de Pigmentos de Zircônia a Partir dos Sistemas $\text{ZrSiO}_4\text{-CO}_3\text{O}_4$ e $\text{ZrSiO}_4\text{-Cr}_2\text{O}_3$ Utilizando o Método de Rietveld*, Dissertação de M.Sc., Ponta Grossa, PR, Brasil, 2008.

PAYÁ, J., MONZO, J., BORRACHERO, M. V., *et al.*, “Sugar-Cane Bagasse Ash (SCBA): Studies on Its Properties for Reusing in Concrete Production”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 77, n. 3, pp. 321-325, 2002.

PELISSER, F., GLEIZE, P. J. P., MIKOWSKI, A., “Propriedades nanomecânicas do silicato de cálcio hidratado de síntese”, *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 9, n. 42, p. 129-139, out./dez. 2009.

PHILIPPO, S., NAUD, J., VERKAEREN, J., "Geochemical Evaluation of the Lueshe Niobium Deposit (Zaire) by Rietveld Quantitative X-ray Diffraction, *Applied Geochemistry*, v.12, n. 2, pp. 175-180, 1997.

PIJARN, N., JAROENWORALUCK, A., SUNSANEEYAMETHA, W., STEVENS, R., “Synthesis and Characterization of Nanosized-silica Gels Formed under Controlled Conditions”, *Powder Technology*, v. 203, pp. 462–468, 2010.

PINTO, A. C., Oliveira, C. H., Ribeiro, N. M., “Efeito de Microondas na Estrutura Cristalina e na Atividade Catalítica de Argilas”, *Química Nova*, v. 31, n. 3, pp. 562-568, 2008.

PORTENEUVE, C., ZANNI, H., VERNET, C., *et al.*, “Nuclear magnetic resonance characterization of high- and ultrahigh-performance concrete: Application to the study of water leaching”, *Cement and Concrete Research*, 31, pp. 1887–1893, 2001.

POULSEN, S. L., KOCABA, V., SAOUT, G. Le, *et al.*, “Improved quantification of alite and belite in anhydrous Portland cements by ^{29}Si MAS NMR: Effects of paramagnetic ions”, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 36, pp. 32–44, 2009.

PRASAD, R. e PANDEY, M., “Rice Husk Ash as a Renewable Source for the Production of Value Added Silica Gel and its Application: An Overview”, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, v. 7, n. 1, pp. 1– 25, 2012.

PUERTASA, F., PALACIOS, M., MANZANOD, H., *et al.*, “A Model for the C-A-S-H Gel Formed in Alkali-activated Slag Cements”, *Journal of the European Ceramic Society*, n. 31, pp. 2043–2056, 2011.

Q

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, pp. 539–545, 2007.

QUENNOZ, A. e SCRIVENER, K. L. “Interactions between alite and C₃A-gypsum hydrations in model cements”, *Cement and Concrete Research*, v. 44, pp. 46–54, 2013.

QUERCIA, G., HÜSKEN, G., BROUWERS, H. J. H., “Water Demand of Amorphous Nano Silica and its Impact on the Workability of Cement Paste”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 344–357, 2012.

QUERCIA, G., HÜSKEN, G., BROUWERS, H.J.H., “Water Demand of Amorphous Nano Silica and its Impact on the Workability of Cement Paste”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, pp. 344–357, 2012.

R

RAMACHANDRAN, V.S., “Thermal Analysis”, In: Ramachandran, V. S., Beaudoin, J. J. (eds), *Handbook of Analytical Techniques in Concrete Science and Technology – Principles, Techniques, and Application*, 1 ed., Capitulo 4, Noyes Publications, New Jersey, pp.127-169, 2001.

RAVERDY, M., BRIVOT, F., PAILLÈRE, A. M., BRON, R., “Appréciation de l’activité pouzzolanique de constituents secondaires”. In: *7^o Congrès International de la Chimie des Ciments*, Paris, France, v. 3, pp. 36-41, 1980.

RICHARDSON, I. G., “The nature of C-S-H in hardened cements”, *Cement and Concrete Research*, 29, pp. 1131–1147, 1999.

RICHARDSON, I. G., Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C–S–H: applicability to hardened pastes of tricalciumsilicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blastfurnace slag, metakaolin, or silica fume, *Cement and Concrete Research*, v. 34, pp. 1733–1777, 2004.

RICHARDSON, I.G., BROUGH, A.R., BRYDSON, R. *et al.*, “Location of aluminium in substituted calcium silicate hydrate (C-S-H) gels as determined by Si-29 and Al-27 NMR and EELS”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v.76, 2285–8, 1993.

RONCERO, J., 2000, *Effect of superplasticizers on the behavior of concrete in the fresh and hardened states: implications for high performance concretes*. Doctoral Thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, España, 189 p.

RONCERO, J., VALLS, S., GETTU, R., “Study of the influence of superplasticizers on the hydration of cement paste using nuclear magnetic resonance and X-ray diffraction techniques”, *Cement and Concrete Research*, 32, pp. 103–108, 2002.

RONG, Z., SUN, W., XIAO, H., *et al.*, “Effects of Nano-SiO₂ Particles on the Mechanical and Microstructural Properties of Ultra-high Performance Cementitious Composites”, *Cement & Concrete Composites*, v. 56, pp. 25–31, 2015.

S

SADRMOMTAZI, A. e BARZEGAR, A., “Assessment of the Effect of Nano-SiO₂ on Physical and Mechanical Properties of Self-Compacting Concrete Containing Rice Husk Ash”, In: *2^o International Conference on Sustainable Construction Materials and Technologies*, Italy, 2010. Disponível em: <http://www.claisse.info/2010%20papers/w11.pdf>. Acesso em: 11 de jun. 2012.

SÁEZ DEL BOSQUE, I. F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., MARTÍN-PASTOR, M., *et al.*, “Effect of the Addition of Nanosilica on White Cement Hydration at 25 °C”, MATEC Web of Conferences, v. 11, *International Congress on Materials & Structural*

Stability, 2014, n. 01006. Disponível em <http://dx.doi.org/10.1051/mateconf/20141101006>. Acesso em 28 de abril de 2014

SÁEZ DEL BOSQUE, I.F., MARTÍNEZ-RAMÍREZ, S., MARTÍN-PASTOR M., TERESA BLANCO-VARELA, M., “Effect of the addition of nanosilica on white cement hydration at 25°C”, *MATEC Web of Conferences*, v.11, 2014.

SANCHEZ, F. e SOBOLEV, K., “Nanotechnology in Concrete – A review”, *Construction and Building Materials*, v. 24, pp. 2060–2071, 2010.

SCHRAMM, G. “Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos” / Schramm Gebhard. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

SCHWEITZER, J.W., LIVINGSTON, R.A., ROLFS, C., *et al.*, “In Situ Measurements of the Cement Hydration Profile During the Induction Period”, *Proceedings of the 12th International Congress on the Chemistry of Cement*, Montreal, Canada, 2007.

SCRIVENER, K. L. e KIRKPATRICK, R. J., “Innovation in use and Research on Cementitious Material”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, pp. 128–136, 2008.

SCRIVENER, K. L., “Nanotechnology and Cementitious Materials”, In: Bittnar, Z.; BARTOS, P.J.M.; NEMECEK, J.; SMILAUER, V.; ZEMAN, J., editors. *Proceedings of the NICOM3*, Nanotechnology in Construction 3, XIV, pp. 37-47, 2009.

SCRIVENER, K. L., NONAT A., “Hydration of Cementitious Materials, Present and Future”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, pp. 651–665, 2011.

SCRIVENER, K., HOOTON, R., LOTHENBACH, B., “Supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, v.41, pp. 1244–1256, 2011.

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

SEFF, L., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, V. M., *et al.*, “Effect of Nano-silica on Rheology and Fresh Properties of Cement Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 2487–2491, 2009

SEFF, L., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, V. M., *et al.*, “Effect of Nano-Silica on Rheology and Fresh Properties of Cement Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 2487–2491, 2009.

SEFF, L., LABRINCHA, J. A., FERREIRA, V. M., *et al.*, “Effect of Nano-silica on Rheology and Fresh Properties of Cement Pastes and Mortars”, *Construction and Building Materials*, v. 23, pp. 2487–2491, 2009.

SEVELSTED, T. F. e SKIBSTED, J., “Carbonation of C–S–H and C–A–S–H samples studied by ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR spectroscopy”, *Cement and Concrete Research*, 71, pp. 56–65, 2015.

SEVELSTED, T. F., HERFORT, D., SKIBSTED J., “ ^{13}C chemical shift anisotropies for carbonate ions in cement minerals and the use of ^{13}C , ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR in studies of Portland cement including limestone additions”, *Cement and Concrete Research*, 52, pp. 100–111, 2013.

SHIH, J., CHANG, T., HSIAO, T., “Effect of Nanosilica on Characterization of Portland Cement Composite”, *Materials Science and Engineering A*, 424, pp. 266–274, 2006.

SILVA, F. G. S. e DANTAS, A. B., “Utilização da Técnica de Ressonância Nuclear Magnética (RMN) Aplicada a Materiais de Construção”, In.: *V Encontro Latino Americano de Pós-Graduação* – Universidade do Vale do Paraíba. pp. 1232-1235, Disponível em: http://www.inicepg.univap.br/cd/INIC_2005/epg/indice.htm. Acesso em: 07/2012.

SINGH, N. B., SINGH, V. D., RAI, S., “Hydration of Bagasse Ash-Blended Portland Cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 30, pp. 1485-1488, 2000.

SKIBSTED, J. e HALL, C., “Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale”, *Cement and Concrete Research*, 38, pp. 205–225, 2008.

SKIBSTED, J. e HALL, C., “Characterization of cement minerals, cements and their reaction products at the atomic and nano scale”, *Cement and Concrete Research*, v.38, pp. 205–225, 2007.

SKIBSTED, J., HENDERSON, E., JAKOBSEN, H. J., “Characterization of calcium aluminate phases in cements by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy”, *Inorg. Chem.* 32, pp. 1013–1027, 1993.

SKIBSTED, J., JAKOBSEN, H. J., HALL, C., “Direct observation of aluminum guest ions in the silicate phases of cement minerals by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy”, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 90, pp. 2095–2098, 1994.

SKIBSTED, J., JAKOBSEN, H.J. e HALL, C. “Direct observation of aluminium guest-ions in the silicate phases of cement minerals by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy”, *J. Chem. Soc.: Faraday Trans.*, v.90, 2095–8, 1994.

SOBOLEV, K. e GUTIÉRREZ, M. F., “How Nanotechnology Can Change the Concrete World”, Part One of a Two-Part Series, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 10, pp.14-18, 2005a.

SOBOLEV, K. e GUTIÉRREZ, M. F., “How Nanotechnology Can Change the Concrete World”, Part Two of a Two-Part Series, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 11, pp.16-20, 2005b.

SOBOLEV, K., *et al.*, “Development of Nano-SiO₂ Based Admixtures for High-Performance Cement-Based Materials”, Progress report, CONACYT, México, 2006a.

SOBOLEV, K., FLORES, I., HERMOSILLO, R., TORRES-MARTÍNEZ, L. M., “Nanomaterials and Nanotechnology for High-Performance Cement Composites”, In: *Proceedings of ACI, Session on “Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives”*, Denver, USA, 2006b.

SOBOLEV, K., FLORES, I., TORRES- MARTINEZ, L.M., *et al.*, “Engineering of SiO₂ Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials”, In: Bittnar, Z.; Bartos, P.J.M.; Nemecek, J.; Smilauer, V.; Zeman, J., (editors). *Proceedings of the NICOM3, Nanotechnology in Construction 3*, XIV, pp. 139 – 148, 2009.

SOBOLEV, K., FLORES, I., TORRES, L. M., *et al.*, “Performance of Cement Systems with Nano-SiO₂ Particles Produced Using Sol-gel Method”, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* v. 1276, Materials Research Society, 2010.

SOUZA, L. M. S., *Estudo de Hidratação e Nanoindentação de Pastas de Cinza da Casca de Arroz e Cinza do Bagaço de Cana-de-Açúcar com Hidróxido de Cálcio*, Dissertação de M. Sc., UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

STEFANIDOU, M. e PAPAYIANNI, I., “Influence of Nano-SiO₂ on the Portland Cement Pastes”, *Composites Part B: Engineering*, v. 43, n. 6, pp. 2706–2710, 2012.

STRUBLE, L. J.; LEI, W. G., “Rheological Changes Associated with Setting of Cement Pastes”, *Advanced Cement Based Materials*, v.2, pp. 224-230, 1995.

SUN, G.K., YOUNG, J. F., KIRKPATRICK, R. J., “The role of Al in C–S–H: NMR, XRD, and compositional results for precipitated samples”, *Cement and Concrete Research*, 36, pp. 18 – 29, 2006.

T

TANG, Q. e WANG, T., “Preparation of Silica Aerogel from Rice Hull Ash by Supercritical Carbon Dioxide Drying”, *The journal of Supercritical Fluids*, v. 35, pp. 91–94, 2005.

TANTAWY, M.A., EL-ROUDI, A.M., SALEM, A.A., “Immobilization of Cr(VI) in Bagasse Ash Blended Cement Pastes”, *Construction and Building Materials*, v. 30, pp. 218–223, 2012.

TATTERSALL, G H and BANFILL, P F G “The rheology of fresh concrete”, *Pitman*, London, (1983).

TATTERSALL, G H, “The rheology of portland cement pastes”, *Brit. J. App. Phys.*, 6 (1955) 165-167.

TAYLOR, H. F. W., “Hydrated Calcium Silicates. Part I. Compound Formation at Ordinary Temperatures”, *Journal of the Chemistry Society*, pp. 3682-3690, 1950.

THUADAIJ, N. e NUNTIYA, A., “Synthesis and Characterization of Nanosilica from

Rice Husk Ash Prepared by Precipitation Method”, *CMU. J. Nat. Sci. Special Issue on Nanotechnology*, v. 7, n. 1, pp. 59-65, 2008.

TOBÓN, J.I., PAYÁ, J.J., BORRACHERO, M.V., RESTREPO, O.J., “Mineralogical Evolution of Portland Cement Blended with Silica Nanoparticles and its Effect on Mechanical Strength”, *Construction and Building Materials*, v. 36, pp. 736–742, 2012.

TOBÓN, J.I., RESTREPO, O. J., BORRACHERO, M.V., PAYÁ, J., “Evaluation of Compressive Strength and Durability on Portland Cement blended with Nanosilica”, In: *13th International Congress on the Chemistry of Cement Proceedings - 13th ICC*, June, Cementing a Sustainable Future, Madrid, 2011.

V

VALORI, A., MCDONALD, P.J., SCRIVENER, K.L., “The morphology of C–S–H: Lessons from ^1H nuclear magnetic resonance relaxometry”, *Cement and Concrete Research*, 49, pp. 65–81, 2013.

W

WEI, Y., YAO, W., XING, X., WU, M., “Quantitative evaluation of hydrated cement modified by silica fume using QXRD, ^{27}Al MAS NMR, TG–DSC and selective dissolution techniques”, *Construction and Building Materials*, 36, pp. 925–932, 2012.

WEI, Y., YAO, W., XING, X., WU, M., “Quantitative Evaluation of Hydrated Cement Modified by Silica Fume Using QXRD, ^{27}Al MAS NMR, TG–DSC and Selective Dissolution Techniques”. *Construction and Building Materials*, v. 36, pp. 925–932, 2012.

Y

YANG, M.; JENNINGS, H. M. On the Development of Rheological Properties of Cement Paste During the Induction Period. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings - Flow And Microstructure Of Dense Suspensions*. p.185-190, 1992.

YANG, Y., ZHENPING, S., MIN, P., PEIQIANG, Y., “Probing Development of Microstructure of Early Cement Paste using ^1H Low-field NMR”, *Journal of Wuhan University of Technology - Material Science*, ed. Oct., pp. 963 – 967, 2013.

YLMÉN, R., JÄGLID, U., STEENARI, B., PANAS, I., “Early Hydration and Setting of Portland Cement Monitored by IR, SEM and Vicat Techniques”, *Cement and Concrete Research*, v. 39, pp. 433–439, 2009.

YOUNG, J. F., MINDESS, S., GRAY, R. J., BENTUR, A., *The Science and Technology of Civil Engineering Materials*, 1 ed., New Jersey, Prentice Hall, 1998.

YU, R., SPIESZ, P., BROUWERS, H.J.H., “Effect of Nano-silica on the Hydration and Microstructure Development of Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with a Low Binder Amount”, *Construction and Building Materials*, v. 65, pp. 140–150, 2014.

YUNOS, N. H. M., *Loading Capacity and Release Property of Piperine Loaded Silica Aero-Gel and Silica Xero-Gel*. M.Sc. Thesis. Faculty of Science Universiti Teknologi Malaysia, Johor Bahru, Johor, Malásia, 2010.

Z

ZAKY, R. R., HESSIEN, M. M., EL-MIDANY, A. A., *et al.*, “Preparation of Silica Nanoparticles from Semi-Burned Rice Straw Ash”, *Powder Technology*, v. 185, pp. 31–35, 2008.

ZAPATA, L.E., PORTELA, G., SUÁREZ, O.M., *et al.*, “Rheological Performance and Compressive Strength of Superplasticized Cementitious Mixtures with Micro/nano-SiO₂ Additions”, *Construction and Building Materials*, v. 41, pp. 708–716, 2013.

ZHANG X., *Quantitative Microstructural Characterisation of Concrete Cured Under Realistic Temperature Conditions*, PhD Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse, 2007.

ZHANG, M. and ISLAM, J. “Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag”, *Construction and Building Materials*, v. 29, pp. 573–580, 2012.

ZHANG, M., ISLAM, J., PEETHAMPARAN, S., “Use of Nano-silica to Increase Early Strength and Reduce Setting Time of Concretes with High Volumes of Slag”, *Cement & Concrete Composites*, v. 34, pp. 650–662, 2012.

ZHANG, M.-H., ISLAM, J., “Use of Nano-Silica to Reduce Setting Time and Increase Early Strength of Concretes with High Volumes of Fly Ash or Slag”, *Construction and Building Materials*, v. 29, pp. 573–580, 2012.

ZHU, W., BARTOS, P. J. M., PORRO A., “Application of Nanotechnology in Construction: Summary of a State-of-the-art Report”, *RILEM TC 197-NCM: Nanotechnology in construction materials*, Materials and Structures, v. 37, pp. 649-658, 2004.