UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

JULIANA OLIVEIRA MALTA CARDOSO

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA E NANO-METACAULIM NA FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA: ESTUDOS DE DISPERSÃO DAS ADIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

2020

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA E NANO-METACAULIM NA FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA: ESTUDOS DE DISPERSÃO DAS ADIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA

JULIANA OLIVEIRA MALTA CARDOSO

Tese apresentada junto ao curso de Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, na área de concentração ciência e tecnologia de materiais como requisito necessário à obtenção do título de Doutor.

ORIENTADORA: PROF.ª DR.ª LEDJANE SILVA BARRETO

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL

2020

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Cardoso, Juliana Oliveira Malta
C268i Influência da adição de nanosílica e nano-metacaulim na formação de etringita tardia: estudos de dispersão das adições e caracterização microestrutural de pastas submetidas à cura térmica / Juliana Oliveira Malta Cardoso ; orientador Ledjane Silva Barreto. - São Cristóvão, 2020.
166 f.: il.

Tese (doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Sergipe, 2020.

1. Ciência dos materiais. 2. Sulfatos. 3. Cimento. 4. Sílica. I. Barreto, Ledjane Silva orient. II. Título.

CDU 66.017

"INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA E NANO-METACAULIM NA FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA: ESTUDOS DE DISPERSÃO DAS ADIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA"

JULIANA OLIVEIRA MALTA CARDOSO

Tese submetida ao corpo docente do PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de DOUTOR em CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Profa. Dra. Ledjane Silva Barreto

Prof. Dr.Gibson Rocha Meira

Profa. Dra. Eliana Midori Sussuchi

Profa. Dra. Cristiane Xavier Resende

Profa. Dra. Iara de Fátima Gimenez

SÃO CRISTÓVÃO, SE – BRASIL.

Dezembro/2020

AGRADECIMENTOS

É um privilégio agradecer, reconhecendo a contribuição das pessoas em cada processo da nossa vida.

Agradeço à Deus e não poderia começar diferente. Em Deus tenho minha fonte de sabedoria e força. Por vezes, eu precisei recorrer para ser renovada e seguir adiante. Como um bom Pai, acolheu-me, suprindo-me de tudo que precisei.

Agradeço ao meu marido, Carlos, pelo amor, paciência e contribuições ao longo desses anos. Obrigada por ser meu maior incentivador, além de um exemplo de profissional, com ética e amor pelo que faz. Também agradeço a minha filha, Carol, que chegou para me ressignificar, colorindo meus dias. Um combustível diário de afeto e vida.

Agradeço aos meus pais, Judson e Aldete, e aos meus irmãos Marina e Guto. Os melhores valores que tenho, herdei e aprendi com vocês. Uma linda rede de apoio que caminhou comigo nesses anos. Que privilégio o meu.

Agradeço a minha orientadora, profa. Ledjane, pelo tempo investido nas nossas reuniões, com discussões técnicas proveitosas e desafiadoras. Perceber sua confiança, muitas vezes, serviu de incentivo para que eu buscasse o melhor de mim. Sou muito grata.

Agradeço aos amigos que fizeram ou fazem parte do nosso grupo de pesquisa: Héricles, Felipe, Ísis, Michella, Bertília e Mariana. Obrigada pelo apoio e bons momentos de convivência. Especialmente, agradeço ao Lucas Vinícius, um anjo colocado em meu caminho. Ajudou-me em diferentes tarefas e em vários momentos, ao longo desse processo.

Agradeço aos amigos que me auxiliaram na operação dos equipamentos de BET, ZETASIZER, FTIR, e DRX, com tanta presteza e paciência: Silmara, Douglas, Liliane, Michael e Jorge Filho.

Agradeço ao professor Fred pela disponibilização do equipamento de potencial zeta. Agradeço à profa. Midori pela confiança e permissão para uso constante da infraestrutura do Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia (LCNT/NUPEG/UFS). Agradeço ao professor Cristiano (campus Itabaiana-UFS) pela paciência e disponibilização do equipamento de DRX para as incontáveis análises realizadas.

Agradeço à CADAM, Caulim da Amazônia SA, pela doação do nano-caulim utilizado nesta tese.

Resumo da tese apresentada ao P^{2}CEM/UFS como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais (D.Sc.)

INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE NANOSÍLICA E NANO-METACAULIM NA FORMAÇÃO DE ETRINGITA TARDIA: ESTUDOS DE DISPERSÃO DAS ADIÇÕES E CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PASTAS SUBMETIDAS À CURA TÉRMICA

Juliana Oliveira Malta Cardoso

Dezembro/2020

Orientadora: Prof.ª Dr.ª Ledjane Silva Barreto

Departamento: Ciência e Engenharia de Materiais

A manifestação patológica de ataque de sulfatos internos induzido pelo calor é bastante agressiva e promove o crescimento de cristais de etringita na matriz de cimento enrijecida, podendo levar o elemento à fissura ou colapso estrutural. A fim de mitigar essa manifestação, adições de materiais pozolânicos nanométricos vêm sendo estudadas com resultados promissores. Neste trabalho foi proposto um estudo sobre a influência das adições de nanosílica (NS) e nano-metacaulim (NMK) de forma isolada e em conjunto, na formação da etringita tardia (DEF) em pastas cimentícias sob cura térmica. A fim de aproveitar os benefícios do tamanho reduzido das nanopartículas, utilizando-as sob a forma mais dispersa possível, foi realizado um estudo de caracterização e estabilidade de suspensão de NMK, analisando titulação potenciométrica, potencial zeta, tamanho médio de partículas, diferentes tipos de dispersantes e medidas de viscosidades ao longo do tempo. Além disso, foi realizada a caracterização das pastas com adição de NS e NMK por DRX, TG, FTIR e MEV, avaliando aspectos da pozolanicidade e formação da DEF. Os resultados apontaram suspensões estáveis até a idade analisada de 24 h, com o policarboxilato sendo o dispersante que promoveu maior estabilização do potencial zeta das suspensões, ao longo do tempo. Em relação à DEF, a adição isolada de NS não demonstrou influência no mecanismo reacional. A adição isolada de NMK postergou o início da DEF de 28 para 180 dias. Na pasta com adição conjunta NS+NMK, apesar da elevada atividade pozolânica, houve DEF com 28 dias de hidratação, sendo que com 180 dias imagens de MEV mostraram formação de etringita massiva.

Palavras-chave: sulfato, etringita, nanosílica, nano-metacaulim.

Abstract of Thesis presented to P²CEM/UFS as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor in Materials Science and Engineering (D.Sc.)

INFLUENCE OF THE ADDITION OF NANOSILICA AND NANO-METAKAOLIN IN THE FORMATION OF DELAYED ETTRINGITE: STUDIES OF DISPERSION OF THE ADDITIONS AND MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF PASTES SUBJECTED TO HEATING HEALING

Juliana Oliveira Malta Cardoso

December/2020

Advisor: D.Sc. Ledjane Silva Barreto

Department: Materials Science and Engineering

The pathological manifestation of heat-induced internal sulfate attack is quite aggressive and promotes the growth of ettringite crystals in the hardened cement matrix, which can lead the element to cracking or structural collapse. In order to mitigate this manifestation, additions of nanometric pozzolanic materials have been studied with promising results. In this work it was proposed on the influence of the additions of nanosilica (NS) and nano-metakaolin (NMK) in isolation and together, in the formation of delayed ettringite (DEF) in cementitious pastes under thermal curing. In order to take advantage of the reduced size of the nanoparticles, using them in the most dispersed form possible, a study on the characterization and stability of NMK suspension was carried out, analyzing potentiometric titration, zeta potential, average particle size, different types of dispersants and viscosity measurements over time. In addition, the characterization of pastes with the addition of NS and NMK by DRX, TG, FTIR and SEM was carried out, evaluating aspects of pozzolanicity and DEF formation. The results showed stable suspensions until the age of 24 h, with polycarboxylate being the dispersant that provided greater stabilization of the suspensions zeta potential over time. Regarding DEF, the single addition of NS did not show any influence on the reaction mechanism. The single addition of NMK postponed the onset of DEF from 28 to 180 days. In the paste with NS + NMK combined addition, despite the high pozzolanic activity, DEF occurred with 28 days of hydration, and with 180 days SEM images showed massive formation of ettringite.

Keywords: sulfate, ettringite, nanosilica, nano-metakaolin.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 1

1.1. Objetivos geral e específicos 3

1.2. Estrutura do trabalho 4

2. REVISÃO DA LITERATURA 5

2.1. Hidratação do cimento Portland 5

2.1.1. Hidratação dos aluminatos: C_3A e C_4AF 6

2.2. Adições pozolânicas aos materiais cimentícios 13

2.2.1. Adições pozolânicas adicionadas em conjunto – efeitos de sinergia sobre a hidratação do cimento Portland 18

2.2.2. Nanopartículas pozolânicas na construção civil 21

2.3. Ataque de sulfatos internos induzido pelo calor ou DEF 30

2.3.1. Fatores que influenciam a DEF 37

2.3.2. Influência das adições pozolânicas no ataque de sulfatos externos e internos 42

3. MATERIAIS E MÉTODOS 51

3.1. Materiais 51

3.1.1. Cimento 51

3.1.2. Nano-caulim e Nano-metacaulim 52

3.1.3. Nanosílica amorfa 57

3.1.4. Sulfato de sódio 57

3.1.5. Dispersante 58

3.2. Preparação das pastas de cimento 58

3.2.1. Procedimento de mistura das pastas com adições pozolânicas 60

3.2.2. Moldagem das pastas de cimento 60

3.3. Regimes de cura 60

3.3.1. Cura sem tratamento térmico (ST) 61

3.3.2. Cura com tratamento térmico (CT) 61

3.4. Procedimentos de parada de hidratação e preparação das amostras para caracterização 62

3.5. Programa Experimental 62

3.5.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim 62

3.5.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF 65

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 68

4.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim 68

4.1.1. Medidas de Titulação potenciométrica 68
4.1.2. Medidas de Potencial zeta 69
4.1.3. Estabilidade das suspensões de NMK 71

4.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF 79

4.2.1. Pasta de referência (PR) 79
4.2.2. Pasta com adição de nanosílica (PNS) 86
4.2.3. Pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) 91
4.2.4. Pasta com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) 99

4.3. Avaliação da pozolanicidade das adições 107
4.4. Considerações finais 117

4.4.1. Influência das adições de nanosílica e nano-metacaulim sobre a formação de etringita tardia (DEF) 117
4.4.2. Influência do nano-metacaulim na hidratação da alita (C_3S) 120

5. CONCLUSÕES 125

5.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim 125
5.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF 126

5.2.1. Pozolanicidade das adições e Influência nos produtos hidratados da matriz 126
5.2.2. Formação da etringita tardia (DEF) – pastas sob cura térmica (CT) 127

5.3. Sugestões para trabalhos futuros 128
5.4. Produção Intelectual 128

6. REFERÊNCIAS 129

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Curva calorimétrica do CP comum com os principais eventos da hidratação nas primeiras 24 horas. Fonte: Adaptado de ZUNINO e SCRIVENER [24]. 6

Figura 2.2 – Ilustração da estrutura atômica do aluminato tricálcico (estrutura cúbica). Legenda de cores dos átomos: as esferas azul ciano, rosa e vermelha são átomos de Ca, Al e O, respectivamente. Fonte: HONORIO et al. [26]. 7

Figura 2.3 – Imagem de microscopia da etringita. a) Morfologia tipo cristais prismáticos hexagonais – Fonte: BIZZOZERO [32]; b) Morfologia tipo agulhas. Fonte: ZHANG et al. [40]. ...9

Figura 2.4 – Imagem de microscopia do monossulfoaluminato. Fonte: BAQUERIZO et al. [23]. 9

Figura 2.5– Ilustração da estrutura da etringita. (a) Vista perpendicular ao eixo c (colunas e canais); (b) projeção da estrutura; (c) regiões expandidas com destaque em linha tracejada em (a) e (b). Fonte: Adaptado de GUO et al. [42]. 11

Figura 2.6 – Esquema da reação para formação de C-S-H adicional a partir da nanosílica. Fonte: adaptado de BARBHUIYAet al. [54]. 14

Figura 2.7 – a) Diagrama ternário dos materiais cimentícios sistema CaO–SiO2–Al2O3; b) Fases hidratadas do sistema correspondente. Fonte: Adaptado de LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON [51].....17

Figura 2.8– Fluxo de calor de pastas contendo metacaulim (95% pureza) e argila calcinada fina com 50% de metacaulim. Fonte: Adaptado de ZUNINO e SCRIVENER [24]. 18

Figura 2.9 – a) Monômero de um policarboxilato. b) mecanismo de repulsão estérica para a cadeia de policarboxilato. Fonte: adaptado de HARTMANN e HELENE [89]. 25

Figura 2.10 – Ciclo de cura térmica proposto por KELHAM [112]. 34

Figura 2.11 – Mecanismo proposto para a expansão de argamassas curadas termicamente. Fonte: Adaptado de TOSUN e BARADAN [109]. 37

Figura 3.1 – Difratograma do cimento Portland comum (CP I). 51

Figura 3.2 – Curvas de TGA-DTA do nano-caulim. 52

Figura 3.3 – Difratogramas de Raio-X do nano-caulim e nano-metacaulim (k – caulinita; Q – quartzo; H – hematita). 53

Figura 3.4 – Espectros FTIR do nano-caulim e nano-metacaulim. 54

Figura 3.5 – Imagens da morfologia do nano-caulim (a e b) e nano-metacaulim (c e d). 56

Figura 3.6 – Difratograma de raios-X da nanosílica. 57

Figura 3.7 – Difratograma de Raio-X do sulfato de sódio PA. 58

Figura 3.8 – Fluxograma com tipos de pastas e componentes. 59

Figura 3.9 – Esquema dos ciclos teórico e experimental da cura térmica realizada. 62

Figura 3.10 – Fluxograma geral do Estudo 2.....67

Figura 4.1 – Curvas de titulação potenciométrica. a) Concentração de 2% NMK; b) Concentração de 10% NMK; c) Concentração de 20% NMK.....68

Figura 4.2 – Potencial Zeta do NMK em solução 0,001 mol/L KCl.....69

Figura 4.3 – a) Potencial zeta em função do teor de PC, SS e HS; b) Tamanho médio de partícula em função do teor de PC, SS e HS.....71

Figura 4.4 – (a) Ilustração dos arranjos moleculares de NMK (* adaptado de J. Davidovits [26]) e interação com PC; (b) Ilustração da estrutura molecular do PC.....73

Figura 4.5 – Valores de pH em função do teor de policarboxilato (%), medidos simultanemante durante os estudos de potencial zeta.....74

Figura 4.6 – Potencial zeta em função do tempo: (a) suspensões 10% NMK com 0,05% e 0,10% PC e (c) 20% NMK com 0,10% e 0,15% PC.Tamanho médio de partícula em função do tempo: (b) suspensões 10% NMK com 0,05% e 0,10% PC e (d) 20% NMK com 0,10% e 0,15% PC. .75

Figura 4.7 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento ao longo do tempo. a) Suspensão 10% NMK com 0,05% PC; b) 10% NMK com 0,10% PC; c) 20% NMK com 0,10% PC e d) 20% NMK com 0,15% PC. 77

Figura 4.8 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento ao longo do tempo. a) Suspensão 10% NMK com 0,05% PC; b) 10% NMK com 0,10% PC; c) 20% NMK com 0,10% PC e d) 20% NMK com 0,15% PC. 78

Figura 4.9 - Difratogramas das pastas de referência (PR) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato; 7 – calcita; 9- C-S-H. 80

Figura 4.10 - Imagens de MEV para PR sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias.....83

Figura 4.11 – Perfis térmicos das pastas de referência (PR) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT).....84

Figura 4.12 - Gráficos de FTIR das pastas de referência (PR). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT.....85

Figura 4.13 - Difratogramas das pastas com adição de nanosílica (PNS) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H.....87

Figura 4.14 - Imagens de MEV para PNS sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias. 89

Figura 4.15 – Perfis térmicos das pastas com adição de nanosílica (PNS) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT). 90

Figura 4.16 - Gráficos de FTIR das pastas com adição de nanosílica (PNS). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. 91

Figura 4.17 - Difratogramas das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H; 10- C-A-S-H; 11- Monocarboaluminato. 92

Figura 4.18 - Imagens de MEV para PNMK sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias. ...94

Figura 4.19 – Perfis térmicos das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT). 96

Figura 4.20 - Gráficos de FTIR das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. 98

Figura 4.21 - Difratogramas das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H; 10- C-A-S-H. 99

Figura 4.22 - Imagens de MEV para PNS+NMK sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias. 104

Figura 4.23 – Perfis térmicos das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano- metacaulim (PNS+NMK). a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT). 105

Figura 4.24 - Gráficos de FTIR das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. 107

Figura 4.25 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 24 horas. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita). 108

Figura 4.26 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 7 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita). 109

Figura 4.27 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 28 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita). 110

Figura 4.28 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 180 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita). 110

Figura 4.29 -Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 24 horas. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato. 111

Figura 4.30 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 7 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato. 112

Figura 4.31 – Detalhe do DTG na faixa 25 a 200 °C em 28 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato; Mc – monocarboaluminato. 113

Figura 4.32 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 180 dias. a) ST; b) CT. 113

Figura 4.33 – Porcentagem de portlandita presente em cada pasta (intervalo de temperatura de 400 a 500 °C) em diferentes idades. a) ST; b) CT. 114

Figura 4.34 – Perda de massa de fases C-S-H; C-A-S-H; AFt; AFm e Mc. Faixa de temperatura de 40 a 200 °C em diferentes idades. a) ST; b) CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato; Mc – monocarboaluminato. 115

Figura 4.35 - Detalhe dos difratogramas na região da etringita - AFt e monossulfato - AFm (2θ - 8 a 11°). ST – sem tratamento térmico; CT – com cura térmica.....117

Figura 4.36 - Detalhe dos difratogramas na região da alita e belita (2θ - 32 a 35°), idades de 24 h e 28 dias, sem tratamento térmico (ST) e com cura térmica (CT).....121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição química do cimento Portland comum – CP I. 51

Tabela 2 – Composição química do nano-caulim e nano-metacaulim. 52

Tabela 3 – Atribuição das bandas de absorção do espectro FTIR do nano-caulim. 54

Tabela 4 - Dosagem dos componentes das suspensões de NMK. 64

Tabela 5 – Principais fases de hidratação do cimento Portland observadas nos DRX. 81

LISTA DE SIGLAS

AFm	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado
AFt	Trissulfoaluminato de cálcio hidratado ou Etringita
ASE	Ataque por sulfato externo
ASI	Ataque por sulfato interno
ASTM	*American Society for Testing and Materials*
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio ou Portlandita
$CaSO_4.2H_2O$	Gesso
CT	Cura térmica
C-A-S-H	Silicoaluminato de cálcio hidratado
C-A-H	Aluminato de cálcio hidratado
C-A-O-Š-H	Óxido de sulfoaluminato de cálcio hidratado (tipo de fase AFm)
C-A-O-C-H	Óxido de carboaluminato de cálcio hidratado ou monocarboaluminato
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C_3A	Aluminato tricálcico
C_4AF	Ferroaluminato tetracálcico
C_2S	Silicato dicálcico ou Belita
C_3S	Silicato tricálcico ou Alita

7D	7 dias de hidratação
28D	28 dias de hidratação
180D	180 dias de hidratação
DEF	*Delayed Ettringite Formation*
DRX	Difração de Raios-X
DTG	Termogravimetria Derivada
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
24H	24 horas de hidratação
HS	Hexametafosfato de sódio
Mc	Monocarboaluminato de cálcio hidratado
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
$Na_2(SO)_4$	Sulfato de sódio
NK	Nano-caulim
NMK	Nano-metacaulim
NS	Nanosílica
PC	Policarboxilato
PNMK	Pasta de cimento com adição isolada de nano-metacaulim
PNS	Pasta de cimento com adição isolada de nanosílica
PNS+NMK	Pasta de cimento com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim

PR	Pasta de referência
SS	Silicato de sódio
ST	Sem tratamento térmico (regime de cura sem tratamento térmico)
TGA	Análise Termogravimétrica

Notação química do cimento:

A	Al_2O_3
C	CaO
S	SiO_2
Š	SO_3
H	H_2O

1. INTRODUÇÃO

A durabilidade dos materiais cimentícios ainda é um desafio científico e tecnológico. Para possuir um bom desempenho durante sua vida útil, um material não deve somente possuir uma resistência mecânica satisfatória, ele precisa permanecer resistente às diversas intempéries ao longo do tempo. É desafiador no meio científico controlar as diferentes variáveis que governam as características microestruturais dos materiais cimentícios, bem como as influências vindas de condições ambientais distintas.

Dessa forma, surge a necessidade de estudar mecanismos para mitigar manifestações patológicas conhecidas, que acometem concretos e argamassas, como os ataques de sulfatos, que poderão gerar produtos expansivos, como a gipsita, taumasita e etringita secundária ou tardia, sendo esta última o objeto de estudo desta tese.

Os ataques por íons sulfatos podem ser internos ou externos à matriz, a depender da fonte desses íons. Quando a disponibilidade de íons sulfato na matriz cimentícia é advinda da composição de algum dos materiais que formam a argamassa ou concreto, como cimento, água ou agregados contaminados com sulfato, aliados a efeitos térmicos, poderá desencadear um ataque interno de íons sulfatos induzido pelo calor, conhecido como DEF, em referência ao termo em inglês “D*elayed Ettringite Formation*”.

O ataque de sulfato é um mecanismo de degradação bastante pesquisado, porém ainda não é plenamente compreendido [1]. Embora existam na literatura várias teorias para possíveis mecanismos de expansão advindos dessas reações, ainda não há uma explicação amplamente aceita para os danos no concreto sob ataque de sulfato [2]. De acordo com HORKOSS et al. [3], os cientistas provaram ao longo de 40 anos de pesquisas, que a formação de etringita tardia (DEF) pode levar a uma deterioração significativa da estrutura de concreto; entretanto os mecanismos da DEF ainda não foram totalmente elucidados. Segundo RASHIDI et al. [4], a relação entre a formação, expansão e danos causados pela presença da etringita tardia em materiais cimentícios ainda não é bem compreendida.

Entre tantas preocupações de durabilidade, o ataque de sulfato é um dos problemas mais importantes para as estruturas de concreto, tais como: barragens, trilhos ferroviários, estradas de concreto, colunas de pontes, fundações, pilares de concreto, lajes etc. Dependendo do tipo de ataque e mecanismos relacionados, os danos comuns observados podem ser desagregação, inchaço, fissuras e expansão das peças. Porém, é possível melhorar a resistência do concreto contra o ataque de sulfato, aumentando sua resistência física e química, a partir da redução da relação água-cimento (≤ 0.40),

utilizando cimentos Portland resistentes ao sulfato, com baixo teor de C_3A (< 5%) e substituindo o cimento por materiais pozolânicos [5].

Diversas estratégias são estudadas e utilizadas para mitigar processos de degradação em matrizes cimentícias. Dentre as quais, as adições de micropartículas de materiais pozolânicos em argamassas e concretos são utilizadas para controlar diferentes manifestações patológicas na construção civil, como ataques de sulfatos internos e externos, reações álcali-agregados etc., por limitar a quantidade de portlandita (hidróxido de cálcio) da matriz [6–9]. No caso do controle da formação da etringita tardia, existem evidências de que a conversão do monossulfoaluminato em trissulfoaluminato (etringita) pode ocorrer na presença de $Ca(OH)_2$ e umidade. Entretanto, podem existir diferentes caminhos reacionais que devem ser observados.

DENG et al. [10] mostraram que mesmo em pastas com elevada atividade pozolânica e consumo do $Ca(OH)_2$, houve a formação da etringita tardia, a partir da combinação de diferentes fatores, dentre eles as concentrações de íons sulfato e aluminato na solução de poros. As adições pozolânicas com alumina devem ser utilizadas com atenção, pois a alumina ativa pode ser combinada para formar etringita [10,11].

Na formação de etringita tardia por ataques de sulfatos externos, as adições pozolânicas trazem benefícios principalmente pelas melhorias microestruturais, com refinamento de poros e densificação. Os seus produtos de reação funcionam como uma barreira física, dificultando a migração dos íons sulfato ao interior da matriz.

Ao analisar a influência de nanosílica amorfa no ataque de sulfatos internos, sua incorporação não afeta a reação direta de formação da etringita, pois preferencialmente irá reagir na matriz para formar produtos de silicatos de cálcio hidratados. Em contrapartida, o nano-metacaulim, um silicoaluminato amorfo, irá aumentar a concentração de íons aluminato na solução de poros, interferindo diretamente na reação da etringita, pois altera a razão entre os íons SO_3/Al_2O_3 presentes.

Há uma crescente tendência no uso de nanopartículas em materiais compósitos, nos diversos setores industriais, sendo refletido também na construção civil. Isso aponta à necessidade de aprofundamento das pesquisas sobre a sua influência nas propriedades reológicas, mecânicas e de durabilidade dos materiais cimentícios [12–14]. Entretanto, umas das dificuldades de se trabalhar com as nanopartículas é conseguir controlar a aglomeração e utilizá-las sob a forma mais dispersa possível. Somente assim, pode-se aproveitar os benefícios trazidos pela adição de partículas de tamanho reduzido, como maior área de superfície específica e, consequentemente, maior energia superficial. Assim, além de estudar a influência das nanopartículas na matriz cimentícia frente às

manifestações patológicas, bem como nas propriedades mecânicas e de durabilidade, é fundamental estudar formas de dispersar adequadamente os nanomateriais.

Segundo SOBOLEV [15], a distribuição de nanopartículas dentro da pasta de cimento é um fator importante que rege o desempenho da matriz; portanto, a desaglomeração das adições nanométricas é essencial para a confecção dos materiais compósitos. Ainda segundo o referido autor, a aplicação de superplastificante, ultrasonicação e de misturador em alta rotação demonstrou ser eficaz na incorporação de nanopartículas.

Segundo ANDRADE *et al.* [12], alguns trabalhos tratam da caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de sistemas cimentícios ternários compostos por cimento Portland, nanosílica e adições minerais reativas. Embora essas incorporações de fato melhorem o desempenho de matrizes cimentícias, por promover microestruturas densas e com poros refinados, não foram encontrados estudos sobre a avaliação do efeito sinérgico de metacaulim e nanosílica no tocante ao ataque de sulfatos internos à matrizes cimentícias, representando uma lacuna importante para a comunidade científica na atualidade.

Diante disso, são propostos dois estudos complementares nesta tese. O primeiro está relacionado à dispersão das nanopartículas, com preparação e caracterização de suspensões, antes da elaboração das pastas cimentícias. O segundo estudo é a caracterização de pastas cimentícias com adição de nanopartículas de sílica e de metacaulim, submetidas à cura térmica, a fim de avaliar se existe interação entre essas adições e como ela influenciará os produtos de hidratação da matriz cimentícia.

1.1. Objetivos geral e específicos

O objetivo geral desta pesquisa é avaliar a influência das adições de nanosílica e nano-metacaulim na formação da etringita tardia proveniente de ataque de sulfatos internos induzido pelo calor em pastas cimentícias.

Foram definidos três objetivos específicos, são eles:

1. Caracterizar e estabilizar suspensões de nano-metacaulim para fabricar as pastas cimentícias;
2. Avaliar a atividade pozolânica da nanosílica e do nano-metacaulim, adicionados isoladamente e em conjunto, nas pastas cimentícias com e sem tratamento térmico;
3. Avaliar a influência das nanopartículas de sílica e metacaulim, adicionadas isoladamente e em conjunto, na formação da etringita tardia induzida pelo calor.

1.2. Estrutura do trabalho

Esta tese está dividida em cinco capítulos, descritos a seguir.

O primeiro capítulo traz uma introdução à temática da pesquisa, com justificativa e relevância do tema estudado. Além disso, apresenta os objetivos dessa tese e a estrutura de organização da mesma.

O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica, separada em três tópicos. O primeiro trata da hidratação do cimento Portland, onde são abordados principalmente aspectos da hidratação dos aluminatos e seus fatores influenciadores. O segundo tópico trata das adições pozolânicas aos materiais cimentícios, abordando a influência nos produtos de hidratação da matriz, além do efeito de sinergia ao incorporar duas adições em conjunto; e, por fim, é abordada a temática das nanopartículas na construção civil. O terceiro tópico aborda a temática da manifestação patológica em estudo, ataques de sulfatos internos induzidos pelo calor, ressaltando os principais fatores que influenciam na formação da etringita tardia, com ênfase nas adições minerais.

O terceiro capítulo traz os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento desta tese, informações sobre confecção das pastas de cimento, regimes de cura adotados e demais considerações feitas. Ao final, apresenta-se o programa experimental desenvolvido. Essa tese foi dividida em dois estudos distintos. O Estudo 1 foi realizado previamente e trata da ”Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim”; enquanto o Estudo 2 é sobre “Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF”.

O capítulo quatro apresenta os Resultados e Discussões. Este capítulo foi subdividido em quatro tópicos. Os dois primeiros tratam dos resultados e discussões do Estudo 1 e Estudo 2, respectivamente. O terceiro tópico trata da avaliação da pozolanicidade das adições nanosílica e nano-metacaulim e, para concluir, o quarto tópico apresenta as considerações finais do capítulo.

O quinto capítulo apresenta as principais conclusões desta tese, subdividida também em Estudos 1 e 2, além de apresentar as sugestões para trabalhos futuros e produção intelectual.

Por fim, tem-se a lista das referências utilizadas nesta tese, na ordem em que elas aparecem no texto.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Hidratação do cimento Portland

O cimento é o material mais consumido para desenvolvimento de infraestrutura no mundo. O consumo atual de cimento é de cerca de 4,6 bilhões de toneladas por ano, e espera-se que atinja aproximadamente 6 bilhões de toneladas até o final de 2050 [16,17]. A hidratação é essencial para os materiais cimentícios, influenciando a formação e o desenvolvimento microestrutural com propriedades mecânicas e de durabilidade adequadas, que visam atender aos mais variados fins. Portanto, compreender os mecanismos das reações de hidratação, suas influências e impactos causados pelas diferentes condições e temperaturas de cura [18], uso de aditivos químicos e adições minerais [19], contribui para alcançar o melhor desempenho do compósito, com menor impacto ambiental [16,17,20] e maior resistência às intempéries ao longo do tempo.

De acordo com MEHTA e MONTEIRO [21], a hidratação do cimento Portland dá-se por dois mecanismos distintos. A hidratação por dissolução-precipitação envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, a formação de hidratos em solução, e, devido à baixa solubilidade, uma eventual precipitação de hidratos resultantes da solução supersaturada. Assim, o mecanismo de dissolução-precipitação promove uma completa reorganização dos constituintes dos compostos originais durante a hidratação do cimento. No segundo mecanismo, hidratação no estado sólido ou topoquímico do cimento, as reações acontecem diretamente na superfície dos compostos do cimento anidro sem que eles entrem em solução. Ainda, segundo os autores, o mecanismo de dissolução-precipitação é dominante nos estágios iniciais da hidratação do cimento. Porém, quando a mobilidade iônica na solução é reduzida, a hidratação residual das partículas pode ocorrer por reações no estado sólido.

Como o cimento Portland é formado por uma mistura heterogênea de vários compostos, a saber β-C_2S (beta-silicato dicálcio ou belita), C_3S (silicato tricálcio ou alita), C_3A (aluminato tricálcico) e C_4AF (ferroaluminato tetracálcico), o processo de hidratação ocorre em reações simultâneas com velocidades distintas. Os aluminatos são conhecidos por se hidratarem a uma velocidade muito mais rápida do que os silicatos.

A partir da hidratação das fases de silicatos C_3S e β-C_2S, que compõem cerca de 75% do cimento Portland comum, são produzidas as fases de $Ca(OH)_2$ (CH ou portlandita) e $CaO.SiO_2.H_2O$ (C-S-H). A fase C-S-H representa os silicatos de cálcio hidratados, sendo um nome genérico para qualquer silicato de cálcio hidratado amorfo ou pouco cristalino,

que forma um sólido poroso, apresentando características de um gel rígido [22]. A hidratação das fases de aluminato (C_3A e C_4AF) produzirão, principalmente, as fases de monossulfoaluminato e trissulfoaluminato de cálcio hidratados, AFm e AFt, respectivamente [23].

A curva calorimétrica do cimento Portland comum, na Figura 2.1 [24], demonstra os principais eventos cinéticos relacionados às reações da alita e dos aluminatos. O C_3S se dissolve rapidamente durante o período de aceleração da reação de alita. Paralelamente, durante o pico da alita, a etringita é precipitada continuamente e, consequentemente, o teor de gesso ($CaSO_4.2H_2O$) diminui. Além disso, o sulfato é adsorvido em C-S-H. Quando o gesso sólido é esgotado do sistema, há um aumento na evolução do calor que leva ao segundo pico (aluminato), ligado à formação acelerada de etringita durante este período (segunda formação de etringita), associado a uma taxa maior de dissolução de C_3A.

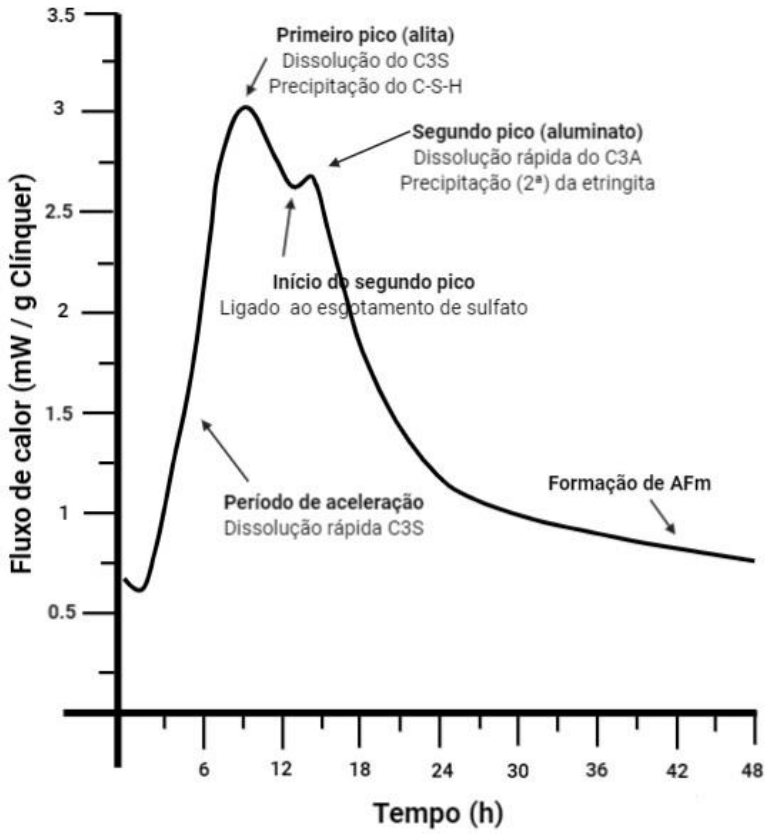


Figura 2.1 – Curva calorimétrica do CP comum com os principais eventos da hidratação nas primeiras 24 horas. Fonte: Adaptado de ZUNINO e SCRIVENER [24].

2.1.1. Hidratação dos aluminatos: C_3A e C_4AF

O aluminato tricálcico, C_3A, é conhecido por ser o mineral mais reativo presente no clínquer do cimento Portland, com estrutura atômica representada na Figura 2.2.

Quando em contato com a água, reage rapidamente, conforme equação (1), e libera alto calor de hidratação, induzindo o enrijecimento da pasta cimentícia. O produto da reação são plaquetas de aluminato de cálcio hidratado de composição $3CaO–Al_2O_3–Ca(OH)_2–nH_2O$ ou hidroxi–AFm [25].

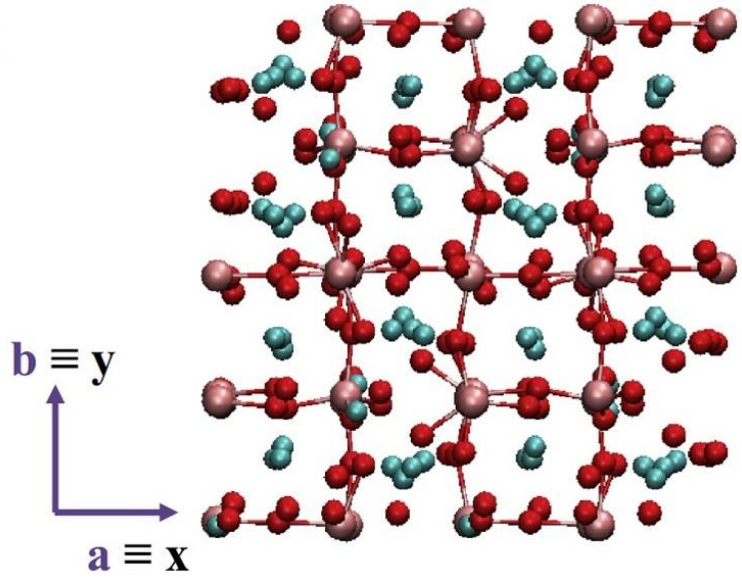


Figura 2.2 – Ilustração da estrutura atômica do aluminato tricálcico (estrutura cúbica). Legenda de cores dos átomos: as esferas azul ciano, rosa e vermelha são átomos de Ca, Al e O, respectivamente. Fonte: HONORIO et al. [26].

$$2C_3A + 21H \leftrightarrows C_4AH_{13} + C_2AH_8 \quad (1)$$

Dependendo da quantidade de moléculas de água entre as camadas dos compostos C-A-H, a fase AFm presente pode ser C_4AH_{13} ou C_4AH_{19}, sendo esses hidratos metaestáveis em relação à hidrogranada cúbica (C_3AH_6), para o qual eles finalmente se convertem. A formação de C_4AH_{13} ou C_2AH_8 durante a hidratação depende da concentração de hidróxido de cálcio em solução. Espera-se que soluções com baixo teor de Ca^{2+} levem à precipitação preferencial de C_2AH_8, e soluções ricas em Ca^{2+} levem à formação de C_4AH_{13} [25].

A reação de hidratação do C_3A promove elevada liberação de calor e rápido enrijecimento da pasta cimentícia. Com o intuito de desacelerar essa reação, acrescenta-se uma fonte de sulfato ao clínquer do cimento Portland, geralmente sulfato de cálcio, que então leva à formação de etringita ($3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O$), conforme equação (2) [27,28]. A mesma equação sob a forma de íons, equação (3) foi apresentada por MEHTA e MONTEIRO [21].

$$Ca_3Al_2O_6 + 3CaSO_4 + 32H_2O \leftrightarrows Ca_6Al_2S_3O_{18}.32H_2O \quad (2)$$

Aluminato tricálcico (C_3A)	Sulfato de cálcio anidro (gesso)	água	Etringita

$$[Al(OH)_4]^- + 3[SO_4]^{2-} + 6[Ca]^{2+} + aq. \leftrightarrows C_6A\check{S}_3H_{32} \quad (3)$$

Íons aluminato	Íons sulfato	Íons cálcio	água	Etringita

A hidratação do C_3A na presença de sulfatos ocorre ao longo de uma via em que a dissolução e a precipitação evoluem simultaneamente, dificultando a dissociação de seus efeitos individuais na evolução da hidratação [19]. Diferentes soluções de sulfatos sólidos ($CaSO_4$, Na_2SO_4) podem, em princípio, afetar as taxas de hidratação de C_3A por meio de alterações na força iônica, adsorção de superfície, composição e espessura da dupla camada elétrica etc. Compreender as interações sulfato-C_3A e como elas afetam a dissolução inicial do C_3A, pode ajudar a controlar a hidratação cimentícia nas idades iniciais e o desenvolvimento da microestrutura em compósitos cimentícios [29].

O sulfato de cálcio promove um retardo mais acentuado na hidratação do aluminato tricálcico, provavelmente devido à adsorção de pares dos íons Ca^{2+} e SO_4^{2-} à superfície dos grãos de C_3A [19]; em contrapartida, a atuação do sulfato de sódio é por modificação na força iônica [30]. De acordo com BRAND et al. [29], estudos anteriores sugerem que a reatividade do C_3A é diminuída pela adsorção de íons sulfato nos locais de defeito [20,25,31–33] ou pela adsorção de íons de sulfato e cálcio em uma camada superficial rica em alumínio [34]. Diferentes mecanismos foram propostos ao longo dos anos, não existindo ainda um consenso [19,29,30], mas atualmente sabe-se que o cátion exerce papel fundamental no processo de retardo [19], sendo que os cátions divalentes (Ca^{2+} e Mg^{2+}) possuem capacidade de adsorção mais forte à superfície do C_3A, podendo ser esse o motivo do retardo mais acentuado [30].

A quantidade de sulfato adicionada tem um grande impacto na hidratação. Se o teor de sulfato for baixo, os sistemas podem reagir de forma sub-sulfatada (com capacidade insuficiente de íons sulfato para inibir a hidratação do C_3A), fazendo com que a reação do C_3A para formar o monossulfoaluminato de cálcio ocorra antes da reação principal do C_3S (alita), que é, então, atrasada e, por consequência, reduzida [25,35,36]. A formação de monossulfoaluminato precocemente retarda a reação da alita. Entretanto, ao usar a quantidade adequada de sulfato de cálcio, a hidratação do C_3A será retardada, ocorrendo após a reação principal do silicato tricálcico, sendo a reação da alita acelerada [36]. O problema da sub-sulfatação ainda é estudado em trabalhos recentes, pois mesmo sistemas com teor adequado de sulfato podem se comportar como sub-

sulfatados, pela incorporação de adições pozolânicas [36–39] ou pela elevação de temperatura [35].

A etringita, formada nos instantes iniciais da hidratação (ainda no estágio plástico da mistura de cimento), é conhecida como etringita primária. Durante a primeira hora de hidratação, devido à elevada razão sulfato/aluminato na fase aquosa, em soluções saturadas com íons cálcio e hidroxila, a etringita é o primeiro hidrato a se cristalizar, como pequenas agulhas prismáticas (Figura 2.3), contribuindo para o enrijecimento, solidificação da pasta (pega) e o desenvolvimento da resistência inicial [21].

No decorrer das reações, após o sulfato ter sido consumido, a etringita se torna instável devido ao aumento da concentração de íons aluminato (nova hidratação do C_3A e C_4AF remanescente). Dessa instabilidade, a etringita primária é gradualmente convertida para a fase monossulfato (AFm), conforme equação (4), que se cristaliza como finas placas hexagonais (Figura 2.4), sendo o produto final da hidratação dos aluminatos no cimento Portland [21,23,28].

$$C_6A\check{S}_3H_{32} + 2\,C_3A + 22H \leftrightarrows 3C_4A\check{S}H_{18} \quad (4)$$

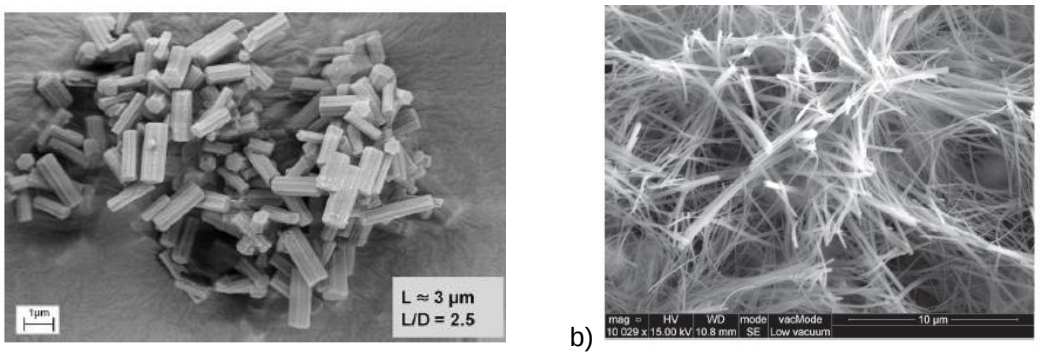


Figura 2.3 – Imagem de microscopia da etringita. a) Morfologia tipo cristais prismáticos hexagonais – Fonte: BIZZOZERO [32]; b) Morfologia tipo agulhas. Fonte: ZHANG et al. [40].

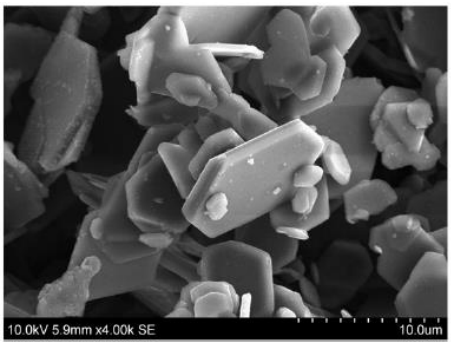


Figura 2.4 – Imagem de microscopia do monossulfoaluminato. Fonte: BAQUERIZO et al. [23].

Mesmo na fase inicial da hidratação, onde a solução aquosa apresenta elevada concentração de sulfato, pode ser formada a fase hidroxi-AFm juntamente com etringita, sendo que as proporções e a taxa de precipitação de cada fase depende da composição da solução, como por exemplo quantidade de íons sódio, cálcio, hidróxido e sulfato [31].

A etringita é um trissulfoaluminato de cálcio hidratado, conhecida também como fase AFt; enquanto o monossulfoaluminato de cálcio hidratado é uma fase tipo AFm. Segundo TAYLOR [27], AFm e AFt são chamadas de fases mono e trifásicas de Alumino-Ferrita (Al_2O_3-Fe_2O_3), onde AFm indica uma unidade de CaX_2 em $C_3(A,F).CaX_2.yH_2O$ e AFt indica três unidades de CX em $C_3(A,F).3CX.yH_2O$, sendo X um ânion: SO_4^{2-}; OH^-; CO^{2-}.

A principal fase AFt é a etringita. Porém, também existem fases do tipo AFt nas quais outros cátions substituem o Ca^{2+} ou Al^{3+} ou ambos; um exemplo é a taumasita, $Ca_3[Si(OH)_6.12H_2O].(CO_3).(SO_4)$. As fases AFt formam cristais hexagonais prismáticos ou aciculares. Suas estruturas são baseadas em colunas de matriz hexagonal, paralelas ao eixo do prisma “c”, nas quais geralmente os ânions X e as moléculas de H_2O estão nos canais de ligação. As colunas, de fórmula empírica $[Ca_3(Al,Fe)(OH)_6.12H_2O]^{3+}$, são compostas por octaedros $(Al,Fe)(OH)_6$ alternados com grupos triangulares de poliedros CaO_8 compartilhando arestas, com os quais eles compartilham íons OH. Cada átomo de cálcio também é coordenado por quatro moléculas de H_2O, cujos átomos de hidrogênio formam a superfície quase cilíndrica da coluna. Por unidade de fórmula com seis átomos de cálcio, os canais contêm quatro sítios, dos quais, na etringita, três são ocupados por sulfato e um por duas moléculas de água [27,41,42].

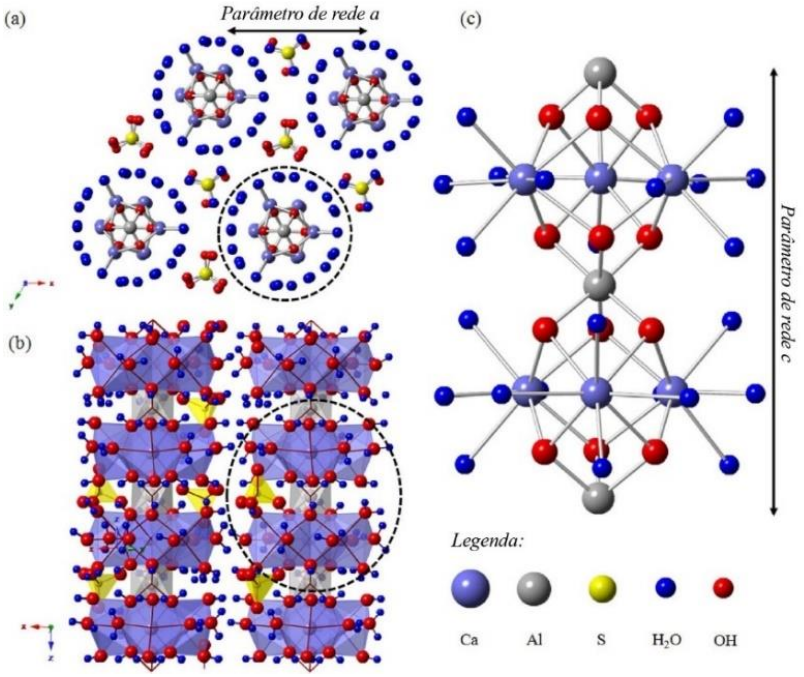


Figura 2.5– Ilustração da estrutura da etringita. (a) Vista perpendicular ao eixo c (colunas e canais); (b) projeção da estrutura; (c) regiões expandidas com destaque em linha tracejada em (a) e (b). Fonte: Adaptado de GUO et al. [42].

Segundo BAQUERIZO et al. [23], as fases AFm e AFt apresentam diferentes estados de hidratação dependendo da temperatura e da umidade relativa a que estão expostas, semelhantemente ao que é observado em muitos minerais de argila. A variação dos estados de hidratação dessas fases pode ter um impacto significativo sobre a densidade da pasta de cimento.

Outro composto aluminato que compõe o cimento Portland é o C_4AF (ferroaluminato tetracálcico), conhecido como ferrita ou *brownmillerite*, sendo a principal fase que contém ferro no cimento Portland comum. Na química do cimento, a composição ideal C_4AF ($4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$) é usada para descrever a fase ferrita, contendo cerca de 10% de óxidos relacionados à impurezas e razão A/F bastante variável [43]. É amplamente aceito que o C_4AF é menos reativo que o C_3A, principal fase de aluminato no cimento Portland; entretanto, os produtos de hidratação do C_4AF são semelhantes aos produtos da reação do C_3A [21,43–45], como explanado a seguir.

A hidratação da ferrita pura com água forma inicialmente hidratos C-(A,F)-H metaestáveis (hidroxi-AFm), sob forma de gel. Esse gel eventualmente se converterá numa fase tipo hidrogranada $C_3(A,F)H_6$ (katoíta), ao longo do tempo, conforme equação (5) [43,44].

$$C_4AF + 10H \rightarrow C_3AH_6 + FH_3 + CH \quad (5)$$

Onde FH_3 é um composto hidratado insolúvel contendo ferro. Se o Fe for incorporado ao produto da hidrogranada pelo consumo do CH produzido, segue equação (6):

$$C_4AF + 10H \rightarrow (4/3)C_3(A_{0,75}F_{0,25})H_6 + (2/3)FH_3 \quad (6)$$

Com a adição de sulfato, necessária para retardar a hidratação dos aluminatos, como já discutido anteriormente, pode-se formar a etringita de forma análoga à hidratação do C_3A, conforme equação (7), podendo ainda haver a inserção de Fe na estrutura da etringita. Posteriormente, quando a concentração de sulfato diminuir, ocorre a nova hidratação dos compostos aluminatos, C_3A e C_4AF, com a etringita para formação de fases AFm, que poderão também conter Fe [21,43,44].

$$C_4AF + 3C\check{S}H_2 + 30H \rightarrow C_6A\check{S}_3H_{32} + CH + FH_3 \quad (7)$$

De acordo com MEHTA e MONTEIRO [21], a depender da concentração de sulfato, a hidratação do C_4AF produz $C_6A(F)\check{S}_3H_{32}$ ou $C_4A(F)\check{S}H_{18}$, com estruturas cristalinas semelhantes à etringita e monossulfoaluminato, respectivamente, apesar das diferenças na composição química pela presença de Fe.

De acordo com CUESTA et al. [46], a presença de sulfatos modifica fortemente o comportamento de hidratação da ferrita. A hidratação de C_4AF na presença de gesso promove AFt e hidróxido de alumínio amorfo, e quando o gesso está completamente dissolvido, AFm cristalino começa a precipitar juntamente com mais fases amorfas. Nos estudos de EDS, esses autores verificaram a presença de ferro nas fases AFt e AFm.

No tópico a seguir serão abordados os principais fatores que influenciam as reações de hidratação dos aluminatos, sobretudo do aluminato tricálcio, C_3A.

De acordo com LIU et al. [19], o C_3A desempenha um papel crucial na hidratação e durabilidade do cimento Portland (CP), embora o conteúdo desta fase seja apenas cerca de 5–10% em massa de CP. A hidratação do C_3A impacta as propriedades das pastas de cimento e do concreto nas idades iniciais, como tempo de pega, trabalhabilidade etc. Além disso, alguns estudos relatam que o C_3A interage fortemente com materiais

cimentícios suplementares (MCSs) [35,47] e adições químicas [38], o que determina ainda mais o desempenho do C_3A no concreto.

2.2. Adições pozolânicas aos materiais cimentícios

De acordo com a ASTM C125 [48], pozolana é um material silicoso ou sílico-aluminoso, que possui pouca ou nenhuma propriedade cimentante, mas que, numa forma finamente dividida e na presença de água, reage quimicamente com o $Ca(OH)_2$ para formar compostos com propriedades cimentantes, como os silicatos de cálcio hidratados, C-S-H. Segundo ZUNINO e LOPEZ [49], os efeitos dos materiais cimentícios suplementares (MCS) podem ser analisados como duas contribuições simultâneas, não divisíveis, que ocorrem em um sistema cimentício:

- Contribuição química, referida como efeito pozolânico, que é relacionada à formação de produtos de hidratação a partir do $Ca(OH)_2$ – "CH" produzido durante a hidratação do cimento e das fases amorfas de sílica presentes no MCS. A taxa de reação depende do tamanho da partícula (materiais mais finos têm maior área de superfície específica para reagir) e da disponibilidade de sílica amorfa, água e CH;
- A contribuição física, referida como o efeito de preenchimento ou efeito *filler*, está relacionada às mudanças no espaçamento das partículas e disponibilidade de superfície para nucleação de produtos de hidratação.

A mistura de Materiais Cimentícios Suplementares (MCS) com cimento Portland leva a um sistema mais complexo, onde a hidratação do cimento Portland e a reação hidráulica do MCS ocorrem simultaneamente, exercendo influência na reatividade um do outro. Sabe-se que tanto o teor utilizado na incorporação [50], quanto a composição química [36,39] e área de superfície específica [24,37] da pozolana, bem como a composição da solução de interação, irão exercer papel fundamental na cinética das reações. Assim, existem diferenças nos hidratos formados, que influenciam na resistência e durabilidade microestrutural [51].

A reação pozolânica induzida pela nanosílica previne a lixiviação precoce do cálcio à medida que consome cristais de $Ca(OH)_2$ e melhora a microestrutura, formando um gel de C-S-H mais denso. Durante a hidratação do cimento, a nanosílica pode preencher efetivamente os poros e vazios, devido ao seu tamanho ultrafino e atividade pozolânica elevada e, assim, começar a atuar como núcleos da reação [52,53], acelerando o processo de hidratação. Além disso, melhora as propriedades mecânicas, reduz a

porosidade e permeabilidade, que são requisitos essenciais para uma elevada durabilidade frente à ataque de íons deletérios como sulfatos e cloretos [50,52].

SINGH et al. [50] encontraram atividade pozolânica nas amostras estudadas com adição de nanosílica (NS), a partir dos resultados dos ensaios de Difração de Raios X e Análise Termogravimétrica. Em 8 horas de hidratação, a quantidade de C-S-H e $Ca(OH)_2$ foi maior nas amostras com adição de NS em relação às de referência. Enquanto que em 24 horas, as amostras com NS possuíam maior conteúdo de C-S-H e menor de CH, o que demonstrou efeito pozolânico, observando-se uma redução de 32% de CH com adição de 10% de NS. Os autores observaram que a taxa de nucleação e o efeito pozolânico foram maiores quando o teor de adição de NS aumentou, porém, segundo eles, com 10% de adição esses efeitos foram menos significativos, considerando, portanto, o teor de 5% uma dosagem ótima para incorporação.

As nanopartículas de sílica estão sendo bem estudadas e já demonstram viabilidade técnica em sua utilização, trazendo benefícios que podem ser advindos de processos químicos e/ou físico-químicos atuantes na matriz cimentícia. Primeiramente, devido a sua característica pozolânica, o SiO_2 reagirá com o $Ca(OH)_2$, este será consumido e haverá formação de C-S-H com menor razão Ca/Si. Além disso, a nanosílica pode funcionar como centro de cristalização, atuando diretamente no C-S-H gel, que provocará uma recombinação em seus elementos com maior ordenamento da fase de silicato de cálcio hidratado. Assim, o caminho reacional da nanosílica é a formação de silicatos de cálcio hidratados adicionais [54], conforme esquema da Figura 2.6, não afetando de forma direta as reações de formação da etringita e de outros sulfoaluminatos hidratados.

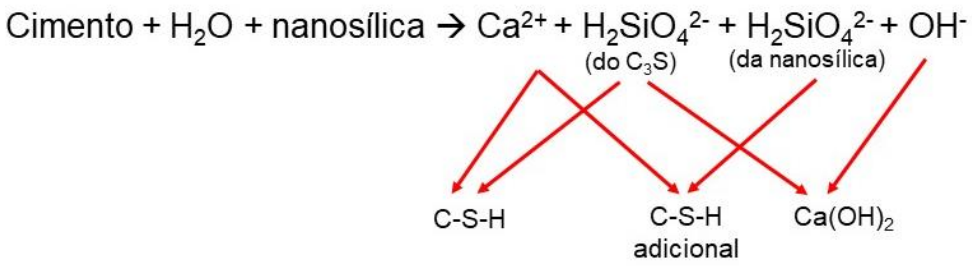


Figura 2.6 – Esquema da reação para formação de C-S-H adicional a partir da nanosílica. Fonte: adaptado de BARBHUIYAet al. [54].

Outra pozolana a ser destacada é o metacaulim (MK), que apresenta reatividade intensificada, obtida a partir da ativação térmica (calcinação) ou mecânica (moagem) do caulim, com amorfização da fase caulinita. O Brasil detém boa parte das reservas

mundiais de caulim e, de acordo com o relatório do IBRAM [55], é o quinto maior produtor, com cerca de 6,2% da produção mundial. A caulinita é um argilomineral de composição silico-aluminosa e estrutura cristalina bem definida, com fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. A partir da ativação térmica ou mecânica, sua estrutura é desordenada, aumentando a reatividade do material final, o metacaulim.

Segundo EL-GAMAL *et al*. [56], o processo de ativação térmica ou desidroxilação do caulim a uma temperatura específica, leva à quebra ou rompimento parcial da estrutura reticular do cristal, formando uma fase de transição (metacaulim) que tem características altamente desordenadas e amorfas com elevada pozolanicidade. Essa atividade pozolânica depende de vários fatores: a natureza e abundância dos argilominerais no material de partida (bruto), as condições de ativação térmicas empregadas [57], a cristalinidade da caulinita original [58], e o tamanho médio dos grãos do metacaulim [59,60].

Durante o processo de hidratação do cimento Portland com incorporação de metacaulim, os íons aluminato $[Al(OH)_4]^-$ resultantes da sua hidrólise podem reagir, conforme equação (8), para a formação da etringita [61]:

$$6[Ca]^{2+} + 2[Al(OH)_4]^- + 3[SO_4]^{2-} + 4OH^- + 26H_2O \leftrightarrows C_6A\check{S}_3H_{32} \quad (8)$$

Onde: $\check{S} = SO_3$; $C = CaO$; $A = Al_2O_3$; $H = H_2O$.

Dessa forma, a presença de metacaulim (MK) na matriz cimentícia interfere diretamente no mecanismo de reação de formação da etringita, pois a partir de sua hidrólise haverá um aumento de íons aluminato em solução, impactando a razão sulfato / aluminato da matriz. Além disso, de acordo com PALOU et al. [61], o metacaulim é mais solúvel que o C_3A, portanto os aluminatos oriundos da hidrólise do MK reagirão para formar etringita mais rapidamente do que o próprio C_3A. Essa reação consome gesso juntamente com hidróxido de cálcio, que é resultante da hidrólise de C_3S e C_2S.

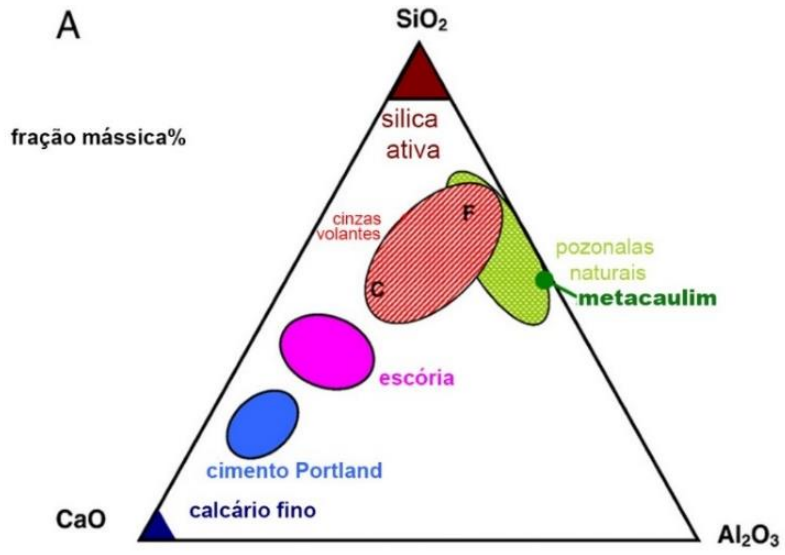
Quando o $Ca(OH)_2$, gesso e metacaulim são abundantes em solução aquosa, a formação de etringita não pode ser desprezada, pois afeta o teor de gesso como regulador de pega do cimento Portland. Para tanto, Palou et al. [61] propuseram gesso adicional para a mistura contendo MK a fim de equilibrar a razão sulfato / aluminato (evitando a sub-sulfatação, que será explicada posteriormente). O papel primordial da formação de etringita durante a hidratação do cimento Portland é dificultar a rápida reação do C_3A, permitindo assim um tempo relativo suficiente para a preparação da argamassa ou concreto e para o transporte até o canteiro de obras [61].

Estudos semelhantes, utilizando adições pozolânicas contendo alumina na composição química, mostraram que os íons Al^{3+} na matriz cimentícia, provenientes da adição, participaram da formação da etringita [10,11,62–65].

A utilização de materiais cimentícios suplementares, com alumina na composição química, também favorece o aumento nos compostos hidratados com Al substituindo o Si na estrutura do C-S-H. Isso é devido, principalmente, à redução da razão Ca/Si e à composição química dessas adições (pelo elevado teor de alumina) [66–69]. Além disso, alguns autores verificaram que as cadeias de silicatos ficaram mais longas [10,69,70] e a morfologia do C-S-H é, predominantemente, tipo folha, que promove aumento de poros sem interconectividade [71], que pode reduzir a permeabilidade da matriz.

A Figura 2.7 apresenta, esquematicamente, as fases de hidratos formadas no sistema $CaO–SiO_2–Al_2O_3$, mostrando grande campo de composições da fase C–S–H. Com a incorporação de alumínio no C-S-H, mantém-se uma estrutura semelhante a tobermorita, um tipo de C-S-H polimerizado, com razão Ca/Si < 1,5 [51], sendo que o Al entra na estrutura do C–S–H principalmente nos locais de ligação nas cadeias de silicato [72].

No estágio de dissolução, em temperatura ambiente, a solução alcalina inicial, com alto pH na pasta fresca, inicia a rápida dissolução do Si amorfo e Al em partículas altamente ativas. Em pastas de cimento com altos teores de cinzas volantes, parte do Si e Al dissolvidos podem reagir com íons Ca^{2+}, levando à formação de vários tipos de C-A-S-H [73].



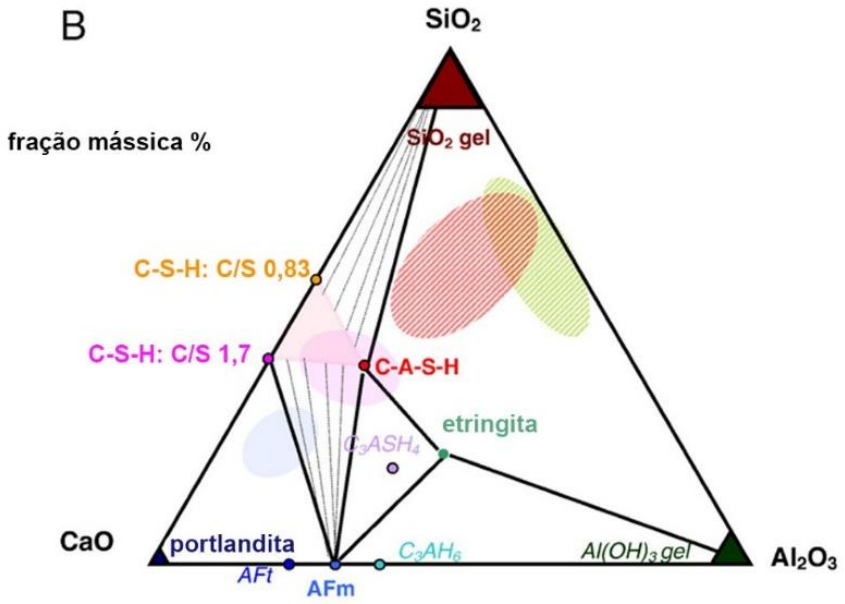


Figura 2.7 – a) Diagrama ternário dos materiais cimentícios sistema CaO–SiO2–Al2O3; b) Fases hidratadas do sistema correspondente. Fonte: Adaptado de LOTHENBACH, SCRIVENER, HOOTON [51].

Outra característica observada em sistemas com adições pozolânicas contendo alumina, é que elas promovem um aumento na concentração de alumina ativa da solução, que pode provocar a inibição da reação principal da alita (C_3S) [36–39]. A não ser que haja fonte de sulfato suficiente, o sistema se comportará como sub-sulfatado [25,35,74]. É o caso de adições como cinzas volantes, escórias granuladas de alto-forno, metacaulim, perlita expandida, dentre outras. Para essas pozolanas pode haver uma antecipação do pico referente à redissolução de C_3A na curva calorimétrica, indicando que houve um consumo mais rápido de íons sulfato da solução, sendo influenciado pela composição química (presença de alumina e álcalis), bem como adição com elevada área superficial específica (reatividade acentuada que afeta os primeiros instantes da hidratação) [24,37,47].

Segundo ZUNINO e SCRIVENER [24], a área de superfície específica das adições exerce maior influência no processo de hidratação do que sua composição química. Logo, uma adição de calcário ou sílica ativa também pode alterar a quantidade de sulfato necessária, promovendo seu esgotamento precoce. Isso se deve ao efeito “filler”, pelo qual a adição de qualquer material fino aumenta a taxa de reação da alita. Este aumento da reação do C_3S significa que mais sulfato é absorvido pelo C-S-H durante o pico de calor principal e, portanto, o pico de esgotamento de sulfato ocorre mais cedo.

ZUNINO e SCRIVENER [24] estudaram o fluxo de calor de duas pastas cimentícias (Figura 2.8): uma contendo metacaulim com 95% de pureza e área de superfície específica (SSA) de 13,5 m²/g e outra pasta contendo argila calcinada correspondendo

a 50% de metacaulim e 62,6 m²/g. Por deconvolução das curvas, os autores viram que o calor total associado ao pico de aluminato difere em menos de 5% entre os dois sistemas, sendo ligeiramente maior no sistema com menor teor de metacaulim. Isso indica que o Al vindo do metacaulim não explica as mudanças observadas no pico do aluminato. O sistema que possui a maior SSA (50% de metacaulim) apresentou maior aceleração e intensificação do pico da alita, relacionado ao aumento do efeito filler da fração argila. Simultaneamente, este sistema exibiu maior aceleração da reação do aluminato. Isto sugere que o efeito *filler* promovido pela incorporação da argila mais fina, levando à aceleração da reação C_3S, pode estar ligado à aceleração do pico de aluminato (isto é, esgotamento de gesso). Isso também demonstra que o grau de reação de C_3S (e, consequentemente, de precipitação de C-S-H) e o tempo de início do pico de aluminato estão relacionados.

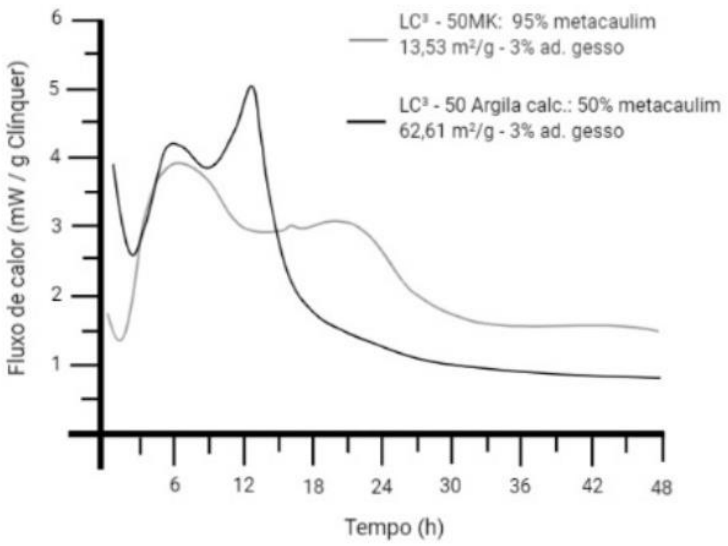


Figura 2.8– Fluxo de calor de pastas contendo metacaulim (95% pureza) e argila calcinada fina com 50% de metacaulim. Fonte: Adaptado de ZUNINO e SCRIVENER [24].

Na evolução das reações de hidratação do cimento Portland, não somente a composição química da pozolana exerce influência, mas também a área de superfície específica da partícula desempenha um papel crucial. No caso de adições muito pequenas, como as nanométricas, a elevada reatividade influencia as reações de hidratação desde o estágio inicial do processo [36].

2.2.1. Adições pozolânicas adicionadas em conjunto – efeitos de sinergia sobre a hidratação do cimento Portland

Estudos recentes apontam uma microestrutura mais otimizada, devido a efeitos de sinergia, a partir da utilização conjunta de algumas dessas adições em compósitos

cimentícios, como microsílica e nanosílica [75,76]; nanosílica e metacaulim [12,13,69]; calcário mineral e nano-$CaCO_3$ [77], cinzas volantes, metacaulim e escória de cobre com adições de nanosílica, nano-titânia e nano-alumina [14]. Os efeitos de sinergia vêm somar os benefícios agregados de cada adição, proporcionando efeitos ainda mais evidentes, com melhorias nas propriedades mecânica e de durabilidade dos compósitos.

JALAL et al. [75] analisaram a utilização de nanosílica - NS (2%), microsílica - MS (10%), bem como a junção de ambas (2% NS + 10% MS) em misturas de concretos. Houve melhoria na durabilidade dos concretos tanto pela presença isoladamente da NS quanto da MS. Porém, os autores concluíram que essa melhoria foi ainda mais significativa quando as adições foram utilizadas em conjunto (2% NS + 10% MS), pois as amostras apresentaram uma redução de 50% na absorção de água por imersão; de 66% na absorção por capilaridade; e de 56% na penetração de íons cloreto, todas as reduções em relação às amostras de referência com mesmo consumo de cimento. De acordo com as imagens de microscopia eletrônica, a microestrutura apresentou-se mais refinada, contendo poros menores, pela adição de NS e MS em conjunto, levando ao melhoramento das propriedades mecânicas, de durabilidade e microestruturais das misturas.

Considerando os resultados obtidos por JALAL et al. [75] em amostras com adição de 2% de nanosílica isoladamente, sobre os parâmetros de durabilidade, foram obtidas reduções de 32% na absorção de água por imersão; de 54% na absorção por capilaridade; e de 43% na penetração de íons cloretos. Esses resultados demonstram uma influência bastante significativa da nanosílica sobre os parâmetros de durabilidade, mesmo para utilização de pequenos teores de adição.

BARTLEY [77] encontrou efeito sinergético ao utilizar micropartículas de calcário mineral num teor de 10% de adição juntamente com 5% de adição de nanopartículas de CaCO3, verificando que essa adição conjunta formava uma microestrutura otimizada, com maior grau de hidratação.

LI et al. [76] estudaram os efeitos sinergéticos da adição de microsílica (MS) e nanosílica (NS) sobre a resistência e microestrutura de argamassas em diferentes teores de substituição e diferentes relações água/cimento. Segundo esses autores, a eficácia da MS no aumento da resistência é maior na presença da NS e vice-versa, demonstrando existir um efeito sinergético quando ambas as adições são utilizadas em conjunto. Verificou-se, no entanto, que existe uma tendência de maior efeito sinergético para relações água/cimento mais altas e menor efeito positivo para idades mais avançadas.

Além disso, os autores verificaram que o efeito sinergético é maior para teores mais elevados de NS, encontrando a melhor sinergia entre 10% de MS em combinação com 2% de NS. Segundo os referidos autores, mais pesquisas devem ser realizadas a fim de verificar se o tipo usado de nanosílica e as diferentes condições de cura influenciam neste efeito sinergético, concluindo que as análises dessas influências são tópicos interessantes para o aprofundamento da pesquisa no futuro.

ANDRADE et al. [12] estudaram o efeito da adição de nanosílica (NS) e metacaulim (MK) de forma isolada e em conjunto (NS+MK), na hidratação de pastas cimentícias. De acordo com os resultados de DRX e TGA, a reação pozolânica de NS consumiu mais portlandita até os 3 dias de hidratação, enquanto o efeito da atividade pozolânica do MK foi observado principalmente a partir dos 7 dias. Quando ambas as adições foram usadas simultaneamente (NS+MK), um efeito combinado no consumo de portlandita até 3 dias e após 7 dias foi observado. Além disso, as pastas produzidas com NS+MK apresentaram uma quantidade maior de C-S-H aos 91 dias do que pastas produzidas com NS ou MK, isoladamente, observado a partir do aumento do pico em torno de 975 cm-1 no FTIR. Em relação à resistência à compressão, a pasta com 3% NS apresentou a maior resistência aos 3 dias, enquanto a pasta com 15%MK+ 3%NS apresentou a maior resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias, em concordância com os resultados de porosidade, onde as pastas com adição conjunta apresentaram maior refinamento dos poros. Os autores concluíram que MK e NS têm um efeito sinérgico na hidratação das pastas cimentícias, apresentando elevado potencial para a produção de materiais cimentícios de alto desempenho, como também para melhorar as propriedades químicas e mecânicas das matrizes. Porém, os autores enfatizam que mais pesquisas são necessárias para aprimorar o conhecimento sobre o comportamento dessas misturas, como a avaliação de seu comportamento reológico, durabilidade, uso de diferentes relações MK/NS e relações água/ligantes nas pastas.

ANDRADE et al. [13] estudaram a influência da incorporação de nanosílica (NS), microsílica (MS) e metacaulim (MK) na fase C-S-H em pastas de cimento ternárias. Os autores verificaram que a pasta com 3%NS+10%MK apresentou C-S-H com maior comprimento médio das cadeias de silicatos e, juntamente com a pasta com 10%MK, apresentaram as maiores razões Al/Si e Al/Ca. Isso indicou maior incorporação de Al nas cadeias C-S-H. Além disso, a pasta 10%MK+3%NS apresentou o maior refinamento de poros e maior resistência à compressão, a partir de 7 dias.

O efeito pozolânico é potencializado em matrizes cimentícias com incorporação conjunta de nanosílica e metacaulim, pois a reação pozolânica da nanosílica diminui a relação Ca/Si do C-S-H formado nos estágios iniciais da hidratação, que potencializa a

incorporação do Al presente no MK na cadeia C-A-S-H em idades mais avançadas. O C-A-S-H formado é menos cristalino e tem a morfologia alterada de formato fibrilar para formato de folhas, promovendo maior refinamento da porosidade [13].

De acordo com KAPELUSZNA et al. [71], sistemas com baixo teor de cálcio promovem a incorporação de Al na estrutura C-A-S-H; enquanto em alta relação Ca/Si o Al é, também, incorporado em fases AFm. O principal motivo para o aumento no teor de Al no C-A-S-H pode não estar na utilização de MCS com elevado teor de alumina na composição (escórias, cinzas volantes e metacaulim), mas em promover a redução da razão Ca/Si (utilizando sílica ativa, por exemplo).

Dessa forma, ao inserir numa matriz cimentícia nanopartículas de sílica e metacaulim, haverá influência direta na reação de formação da etringita, não somente pelo elevado teor de alumina do metacaulim, mas principalmente porque os íons Al^{3+} tenderão a substituir o Si na estrutura do C-S-H, formando compostos C-A-S-H. Isso altera a razão SO_3/Al_2O_3 da solução de poros, necessitando de mais estudos para compreender a formação de etringita tardia pelo processo de cura térmica nesses sistemas.

2.2.2. Nanopartículas pozolânicas na construção civil

A nanotecnologia tem atraído o interesse científico na indústria da construção civil, devido aos novos usos potenciais de partículas em escala nanométrica, resultando em propriedades potencialmente melhoradas em relação aos materiais com tamanhos de grão convencionais e mesma composição química.

As propriedades, comportamento e desempenho dos materiais cimentícios são principalmente dependentes da estrutura da matriz cimentícia que liga todos os componentes do material. Segundo KORPA et al. [78], o conhecimento da estrutura e suas características na nanoescala são essenciais para o entendimento e controle das propriedades e a base para o desenvolvimento de novos materiais de construção.

De acordo com SANCHEZ e SOBOLEV [79], as características importantes da estrutura de C-S-H e de outras fases do cimento existem na escala nanométrica, portanto ter um entendimento fundamental da nano e microescala, bem como dos processos físico-químicos, é necessário para prever e controlar as propriedades do material e seu desempenho na macroescala. Segundo os autores, estudos demonstram que a nanosílica melhora a trabalhabilidade e resistência do concreto, por aumentar a resistência à penetração da água e ajudar a controlar a lixiviação de cálcio, que está intimamente associada a vários tipos de manifestações patológicas de concreto.

Estudos sobre os processos de degradação dos materiais cimentícios têm sido realizados com o objetivo de prolongar a vida útil dos mesmos. A natureza físico-química do concreto indica a possibilidade de encontrar soluções com o emprego da nanotecnologia para aumentar a vida útil das obras. A adição de nanopartículas para melhorar a performance do concreto relaciona-se com a busca de uma área de superfície específica elevada e maior reatividade química durante a hidratação do cimento. Além de facilitar a hidratação, as nanopartículas podem preencher os vazios, aumentando a densidade e reduzindo a porosidade [80].

Devido à complexidade do concreto, que é heterogêneo em todas as escalas, e a recente inovação na nanotecnologia, a nanomodificação de materiais cimentícios tem gerado muito interesse em pesquisas. Nanomodificação é a manipulação da estrutura na nanoescala para desenvolver compósitos de cimento que possuam melhores ou novas propriedades e funções [81].

Uma vez que as espécies químicas penetram no concreto através de um ou mais mecanismos de transporte, os processos de deterioração iniciam-se gradualmente por suas interações químicas e/ou físicas com os componentes ali existentes [75]. Já é bem conhecido que um dos caminhos para melhorar a durabilidade de concretos contra qualquer ataque externo deletério é melhorar suas propriedades de permeabilidade. Nesse sentido, além de reduzir a relação água/cimento da mistura de concreto, o uso de adições minerais pozolânicas é outra intervenção efetiva que melhora as propriedades microestruturais de materiais cimentícios nos aspectos físicos e químicos [5].

As nanopartículas apresentam elevada área de superfície específica, acelerando as reações químicas necessárias para produzir uma matriz cimentícia densa, com mais fases C-S-H. Essa característica melhora o desempenho geral do concreto, pois o tamanho das nanopartículas é menor do que o tamanho dos MCS comumente utilizados, tornando-as mais reativas e eficazes. Nanosílica (NS) e nanoargilas (NC - *nanoclays*) aumentam a resistência à compressão, reduzem a permeabilidade e desenvolvem uma microestrutura mais densa da pasta de cimento [66,82,83].

A utilização de nanopartículas com o objetivo de conferir melhorias à microestrutura da matriz cimentícia pode trazer benefícios quanto à durabilidade desses materiais frente aos deletérios ataques de íons sulfatos. Elas tornam o concreto menos permeável, com refinamento dos poros microestruturais, aceleram as reações de hidratação funcionando com núcleos de hidratos, além do efeito *filler* e possibilidade de efeito pozolânico, com consumo do CH e geração de C-S-H adicional. De acordo com GRAEFF [80], as

aplicações da nanotecnologia para os materiais cimentícios estão apenas em sua fase inicial e são extremamente promissoras.

Entretanto, devido à novidade da tecnologia, mais investigações precisam ser feitas para promover o entendimento dos mecanismos subjacentes ao efeito das nanopartículas, a fim de melhorar o processo e avaliar suas influências nas idades avançadas [81].

De acordo com NORHASRI *et al.* [84], apesar de pesquisas recentes revelarem vantagens na inclusão do nano-metacaulim, o estudo da adição desse material em concreto ainda é incipiente. Segundo os autores, o metacaulim em substituição parcial ao cimento fornece um efeito semelhante ao da sílica ativa, no sentido de proporcionar melhorias das propriedades do concreto. Porém, devido à existência de recursos limitados, como a falta de reservas de caulim bruto em alguns países, torna o nano-metacaulim impopular em comparação com a sílica ativa. Portanto, de acordo com os autores, técnicas comerciais para a produção de nano-caulim e nano-metacaulim precisam ser expostas e pesquisas intensas devem continuar para maximizar seu potencial como alternativa de material nano em concretos.

Em trabalho recente, BARBHUIYA et al. [54] reconheceram os benefícios de incorporar nanosílica em materiais cimentícios, como melhorias na resistência à compressão, e resistências à tração e flexão, devido ao aumento no grau de hidratação da matriz e refinamento de poros, com densificação microestrutural. Entretanto, esses autores ressaltam que embora muitas pesquisas tenham sido conduzidas estabelecendo a nanosílica como um material promissor para uso em materiais de construção, esse material ainda não ganhou impulso na produção de concreto, devido à elevada tendência de aglomeração, custo elevado e indisponibilidade em muitos países. A falta de dispersão adequada da nanosílica no concreto é motivo de preocupação e tem motivado diversas pesquisas. Embora a sonicação seja uma solução promissora para sua dispersão, métodos alternativos devem ser elaborados. Assim, os autores concluem que a nanosílica está em estágio de exploração, emergindo da pesquisa básica para aplicações industriais.

2.2.2.1. Dispersão de nanosílica e nano-metacaulim

Quando se utiliza adições minerais com tamanho de partícula reduzido, pequenos teores já são suficientes para promover benefícios consideráveis aos compósitos cimentícios. Porém, devido à elevada tendência de aglomeração dessas partículas, existem dificuldades na sua incorporação que merecem destaque e precisam ser

superadas. Essa tendência natural vem das forças de van der Waals, originada pela interação entre os dipolos elétricos, permanentes ou induzidos, presentes no interior das partículas [85].

De acordo com JUENGER e SIDDIQUE [86], a sílica ativa e outros materiais cimentícios suplementares em tamanhos reduzidos, principalmente nanométricos, são difíceis de dispersar nas misturas cimentícias, levando à ineficiências em seu uso, fazendo com que o compósito perca os benefícios do material incorporado. Diante disso, o desafio mais importante para todas as nanopartículas é como dispersá-las efetivamente, pois problemas com aglomeração diminuem os benefícios de seu tamanho reduzido e podem criar regiões concentradas com partículas que deixaram de reagir, levando a pontos preferenciais de tensões no material [79].

Para se trabalhar com adições minerais de tamanhos reduzidos, é importante determinar um teor ótimo de incorporação, a fim de evitar teores elevados e problemas com aglomerações. De acordo com HORSZCZARUK *et al.* [87], se a concentração de nanosílica for superior a 10%, poderá causar problemas de dispersão do nanomaterial no compósito cimentício. De acordo com esses autores, já existem várias formas de introduzir nanosilica numa matriz cimentícia. Primeiramente, o método mais comum é agitar uma mistura de nanopartículas com água e superplastificante (se necessário) por 1 a 5 minutos em alta velocidade e, então, adicioná-la aos demais materiais secos. Outro método é introduzir a nanosílica no cimento dispersa em acetona e secar posteriormente num forno. Alternativamente, a nanosílica pode ser ultrasonicada em água e depois misturada aos outros materiais secos ou, ainda, ser adicionada na forma de pó diretamente ao cimento.

A fim de dispersar nanopartículas de sílica em materiais cimentícios, vários pesquisadores propuseram e utilizaram métodos como ultrasonicação, agitação mecânica e mistura de alto cisalhamento, paralelamente à incorporação de diferentes superplastificantes [88].

Segundo KORAYEM et al. [88], os superplastificantes estão entre os agentes dispersantes mais utilizados na aplicação de nanopartículas de sílica aos materiais cimentícios. Vários tipos de superplastificantes, como os baseados em policarboxilatos e naftaleno, são utilizados em quase todas as pesquisas relevantes. Ainda segundo esses autores, de um modo geral, acredita-se que os policarboxilatos sejam superiores a outros tipos de agente dispersante, pois têm apresentado resultados muito promissores, porém é necessária uma investigação mais aprofundada para determinar a eficácia de dispersantes em diferentes nanopartículas.

O aditivo químico tipo policarboxilato, além de agir por repulsão eletrostática, o principal mecanismo de repulsão das partículas pode estar relacionado ao efeito estérico, produzido pela presença de uma longa cadeia lateral ligada em vários pontos na cadeia central do polímero. Esta disposição produz forte efeito dispersante, pois o impedimento do entrelaçamento das cadeias laterais de diferentes moléculas de aditivo cria uma capa de adsorção de grande volume que impede a aproximação das partículas [89].

Segundo YAMADA et al. [90], os policarboxilatos são baseados em duas ou mais unidades estruturais que proporcionam uma maior diversidade das possíveis estruturas moleculares, podendo ter a quantidade de unidades aniônicas variada, bem como pesos moleculares. Isso permite ajustes para a criação de polímeros com diferentes características de desempenho.

A estrutura química e o mecanismo de ação de aditivos tipo policarboxilato estão demonstrados na Figura 2.9.

De uma forma geral, quando um dispersante químico é adicionado ao material cimentício, seja ele de diferentes grupos básicos (ácido lignossulfônico, melamina-formaldeído e/ou naftaleno-formaldeído e ácido policarboxílico), utiliza-se o termo estabilização eletroestérica para descrever o mecanismo de dispersão gerado. A variação e a magnitude de cada contribuição depende de parâmetros como quantidade de aditivo adsorvido, grau de dissociação do polieletrólito, densidade do conjunto de cargas na superfície e da força iônica [91]. Se o aditivo se adsorve em uma conformação plana, a repulsão estérica é de curto alcance e o mecanismo de estabilização é principalmente eletrostático; entretanto, para camadas de adsorção mais espessas, com cadeias de polímeros se projetando na solução, o efeito estérico será mais importante, apesar de também existir uma contribuição eletrostática, uma vez que a adsorção de um aditivo normalmente induz a um conjunto de cargas na superfície das partículas [92].

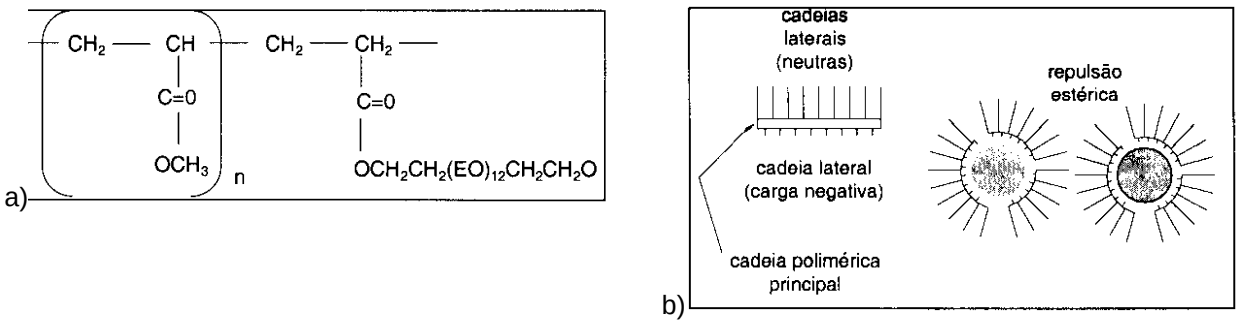


Figura 2.9 – a) Monômero de um policarboxilato. b) mecanismo de repulsão estérica para a cadeia de policarboxilato. Fonte: adaptado de HARTMANN e HELENE [89].

NAVARRO-BLASCO *et al.* [93] estudaram o efeito de dois tipos de policarboxilato, um com cadeia principal longa e pequenas ramificações laterais e outro com formato tipo estrela (cadeia principal curta, porém ramificações laterais maiores) em pastas de cal hidratada com adições de nanosílica e metacaulim. Os autores verificaram que, de uma forma geral, o polímero com cadeias laterais mais longas proporcionou o melhor efeito plastificante nas pastas, ao mesmo tempo que teve o menor consumo, demonstrou a melhor capacidade de manter a dispersão estável ao longo do tempo. Em relação ao efeito dos aditivos nas pastas com adição mineral, a grande área de superfície específica da nanosilica (500 m²/g) levou a um grande consumo dos aditivos, em comparação com o metacaulim com área superficial inferior (20 m²/g). No entanto, os aditivos em amostras com metacaulim foram ancorados favoravelmente nos hidratos de C-S-H e aluminatos, de modo que a ação dispersante foi maior em relação às suspensões com nanosílica. Segundo os autores, dentre as misturas testadas, a combinação do polímero em forma de estrela com o metacaulim como agente pozolânico proporcionou a melhor fluidez, sendo o mecanismo de impedimento estérico através das cadeias laterais maiores, o responsável principal por essa atuação.

MORSY et al. [94] utilizaram uma solução dispersante para exfoliação e dispersão do nano-metacaulim. A solução dispersante foi preparada pela adição de solução de cloreto de alquilamônio contendo 7 mg/g de argila. O nano-metacaulim foi adicionado à solução e misturado para assegurar homogeneidade. Ao final, a solução foi coberta e deixada por 24 h para garantir que as placas de argila tenham sido exfoliadas. O cimento, a argila exfoliada e os nanotubos de carbono foram misturados a seco por 5 minutos até a mistura ficar homogênea.

MORSY et al. [83] utilizaram agitação mecânica para dispersar partículas de nano-metacaulim no estado seco, obtendo bons resultados para um teor de adição de 5%.

Para atingir uma boa dispersão das argilas em pastas cimentícias e argamassas, FAN et al. [95,96] dispersaram a argila inicialmente em água num misturador rotativo a alta velocidade por 5 minutos, e depois acrescentaram os demais materiais. Já para a confecção de concreto, os referidos autores dispersaram a argila inicialmente em água utilizando um método de dispersão ultrassônico.

Na maior parte dos trabalhos pesquisados utilizando a incorporação do metacaulim em matrizes cimentícias, nota-se que os autores utilizam diferentes procedimentos para dispersar essas partículas. Os autores informam qual a distribuição granulométrica da adição mineral, mas devido à elevada tendência de aglomeração, não podem garantir qual o tamanho da partícula que está reagindo diretamente na matriz cimentícia.

Garantir que as nanopartículas sejam incorporadas à matriz cimentícia sob a forma mais dispersa possível tem sido um desafio entre os pesquisadores, que utilizam diferentes procedimentos, tipos e dosagens de dispersantes. Isso demonstra que não há consenso da forma mais adequada para conferir os melhores resultados, pois estes serão inerentes às características do material em análise. De acordo com HORSZCZARUK et al. [87], ainda há grande necessidade de propor uma tecnologia que ofereça um concreto contendo nanopartículas bem dispersas em seu volume, resultando em um material homogêneo.

A primeira fase de uma boa dispersão consiste em quebrar aglomerados de partículas que se formam durante e após o processo de síntese, ou aglomerados que são propensos à formação durante a dispersão. Para este fim, podem ser utilizados vários métodos mecânicos, cuja eficácia depende muito da extensão da aglomeração, além da energia de ligação. A segunda fase de uma boa dispersão é o uso de métodos de modificação de superfície para estabilizar a solução dispersa, evitando a reaglomeração de nanopartículas e mantendo a estabilidade da dispersão obtida [88].

Uma medida bastante utilizada no estudo de dispersão é o potencial zeta, que traz uma indicação da magnitude das forças repulsivas entre as partículas. Quanto maior o potencial zeta com a mesma polaridade, haverá predominância de repulsão eletrostática entre as partículas. Em caso contrário, quando o potencial zeta é próximo do ponto isoelétrico (potencial zeta igual a zero), as partículas tendem a flocular. O mecanismo ocorre quando uma partícula é imersa num fluido contínuo, uma dupla camada elétrica se desenvolve e as espécies carregadas começam a migrar através da interface sólido/líquido, até atingir um equilíbrio. Os íons que aumentam diretamente a carga na superfície da partícula são chamados de “íons determinantes de potenciais”, que em suspensões minerais de óxidos são H^+ e OH^-. Neste caso específico, a mudança no pH de um líquido pode causar alteração na carga da superfície de partículas, influenciando diretamente o valor do potencial zeta [97].

Curvas de titulação potenciométrica também são utilizadas nos estudos de dispersão de partículas, a partir da determinação do ponto de carga zero (p.c.z.). Este ponto representa o valor de pH no qual a superfície das partículas apresenta a mesma afinidade pelos íons hidroxônio e hidroxila, correspondendo à condição de neutralidade elétrica da partícula. Para uma região ácida, $pH<pH_{pcz}$ há predominância de reações entre o H^+ e a superfície da partícula e esta ficará carregada positivamente. Para uma região básica de pH, este será maior que o pH_{pcz} e predominam as reações entre grupos OH^-, com a superfície da partícula ficando carregada negativamente [85]. No p.c.z. é onde as partículas apresentam maior tendência de floculação, porém a medida em que

se afastam para regiões mais posistivas ou negativas, as partículas tendem a se dispersar progressivamente, devido ao aumento da repulsão entre as cargas de mesmo sinal.

Nas pesquisas com materiais cimentícios, é importante ressaltar que alguns autores informam o procedimento utilizado para dispersar as nanopartículas, porém são poucos os que analisam a eficácia do método utilizado com esse fim. Não são realizados, via de regra, estudos de caracterização da dispersão quanto à distribuição de tamanho de partícula, potencial zeta e estabilidade. Dessa forma, o controle da dispersão pelo método empregado, seja ele ultrasonicação, agitação mecânica ou adição de surfactantes, fica comprometido. Isso dificulta o discernimento da real influência das nanopartículas nas propriedades do compósito cimentício final, por não permitir o devido controle no processamento.

De acordo com KORAYEM *et al.* [88], o conhecimento atual sobre dispersão aponta a forma mais eficiente como sendo uma combinação de métodos, usando energia mecânica como dispersão primária, por exemplo, com ultrasonicação ou um misturador de alto cisalhamento, seguido de funcionalização química ou revestimento físico para estabilizar a dispersão obtida em materiais à base de cimento. Para determinar melhores métodos de dispersão em termos de tempo, energia e qualidade, ainda há necessidade de mais pesquisa sobre o assunto, pois a literatura atual descreve principalmente a qualidade da dispersão com palavras como "boa", "suficiente", "adequada", o que não leva a interpretação precisa, dificultando o controle do processo.

2.2.2.2. Influência das características das partículas de caulim e metacaulim no estudo de dispersão

As partículas do caulim e metacaulim apresentam morfologia lamelar, em forma de placa hexagonal, formada por folhas octaédricas de alumina ligadas à folhas tetraédricas de sílica. As placas possuem dimensões de comprimento e largura muito maiores do que suas espessuras, conferindo à elas uma característica peculiar no tocante à distribuição de cargas superficiais. De acordo com ERSOY *et al.* [98], os planos basais das camadas sempre exibem cargas negativas para quaisquer valores de pH, devido ao baixo grau de substituição isomórfica de cátions com diferentes cargas na rede. Já os planos das bordas exibem um caráter de carga dependente do pH do meio, isto é eles serão positivos em pH baixos ou negativos em pH altos. Ainda segundo os referidos autores, apesar do caráter de carga dupla, as partículas de caulinita sempre exibem cargas negativas (valores negativos do potencial zeta) em solução para quaisquer valores de

pH acima do ponto isoeletrônico (p.i.e). Isso ocorre devido à alta relação entre a área da face das plaquetas e a área das bordas.

De forma análoga, essa heterogeneidade de cargas presente nas partículas de caulim e metacaulim, torna o estudo das propriedades de suas suspensões mais complexo. NDLOVU *et al.* [99] determinaram os pontos isoeletrônicos de três tipos de caulinita, através de medidas do potencial zeta em função de diferentes valores de pH, e correlacionou com os pontos de carga zero obtidos através do estudo de titulação potenciométrica. Os autores observaram que os valores de pH para o p.i.e e p.c.z não eram correspondentes para nenhum tipo de caulinita e que isso dava uma indicação do grau de anisotropia de carga das partículas. De acordo com os autores, um grande desvio entre esses valores é um indicativo de alto grau de anisotropia e, portanto, um grande desvio do comportamento isotrópico, demonstrando que as partículas de caulinita são diferentes dos minerais isotropicamente carregados.

Deve-se ressaltar, no entanto, que para partículas lamelares como o caulim e metacaulim, existe limitação na medida do potencial zeta, bem como na distribuição do tamanho de partículas pela técnica de espalhamento dinâmico da luz. De acordo com ERSOY *et al.* [98], a medida do potencial zeta apresenta limitação para uso em partículas de caulinita devido à morfologia lamelar, típica de suas plaquetas. Isso ocorre pois o modelo utilizado pela técnica é o esférico, onde toda esfera está carregada homogeneamente. Segundo os autores, sob as mesmas condições experimentais, o comportamento de partículas esféricas carregadas homogeneamente pode ser diferente do de partículas lamelares carregadas de forma heterogênea, levando a variações na mobilidade eletroforética na suspensão e, portanto, na medida do potencial zeta. Entretanto, mesmo com a limitação da técnica, vários pesquisadores utilizam a medida do potencial zeta em suspensões com partículas lamelares para averiguar a estabilidade das mesmas.

A heterogeneidade no carregamento superficial das partículas de caulinita irá influenciar diretamente na forma como estas partículas estarão agregadas na suspensão. De acordo com GUPTA *et al.* [100], a forma como essas partículas se estruturam em agregados maiores, podendo estar ligadas por borda-borda, borda-face sílica, borda-face alumina, face sílica-face alumina, face sílica-face sílica ou face alumina-face alumina, está intimamente ligada às cargas superficiais resultantes nessas camadas. Além disso, esse tipo de arranjo também será influenciado pela relação entre o diâmetro da partícula e a sua espessura, que se for baixa haverá predominância de ligações entre borda-face, e se for alta as partículas, preferencialmente, estarão agregadas de forma face-face. Ainda de acordo com os referidos autores, a reologia das suspensões será

afetada tanto pela densidades de carga de superfície, bem como pela relação entre o diâmetro e a espessura da partícula.

2.3. Ataque de sulfatos internos induzido pelo calor ou DEF

O ataque de sulfatos internos induzido pelo calor ou DEF é uma manifestação patológica, proveniente de um fenômeno físico-químico que promove a formação da etringita tardia, induzindo a expansão da pasta de cimento, que pode levar o compósito à fissuração. Essas fissuras resultam em uma diminuição geral do desempenho mecânico e dos parâmetros de durabilidade do material [4,9]. Essa manifestação patológica foi destacada em meados da década de 1980, e existe em grande parte do mundo. Tornou-se um dos maiores problemas para a durabilidade de estruturas e elementos pré-moldados de concreto, causando deterioração significativa e danos onerosos [3,9].

A DEF é causada pela decomposição, induzida pelo calor, da etringita primária, formada durante a hidratação inicial do cimento Portland (fases C_3A e C_4AF), quando o concreto ainda está fresco [3,4,101]. A decomposição da etringita é provocada pelo aumento de temperatura acima de cerca de 70 °C nas primeiras 24 horas de hidratação, tornando-a termodinamicamente instável, e sua recristalização posterior na matriz endurecida [9]. Segundo COLLEPARDI [101], essa expansão heterogênea num concreto já endurecido pode produzir fissuras e expansões, sendo que o efeito de ruptura é devido à expansão não uniforme, localizada somente na área da estrutura de concreto onde a etringita foi neoformada. Apesar da DEF ser estudada há muitos anos, os seus mecanismos ainda não são bem compreendidos [3,4,21].

No entanto, é geralmente aceito que: a ocorrência de DEF requer uma temperatura de cura, nas primeiras 24 h, superior a 70 °C; que a química do cimento determina a quantidade de etringita formada inicialmente durante a hidratação e, posteriormente, devido à DEF; e que as tensões desenvolvidas dependem da microestrutura do material afetado [4,102]. A expansão relacionada à DEF é mais comumente atribuída às pressões expansivas causadas pela formação de etringita sob supersaturação em nanoporos confinados, dentro da pasta de cimento. A pressão pode causar expansão, microfissuras e contribuir para a degradação dos compósitos [4,103]. Entretanto, os cristais maiores de etringita secundária, precipitados em vazios existentes em fissuras e lacunas da zona de transição interfacial, não contribuem para a expansão e danos relacionados ao DEF [4,104].

De forma geral, as reações de ataque de sulfato aos materiais cimentícios podem ocorrer externa ou internamente à matriz, a depender da fonte desses íons. O sulfato reagirá na matriz cimentícia na presença de água, formando produtos expansivos, como a gipsita, a taumasita e a etringita tardia ou secundária. A reação com sulfato externo (ASE) ocorre quando os sulfatos são provenientes do meio (água, solo) e penetram na estrutura do material cimentício. De acordo com HOSEINI et al. [105] o transporte de fluidos através do concreto devido ao gradiente de pressão depende fortemente das microfissuras inerentes ao concreto e da rede de poros interligada à pasta de cimento hidratada.

Para o ASE ocorrer é necessário haver alta permeabilidade do concreto, um ambiente rico em íon sulfato e a presença de água, sendo que o dano é determinado pela interação química dos íons sulfato com a pasta de cimento e a manifestação específica dependerá do processo químico predominante. Se os íons sulfato reagirem com aluminato de cálcio hidratado ou monossulfato hidratado formarão etringita, e esse processo é o principal responsável pela fissuração dos concretos, como resultado da expansão produzida pela formação da etringita secundária [101].

O ataque por sulfato interno (ASI) é análogo ao ataque externo, porém não há fluxo de íons sulfato do meio ambiente para o interior do concreto. A disponibilidade de íons sulfato internamente na matriz ocorrerá a partir da utilização de agregados (brita e areia) contaminados com sulfato ou de cimento com elevado teor de sulfato. Segundo SCRIVENER e SKALNY [106], quando os materiais constituintes apresentam elevado teor de sulfato e o concreto é submetido a altas temperaturas em idades iniciais, ocorre o ataque de sulfato induzido pelo calor, conhecido como *Delayed Ettringite Formation* ou DEF. Este tipo de ataque é o estudado nesta pesquisa.

COLLEPARDI [101] propôs um modelo holístico para explicar o mecanismo da DEF, levando em consideração a existência de três elementos essenciais, que quando ocorrem ao mesmo tempo, aumentam a probabilidade do ataque interno ocorrer: microfissuras existentes, liberação tardia de sulfato e exposição à água. A presença de água preenchendo o sistema de poros do concreto é essencial para a migração dos íons reagentes da pasta de cimento - SO_4^{2-}, $Al(OH)_4^-$ e Ca^{2+} - em direção às microfissuras, onde a deposição de cristais de etringita pode ocorrer, provocando o alargamento das mesmas. Segundo o referido autor, teores de sulfato relativamente altos no cimento (4%), aliados a uma temperatura elevada (80 - 90ºC), podem ocasionar expansões por DEF.

Essa elevação de temperatura é primordial para a etringita tardia ocorrer, podendo se dar devido à cura térmica em indústria de elementos de concreto pré-moldados [3,4,9], ou ainda, em elementos massivos de concreto moldados *in situ,* devido ao calor liberado pela reação de hidratação do cimento [107,108]. Nesta tese foi utilizado um ciclo de cura térmica, similar ao aplicado em indústria de elementos pré-moldados.

Nessas indústrias, a cura térmica é utilizada para acelerar as reações de hidratação cimentícia, já que em poucas horas as peças concretadas devem estar endurecidas e com resistência mecânica adequada para compor a edificação. Caso não haja o controle da temperatura durante o processo de cura térmica, podem surgir problemas, dentro de meses ou até anos, com o aparecimento de fissuração pelo crescimento dos cristais de etringita tardia.

De acordo com TOSUN e BARADAN [109], a sensibilidade do concreto à cura térmica está relacionada aos seguintes fenômenos: (a) decomposição ou não-formação da etringita devido à alta temperatura, pois tanto o C-S-H quanto a solução de poros irá competir com ela pelos íons sulfato, sendo essa tendência aumentada com a elevação do pH [102]; (b) adsorção do sulfato liberado por C–S–H e/ou formação de monossulfoaluminato; (c) possível formação de microfissuras iniciais devido à expansão térmica; (d) liberação de sulfato do C–S–H no resfriamento, quando volta à temperatura ambiente; (e) subsequente formação de microfissuras como resultado da retração por secagem; (f) formação de núcleos de etringita nas fissuras pré-existentes ou microporos e (g) crescimento dos núcleos resultando na expansão da pasta.

De acordo com TAYLOR et al. [102], após a elevação de temperatura, uma grande quantidade de Al_2O_3 e SO_3 está no C-S-H, sendo que o alumínio se encontra fortemente ligado, substituindo o silício na estrutura, além de poder estar, em menor parte, fixado entre as camadas do C-S-H. Em contrapartida, como a ligação do sulfato ao C-S-H é muito fraca, ele é considerado “adsorvido” ao composto. Quando o material é subsequentemente armazenado sob condições de temperatura ambiente e alta umidade, a maior parte do Al que entrou no C-S-H permanece firmemente ligado, bem como o Al presente nos compostos C-A-H (hidrogranadas). Mesmo que algum Al_2O_3 ainda possa ser fornecido devido à continuidade da hidratação das fases do clínquer, os principais reagentes para formação da etringita são C-S-H, monossulfoaluminato e a solução de poro, disponibilizando os seguintes íons:

C-S-H	fornece	Ca^{2+}; SO_4^{2-}; OH^-; H_2O
Monossulfato	fornece	Ca^{2+} SO_4^{2-}; OH^-; $Al(OH)_4^-$; H_2O

Solução do poro fornece H_2O; SO_4^{2-}

Essas fases são misturadas em uma escala submicrométrica, e a reação para formar a etringita tardia só pode ocorrer por dissolução e precipitação, conforme equação (9):

$$6Ca^{2+} + 2Al(OH)_4^- + 4OH^- + 3SO_4^{2-} + 26H_2O \leftrightarrows Ca_6[Al(OH)_6]_2.(SO_4)_2.26H_2O \quad (9)$$

A concentração do íon aluminato na solução é extremamente baixa. A maior parte da etringita é, portanto, provavelmente formada perto da principal fonte desse constituinte, que é o monossulfato [102]. Em pastas armazenadas em água, a formação da etringita tardia começa poucos dias após o tratamento térmico. Inicialmente, são formados pequenos cristais dispersos no C-S-H e em pequenas cavidades até 10 μm; porém, depois podem ser observados em fissuras e dispersos em toda pasta.

De acordo com MEHTA e MONTEIRO [21], o $Ca(OH)_2$ e as fases presentes no cimento Portland hidratado que contêm alumina são mais vulneráveis ao ataque por íons sulfato. Na hidratação, cimentos com mais de 5% de C_3A potencial conterão a maior parte da alumina sob a forma de monossulfato hidratado, $C_3A.C\bar{S}.H_{18}$ (eq. 1). Se o teor de C_3A for maior que 8%, os produtos de hidratação também conterão $C_3A.CH.H_{18}$ (eq. 2). Devido à presença do $Ca(OH)_2$ na pasta de cimento hidratada, quando esta entra em contato com íons sulfato, ambos os hidratos que contém alumina se convertem à forma altamente sulfatada (trissulfoaluminato de cálcio hidratado - etringita, $C_3A.3C\bar{S}.H_{32}$), de acordo com as equações (10) e (11):

$$C_3A.C\bar{S}.H_{18} + 2CH + 2\bar{S} + 12H \rightarrow C_3A.3C\bar{S}.H_{32} \quad (10)$$

$$C_3A.CH.H_{18} + 2CH + 3\bar{S} + 11H \rightarrow C_3A.3C\bar{S}.H_{32} \quad (11)$$

Devido à falta de controle da temperatura durante o processo de cura térmica, os elementos pré-moldados são alvo de pesquisas relacionadas à formação da etringita tardia. Assim, diversos pesquisadores têm estudado, ao longo dos anos, a etringita tardia relacionada à ciclos de cura térmica na indústria de pré-moldados, aplicando seus próprios ciclos ou adaptando ciclos já bem estabelecidos na literatura [3,4,109–118].

Na Figura 2.1 está representado o ciclo de KELHAM [112], que é um regime de cura a alta temperatura e foi aplicado por diversos autores a fim de promover e estudar a DEF em indústria de pré-moldados[4,111,113–115]. Neste ciclo, as amostras são submetidas ao tempo de espera (pré-cura) de 4h, taxa de aquecimento/resfriamento de 20 °C/h e regime isotérmico com Tmáx = 95 ºC por 12h. Além disso, os moldes são protegidos contra perda de umidade e o ambiente deve ser mantido a ~95% UR.

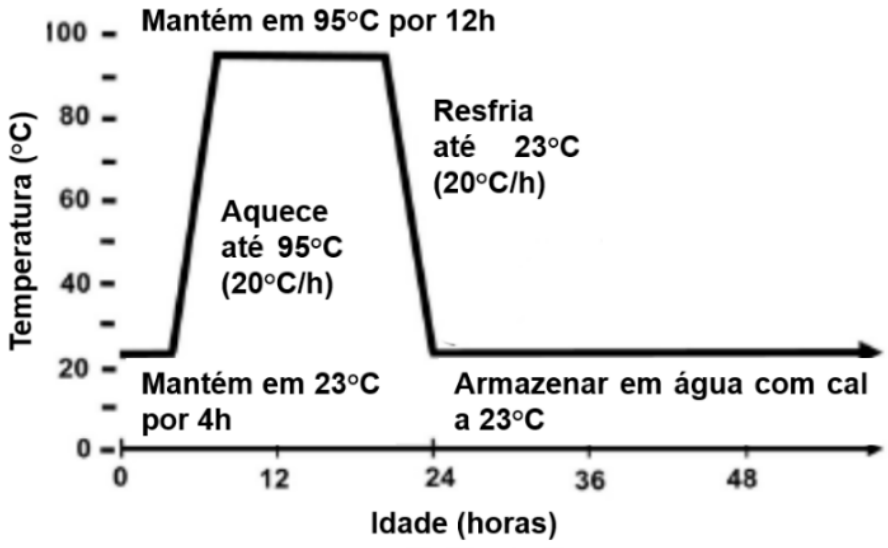


Figura 2.10 – Ciclo de cura térmica proposto por KELHAM [112].

Em estudo recente, HÖHLIG et al. [119] utilizaram ondas de rádio para fazer o tratamento térmico do concreto, analisando sua influência na DEF. Segundo os autores, o tratamento térmico usando a nova tecnologia de ondas de rádio permite um fornecimento uniforme de energia em taxas distintas sob controle de temperatura, em circuito fechado constante. Este controle de temperatura torna possível implementar, de forma precisa e uniforme, qualquer regime de tratamento térmico sobre todo o volume de um elemento de concreto, evitando que os limites de temperatura sejam excedidos. Dessa forma, os autores defendem que a entrada direta de energia e o aquecimento com ondas de rádio minimizam o risco de danos por DEF a longo prazo, enquanto outros métodos de tratamento térmico, que dependem de processos de condução de calor relativamente lentos, podem não permanecer dentro das limitações de temperatura de forma tão precisa. Entretanto, os autores chamam atenção para que a temperatura máxima de 60 °C não seja excedida, pois causaram grande formação de etringita tardia.

Ataque por íons sulfatos é um dos fenômenos que pode causar danos graduais, porém muito severos às estruturas de concreto. Difusividade iônica reduzida e diminuição da disponibilidade de C_3A são as principais razões que melhoram a resistência ao sulfato em cimentos [120].

Além da formação da etringita, o ataque de sulfatos à matrizes cimentícias pode promover a formação de taumasita ($CaSiO_3.CaCO_3.CaSO_4.15H_2O$), que é resultante da reação dos sulfatos, na presença de umidade e de íons carbonatos, com a fase C-S-H. Geralmente, a taumasita é formada em temperaturas abaixo de 15 °C [121] e, assim como a DEF, a formação de taumasita pode promover a desintegração do compósito cimentício.

Do ponto de vista microestrutural, duas hipóteses principais tentam explicar o mecanismo de expansão por DEF. A primeira é que a expansão é causada pelo crescimento de cristais de etringita relativamente grandes, que se formam nas interfaces de agregados e em outros lugares. A outra é que a expansão é causada, ou pelo menos começa, com o crescimento dos cristais submicrométricos formados dentro da pasta. Ambas as suposições são válidas, no entanto, a magnitude da expansão depende da saturação de etringita das regiões relacionadas, que é um fenômeno dependente do tempo. Em particular, a expansão relacionada à fase da matriz parece começar primeiro devido à restrição de espaço. Por outro lado, a expansão relacionada aos vazios de ar, como poros (em particular, os de maiores diâmetros) parece ocorrer de forma tardia. Isso confirma o efeito de redução da expansão relacionada aos poros, sendo um campo seguro de formação de etringita, sem causar expansão. A este respeito, a finura do cimento desempenha um papel importante tanto na redução do tamanho dos poros quanto no aumento da taxa de reação dos compostos de cimento relacionados à DEF. [116].

De acordo com TOSUN e BARADAN [56], a hipótese da expansão da pasta é mais fortemente suportada pelo fato de que a pasta de cimento pura também sofre expansão relacionada à DEF, o que claramente demonstra que a presença de partículas de agregados não é uma condição necessária para a expansão ocorrer.

Segundo MEHTA e MONTEIRO [21], é consenso que as expansões no concreto relacionadas ao sulfato são associadas à etringita; no entanto, os mecanismos pelos quais a formação de etringita causa expansão representam ainda um tema controverso [3]. A pressão exercida pelo crescimento dos cristais de etringita e a expansão resultante da adsorção de água em meio alcalino por uma etringita pouco cristalina são duas das diversas hipóteses aceitas pela maioria dos pesquisadores.

De acordo com BIZZOZERO [32], a supersaturação da etringita determina o raio mínimo do poro onde um cristal pode crescer. Portanto, com maior supersaturação, maior volume de poro é acessível aos cristais de etringita em crescimento, exercendo pressão na matriz porosa. A supersaturação está relacionada à capacidade de crescimento da etringita ao longo da rede de poros interconectada: abaixo do limite crítico de sulfato, a etringita pode exercer pressão apenas em um pequeno número de poros; acima do limite crítico de sulfato (alto índice de saturação), a etringita pode se formar numa fração maior de poros, levando a um maior volume total de etringita gerando pressão. Isso se correlaciona com o início da expansão instável.

A microestrutura e a estrutura de poros governam várias propriedades físicas, tais como resistência, permeabilidade, conectividade e difusividade, e assim controlam o transporte de solução nos poros do sistema. Essas propriedades de transporte são importantes na expansão pela DEF, entretanto isso ainda não é bem estabelecido. Assim, a maioria dos estudos foca somente nos aspectos químicos da DEF. Em contraste, poucos estudos têm sido relacionados à influência das propriedades físicas sobre o sistema e suas relações com as reações químicas [109].

A Figura 2.11 apresenta o mecanismo proposto para a expansão de argamassas curadas termicamente. O papel essencial das fissuras e outros defeitos estruturais faz mais sentido na facilitação da expansão relacionada à DEF, ao invés de atuarem como precursores da expansão. Para que a nucleação e o crescimento de um cristal superem uma restrição mecânica, causando expansão, a solução a partir da qual o cristal precipita deve ser supersaturada e, muitas vezes, as extrações de solução de poros não são necessariamente representativas da solução existente na pasta. Porém, independentemente do grau de supersaturação, sempre será mais favorável para um cristal precipitar em um poro ou vazio pré-existente do que superar a restrição de seu ambiente e causar expansão; mas quando não há como migrar para outro poro, a pressão crescente pode exercer expansão [109].

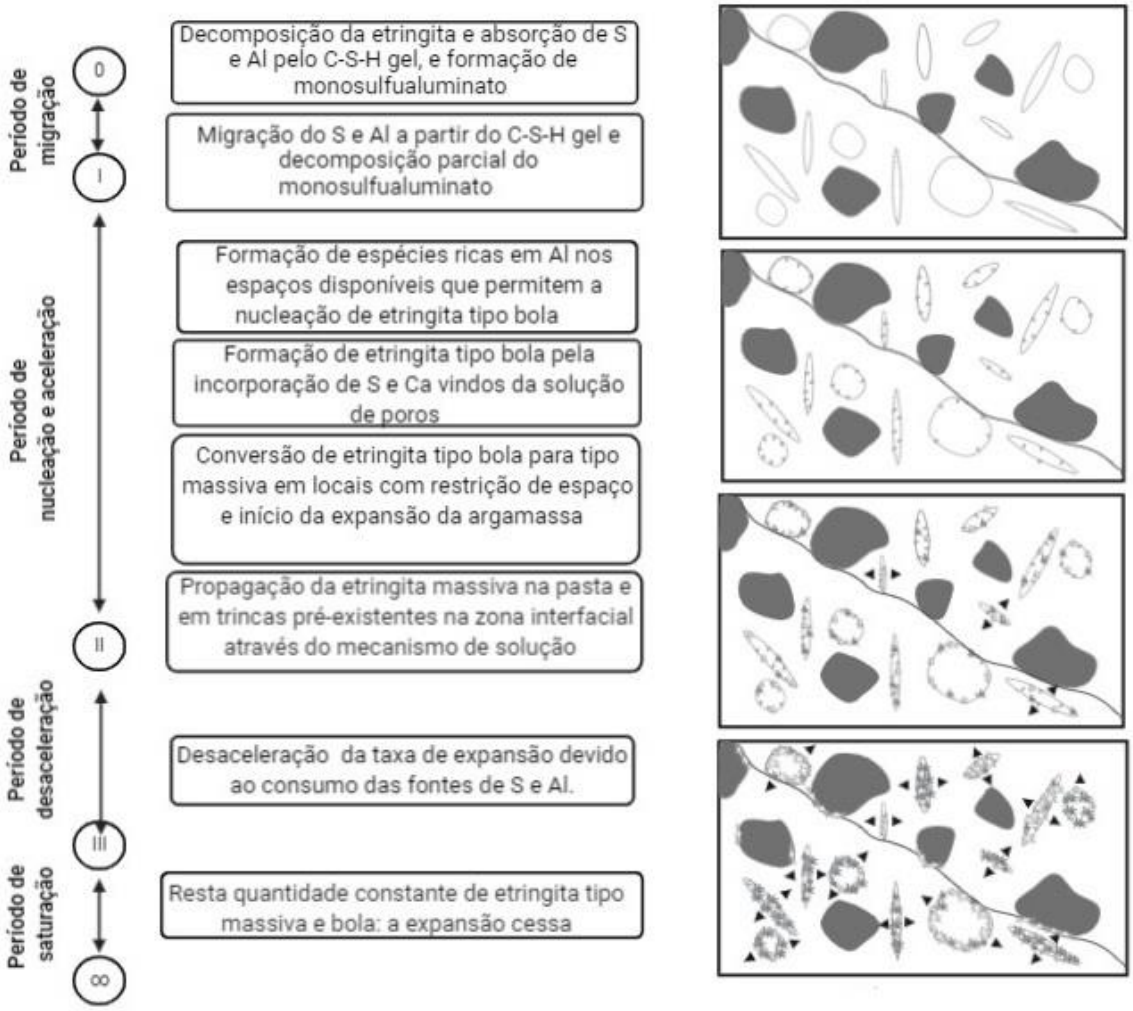


Figura 2.11 – Mecanismo proposto para a expansão de argamassas curadas termicamente. Fonte: Adaptado de TOSUN e BARADAN [109].

GU et al. [104] correlacionaram a expansão observada com a precipitação de etringita nos poros da pasta cimentícia. Os autores verificaram que para uma expansão limitada de até 0,5%, a etringita devido à DEF foi encontrada principalmente nos poros capilares. Além disso, a etringita tendeu a precipitar em grandes vazios, como microfissuras, não promovendo nenhum risco de expansão. Entretanto, quando a expansão observada foi entre 0,5 a mais de 1,0%, houve presença de cristais de etringita em poros gel. Além disso, os autores propõem que inicialmente a etringita tende a precipitar em poros grandes, sem induzir expansão, e então penetraram nos poros menores, sendo o mecanismo que gera a expansão.

2.3.1. Fatores que influenciam a DEF

A formação da etringita tardia é uma manifestação patológica que acomete materiais cimentícios em todo mundo, podendo ocorrer caso haja simultaneamente os parâmetros

desencadeadores: proporção susceptível de SO_3/Al_2O_3 em seus constituintes, temperatura que o compósito foi exposto nas idades iniciais e a presença de água.

De acordo com PAVOINE et al. [122], o aumento da temperatura altera as condições de equilíbrio dos íons sulfato entre os hidratos de sulfato e os silicatos de cálcio hidratados (C–S–H), favorecendo a adsorção reversível de íons em sua superfície. Este processo é acentuado com o aumento do pH e, consequentemente, do conteúdo alcalino do compósito cimentício. A formação de monossulfoaluminato de cálcio hidratado dentro do compósito cimentício é favorecida em altas temperaturas e alto pH, em detrimento da etringita. Quando o compósito volta à temperatura ambiente, o cálcio, os aluminatos e os íons sulfatos do monossulfoaluminato hidratado reagem com os íons sulfato que estão em solução, levando à neoformação da etringita.

A cristalização da etringita gera tensões consideráveis no material levando à microfissuras que se propagam de forma complexa, devido à natureza não uniforme da matriz composta. De forma geral, essa matriz é formada por cimento com diferentes graus de hidratação, vazios e materiais adicionados com diferentes granulometrias (areia, brita, materiais cimentícios suplementares micro e/ou nanométricos etc). Segundo SCHERER [123], em decorrência do *Ostwald ripening* (mecanismo de nucleação e crescimento) os pequenos cristais de etringita tendem a se dissolver e reprecipitar nas fissuras, formando cristais maiores e mais estáveis.

A etringita normalmente se forma em espaços vazios no ar e na água, fissuras e interfaces agregado-pasta, no caso de concretos. De acordo com TOSUN [116], a morfologia da etringita é diretamente dependente da microestrutura das fases que formam a matriz, existindo dois tipos identificados por análises de MEV das argamassas: etringita tipo bola e tipo maciça. As bolas de etringita, compostas por aglomerados de agulhas finas em grandes poros vazios, podem ter sido formadas por um mecanismo de dissolução-precipitação, em que os componentes críticos são primeiro solubilizados e depois reprecipitados. Segundo TOSUN [116], o tamanho de poros é um fator importante na determinação do mecanismo de formação da etringita, pois as análises de microscopia revelaram que a morfologia da etringita tipo bola aparecia, geralmente, em poros com diâmetros > 100 µm. A etringita tipo maciça é formada por depósitos de agulhas, através de reação topoquímica ou de estado sólido e foram vistas nas microscopias sendo formadas sobre grãos de areia e também em poros vazios de tamanho pequeno (< 100 µm), parecendo se formar em espaços mais estreitos, como interfaces agregado-pasta, misturada entre as fases da matriz ou em pequenos poros. Em análise dos espectros de EDS dessas duas morfologias de etringita, o autor encontrou que o teor de enxofre para a maciça era muito maior em relação ao tipo bola,

atribuindo isso às diferentes idades dessas formações, sendo que a etringita maciça por ser mais antiga captura mais enxofre em sua estrutura.

PAVOINE et al. [122] mostraram o papel principal do teor de sulfato, do teor de álcalis e do efeito combinado de ambos no potencial de expansão relacionadas à DEF, quando a temperatura do concreto foi mantida durante 10 horas entre 75 °C e 85 °C, em idades iniciais. Os autores verificaram que o tratamento térmico do concreto durante 10 h à 85 °C promoveu a DEF, independentemente dos parâmetros do cimento. Porém, se a temperatura atingida pelo concreto fosse limitada a 75 °C, o risco de DEF poderia ser limitado pela redução da quantidade de sulfato, do teor de álcalis e da área específica de Blaine do cimento.

Sabe-se que a razão molar SO_3/Al_2O_3 é um fator de composição importante na previsão da expansão induzida por DEF. Entretanto, outros fatores de composição podem limitar e/ou prevenir a expansão, mesmo se a razão SO_3/Al_2O_3 estiver na faixa expansiva [124]. Tais fatores de composição podem incluir o teor real de SO_3 e Al_2O_3 analisados de forma separada e especialmente o teor de álcalis do cimento [116].

Isso ocorre, pois a depender da composição da matriz cimentícia, podem existir proporções entre SO_3 e Al_2O_3 que resultem num valor péssimo ou até mais de um valor péssimo, abaixo e acima dos quais as expansões podem ser reduzidas. Esses valores de “péssimo” poderão variar de acordo com o tipo de cimento e ciclos de cura utilizados. Se houver muita disponibilidade de SO_3, ao final do tratamento térmico estará presente a etringita; entretanto, se não houver SO_3, como também se não houver Al_2O_3, a etringita não se formará. Em contrapartida, se houver alta disponibilidade de Al_2O_3 na matriz, após o armazenamento, será formado monossulfoaluminato ao invés da etringita [102,116]. De acordo com HORKOSS et al. [3], se o percentual de SO_3 no cimento ultrapassar 3,5%, pode aumentar o risco de desenvolver a DEF, por alterar o equilíbrio químico do sistema no sentido de promover a formação da etringita tardia.

O tipo de sulfato adicionado é um fator importante no mecanismo de formação da etringita tardia. Segundo ESCADEILLAS et al. [117], não foi observada expansão após 800 dias para a argamassa de referência ou para a argamassa com adição de sulfato de cálcio, ao contrário do caso da argamassa com adição de sulfato de sódio. Segundo esses autores, a diferença entre as adições de sulfato de cálcio e sulfato de sódio está no aumento do teor de álcalis da solução de poros, pela presença dos íons de sódio, confirmando que altos níveis de álcalis aumentam o risco de expansão após a cura térmica.

NEVILLE e BROOKS [125] descreveram as equações da reação do sulfato de sódio com a portlandita, conforme equação (12), bem como do sulfato de sódio com o aluminato de cálcio hidratado, gerando etringita, equação (13).

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4.10H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O + 2NaOH\ (aq.) + 8H_2O \quad (12)$$

$$2(3CaO.Al_2O_3.12H_2O)+3(Na_2SO_4.10H_2O) \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O + 2Al(OH)_3 + 6NaOH + 17H_2O \quad (13)$$

BIZZOZERO [32] explicou como ocorre a elevação do pH, a partir de um exemplo da hidratação do cimento de aluminato de cálcio, na presença de Na_2SO_4, levando a uma solução alcalina, conforme equação (14). O autor ainda apresentou as reações de dissolução-precipitação, equações (15) e (16), informando que uma solução alcalina promovendo a dissolução de escória (adição pozolânica) é obtida após essa reação, e que os íons hidroxila (OH^-) estão em solução para equilibrar as cargas com íons de sódio, aumentando o pH.

$$6CA + 3NaSO_4 + 50H \rightarrow C_3A.3C\check{S}.H_{32} + 5AH_3 + 6Na^+ + 6OH^- \quad (14)$$

Dissolução:

$$6CaAl_2O_4 + 3Na_2SO_4 + 50H_2O \leftrightarrows 6Ca^{2+} + 12Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 6Na^+ + 26H_2O \quad (15)$$

Precipitação:

$$6Ca^{2+} + 12Al(OH)_4^- + 3SO_4^{2-} + 6Na^+ + 26H_2O \leftrightarrows Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}.26H_2O + 10Al(OH)_3 + 6Na^+ + 6OH^- \quad (16)$$

A redução do pH que ocorre como consequência da lixiviação dos álcalis, acelera a reação de formação da etringita tardia. FAMY et al. [126] fizeram o monitoramento do conteúdo alcalino de pequenas amostras de argamassa (16x16x160 mm), imersas em água, e mostraram que mais de 90% dos álcalis foram removidos das amostras após 160 dias de imersão. Assim, para reduzir este risco, as amostras podem ser mantidas em ambiente úmido, quase saturado.

Segundo BOUZABATA et al. [118], as expansões por DEF foram amplamente influenciadas pelas condições de armazenamento (imerso em água completamente e

parcialmente ou sob condições seladas). Para o armazenamento em água, o volume de água modificou a cinética, o que confirma o importante efeito da lixiviação de espécies iônicas na cinética de DEF.

A água representa um agente essencial para a reação de formação da etringita, pois uma molécula de etringita contém 32 moléculas de água. A água também promove a mobilidade de outros agentes e é responsável pela lixiviação dos álcalis da solução dos poros, o que induz a diminuição do pH e, portanto, favorece a precipitação da etringita. De fato, a diminuição do pH acelera a liberação de íons sulfato adsorvidos no C–S–H nas idades iniciais. O potencial de expansão devido à DEF está diretamente relacionado à umidade relativa no interior do concreto, que é fortemente influenciada pela umidade relativa do ambiente [107].

SHAMAA et al. [107] confeccionou amostras de concreto utilizando cimento com alto teor de SO_3 e álcalis e aplicou um ciclo de tratamento térmico no estágio inicial da hidratação, a fim de favorecer a ocorrência da DEF. Além disso, após o ciclo térmico, os corpos-de-prova foram armazenados em diferentes condições de umidade relativa (UR). Os corpos de prova imersos em água e armazenados a 100% UR apresentaram uma expansão muito rápida. Para aqueles armazenados a 98% UR, a expansão ocorreu após um longo período (600 dias); enquanto abaixo de 98% UR nenhuma expansão foi observada. Os autores explicam que este efeito é devido à combinação de disponibilidade de água e lixiviação de álcalis da solução de poros do concreto. Embora o ganho de massa contínuo tenha sido observado no armazenamento a longo prazo para alguns concretos, não foi suficiente para fornecer as condições necessárias para desenvolver a expansão relacionada à DEF. Após cerca de 330 dias de exposição às condições de cura (a 91% UR), a exposição subsequente sob a água proporcionou a ocorrência de DEF com a mesma taxa daquelas amostras com uma imersão inicial em água. Observou-se também que as propriedades do concreto são significativamente afetadas pela expansão por DEF, principalmente a permeabilidade, que aumentou significativamente quando a expansão atingiu 0,70%, refletindo o desenvolvimento de uma rede de microfissuras conectadas na pasta de cimento.

Outro fator que influencia o ataque de sulfatos interno ou externo aos materiais cimentícios é a utilização de adições pozolânicas em substituição parcial ao cimento Portland. Diversas pesquisas vêm sendo conduzidas ao longo dos anos no sentido de controlar o desenvolvimento desta manifestação patológica [7,9,10,108,110,113,114,127,128], como será apresentado de forma mais detalhada no tópico 2.3.2.

De acordo com SILVA et al. [129], um caminho para controlar a DEF é através do uso de adições minerais pozolânicas, pois elas têm a capacidade de reagir com os íons Ca^{2+}, consumindo o $Ca(OH)_2$, desfavorecendo a ocorrência da equação (10). Além disso, esse consumo de CH formará compostos de silicato de cálcio hidratados (C-S-H), contribuindo para o aumento do grau de hidratação da matriz.

2.3.2. Influência das adições pozolânicas no ataque de sulfatos externos e internos

A seguir serão apresentados alguns estudos de autores que utilizaram adições pozolânicas em compósitos cimentícios para analisar suas influências no surgimento e/ou controle de manifestações patológicas relacionadas aos ataques de sulfatos externos e/ou internos.

2.3.2.1. Sílica ativa e Nanosílica

ATAHAN e DIKME [127] estudaram a adição de micropartículas de sílica, cinzas volantes e escória de alto-forno, além de nanopartículas de sílica em argamassas frente a ataques de sulfato internos (ASI). Eles concluíram que, mesmo para taxas de adição muito baixas, tais como 4-6%, a eficácia da nanosílica para limitar as expansões causadas foi considerada altamente significativa, atribuindo esse resultado à elevada área superficial (> 80.000 m²/kg) e à alta pureza (>99% SiO_2). Segundo os autores, quando se considera a relação entre o teor de substituição e a capacidade de limitar as expansões, a nanosílica demonstrou ter a maior eficácia dentre os tipos de minerais estudados, pois apenas o teor de 4% de NS limitou as expansões quase na mesma ordem de 40-60% de teores de substituição da escória granulada de alto-forno.

Testes de laboratórios têm demonstrado eficiência na utilização de materiais cimentícios suplementares (MCS) ricos em sílica, tais como sílica ativa, cinzas volantes, escória de alto-forno etc, com o melhoramento na resistência aos ataques por íons sulfatos quando comparados com a utilização do cimento Portland puro. Os benefícios dos MCS ricos em SiO_2 pode ser explicado por três fatores: densificação e refinamento da microestrutura, que resulta numa menor permeabilidade do material; uma diluição efetiva da quantidade de Al_2O_3 no sistema, reduzindo o potencial para a formação da etringita secundária; e o aumento no consumo da portlandita pela reação pozolânica do MCS, diminuindo a quantidade de íons cálcio disponível para a formação da gipsita e etringita [130].

DURAN *et al.* [131] estudaram a influência da adição de altos teores de nanosílica – NS (6, 10 e 20%) na durabilidade de argamassas, medida pela resistência ao ataque de

sulfato externo por ciclo de imersão e secagem em solução aquosa de $MgSO_4$ (1500 g/L), até a destruição total das amostras. Os autores concluíram que a presença de NS favoreceu a resistência das argamassas contra o ataque por sulfato, de modo que quanto maior a quantidade de NS, maior o número de ciclos que a amostra tolerou, devido à redução da porosidade com refinamento de poros da microestrutura. Dessa forma, as amostras com adição de 20% de NS tiveram um aumento de 43% na resistência aos ciclos de sulfato em relação às amostras de referência, enquanto as adições de 10% e 6% de NS obtiveram um aumento na resistência aos sulfatos de 28% e 14%, respectivamente.

TOBÓN et al. [132] estudaram a durabilidade de argamassas contendo nanosílica (NS), a partir da resistência a sulfatos externos, utilizando os seguintes teores 0, 1, 3, 5 e 10% NS, medindo as expansões por até 154 semanas. Segundo os autores, a expansão devido ao ataque por sulfatos diminuiu com o aumento do percentual de nanosílica. Na 154ª semana para um teor de 1% NS houve redução de 49% da expansão; para 3% de NS a redução foi de 63%; para 5% NS a redução obtida foi de 83%. Os autores concluíram que com apenas 5% de NS em substituição ao cimento, a expansão de argamassas por ataque de $MgSO_4$ pode ser controlada.

ATAHAN e ARSLAN [5] estudaram a influência de adições nano e micro na durabilidade de argamassas expostas ao ataque de sulfato externo. A resistência das amostras contra o sulfato foi significantemente melhorada pelo uso de adições minerais nano ou micro. Em 36 meses, a expansão média das amostras com 2% de nanosílica (NS) foi de 0.22%. Porém, quando o teor de adição aumentou para 4%, as amostras sofreram uma expansão de somente 0.05%, para o mesmo tempo. Segundo os autores, essa redução foi muito significante, devido ao seu alto teor de sílica e área de superfície específica elevada e concluíram que, mesmo em teores muito baixos, a eficácia da nanosílica para limitar a expansão foi altamente significativa, atribuindo esse resultado às características químicas e físicas predominantes deste material.

AREL e THOMAS [7] estudaram os efeitos de adições minerais micro (cinzas volantes, metacaulim e microsílica) e nanométricas (nanosílica - NS) na durabilidade e propriedades mecânicas de argamassas expostas à ataques de sulfatos externos - ASE e internos – ASI, por 23 semanas. A adição mais eficaz contra o ASE foi a nanosílica, com um teor de adição de 8%, obtendo um ganho na resistência à compressão em relação às amostras com as adições minerais micrométricas. Os autores relacionaram isso ao efeito de nucleação da NS, além da atividade pozolânica, que favoreceu a produção de mais hidratos e ao fortalecimento da zona de interface pasta/agregado. Em

relação ao ASI, as amostras com adição de nanosílica foram as que apresentaram os menores valores de expansão, em relação às amostras de referência.

A maioria dos estudos referentes ao ataque de sulfatos é do tipo externo e o papel da nanosílica está em promover uma densificação microestrutural, com refinamento de poros da matriz [131,133]. Dessa forma, essa adição pozolânica atua, principalmente, provocando uma redução na permeabilidade da microestrutura, que irá impactar as propriedades de durabilidade, como redução na absorção de água e da penetração de íons deletérios como sulfatos e cloretos.

2.3.2.2. Metacaulim e Cinzas volantes

No tocante aos aspectos de durabilidade frente aos ataques de íons sulfato, a utilização de nanopartículas do metacaulim para controle da expansão ainda é incipiente. Porém, a adição dessas partículas no tamanho micrométrico, já é estudada, apresentando resultados promissores.

RAMLOCHAN et al. [113] mostraram que o uso de sílica ativa em substituição ao cimento em até 8% não controlou a expansão a longo prazo relacionada à DEF. Porém, o início da expansão foi atrasado devido à baixa permeabilidade das argamassas com adição de sílica ativa. Em contrapartida, os autores encontraram que o uso de 8% de metacaulim pode ser usado para prevenir a expansão a longo prazo relacionada à DEF. Isso foi atribuído ao alto teor de Al_2O_3 no metacaulim e ao efeito da redução da lixiviação do hidróxido alcalino do fluido dos poros. As observações microestruturais mostraram um C-S-H menos fibroso e matriz menos porosa.

RAMLOCHAN et al. [114]; DAI et al. [134] e WEI et al. [135] explicaram que um aumento na taxa de Al_2O_3 induz uma maior precipitação de monossulfato, causando uma diminuição na concentração de sulfato na solução de poro, que leva a uma menor capacidade de adsorção de sulfato pelos géis C-S-H e uma redução global do potencial de expansão do DEF.

De acordo com AREL e THOMAS [7], a utilização de metacaulim em substituição parcial ao cimento tem demonstrado ser efetiva no melhoramento da resistência à ataques de sulfatos. Segundo os autores, o aumento no teor de adição promove também um aumento na resistência à sulfatos, sendo que os teores de 10 e 15% de adição têm demonstrado ótimos resultados de durabilidade.

DUAN *et al.* [6] utilizaram metacaulim (MK) em teores variando de 5 a 20% em substituição parcial à cinzas volantes em pastas geopoliméricas e avaliaram a durabilidade frente a ataques de íons sulfato. A inserção de MK nos teores de 5 a 20%

promoveu um ganho de resistência mecânica, sendo os melhores resultados alcançados para substituições superiores à 15%, devido a formação de uma microestrutura otimizada, com melhor distribuição de poros. Os autores atribuem esses resultados ao menor tamanho das partículas de MK, que promovem refinamento de poros da matriz e redução na porosidade, acarretando numa densificação microestrutural.

Em estudo de durabilidade realizado por MIKHAILENKO *et al.* [8], os autores notaram que a quantidade de portlandita na pasta de cimento foi inversamente proporcional ao percentual de substituição de metacaulim (MK). Eles atribuíram isso à dois fatores: ao menor teor de cimento na pasta; e ao resultado da atividade pozolânica, quando compostos sílicoaluminosos do MK reagem com a portlandita, formando mais C-S-H. Desta análise, os autores concluíram que substituir parcialmente o cimento por MK pode reduzir os efeitos do ataque de sulfato e da reação álcali-sílica; pois, segundo eles, os mecanismos dessas manifestações patológicas são sustentados pela presença da portlandita, apesar de não terem feito testes de ataques de sulfato e nem de reação álcali-agregado (RAA). Os autores também notaram que a estrutura de poros da pasta com MK, apesar de ter um volume total maior, apresentava-se mais fina e, portanto, absorveria os fluidos em menor velocidade, e que isso promove maior resistência aos mecanismos de deterioração da pasta.

DIADAMONY et al. [68] verificaram que o teor de água quimicamente combinada aumentou com a elevação do teor de metacaulim (MK) em até 10%, principalmente devido ao aumento da consistência das pastas e à área de superfície específica muito elevada do MK. Segundo os autores, o MK reage com o CH, formando produtos de hidratação adicionais, como silicoaluminatos de cálcio hidratado (C-A-S-H), aluminatos de cálcio hidratado (C-A-H) e silicatos de cálcio hidratados (C-S-H), contribuindo para o melhoramento e densificação microestrutural.

AMINE et al. [108] estudaram a influência de três adições sobre a DEF: pozolana natural, metacaulim e cinzas volantes. Esses autores verificaram que a substituição parcial do cimento por 15% de pozolana natural não foi suficiente para inibir a DEF. De igual modo, o teor de 15% de metacaulim também não foi suficiente, porém apresentou melhores resultados do que a pozolana natural no controle da DEF, devido ao seu alto teor de Al_2O_3 e ao pequeno teor de Na_2O equivalente, reduzindo SO_3/Al_2O_3. Em contrapartida, o teor de substituição de 15% de cinzas volantes controlou a expansão a longo prazo (mais de 650 dias). Os autores concluíram que a natureza da adição mineral é um fator muito importante na determinação da ocorrência da DEF, adições com mais SO_3 e elevado teor de álcalis aumentam o risco de expansão.

NGUYEN et al. [9] estudaram a influência da adição de metacaulim (MK) na formação da etringita tardia de argamassas curadas termicamente. Os autores observaram que o desenvolvimento da expansão por DEF está claramente correlacionado com a resistência à compressão, módulo de elasticidade dinâmico e microestrutura. O uso de quantidade suficiente de metacaulim permite controlar a expansão da DEF, sendo que o teor de 10% MK não foi suficiente para eliminar a expansão das argamassas a longo prazo, porém atrasou significativamente o início da expansão. Segundo os autores, um nível de substituição mais alto de MK, igual a 20%, pode eliminar a expansão a longo prazo devido à DEF e melhorar as propriedades mecânicas. Eles consideraram que o efeito positivo observado pelo uso de MK é uma combinação do consumo de portlandita pelas reações pozolânicas, o alto teor de Al_2O_3 e o efeito de diluição.

GOPALAKRISHNAN e JEYALAKSHMI [14] estudaram a durabilidade de argamassas de cimento Portland usando adições micrométricas pozolânicas: cinzas volantes, metacaulim e escória de cobre com adição de nanopartículas de sílica, titânia e alumina, em compostos binários e ternários. Avaliação da durabilidade foi feita através das medidas de resistência elétrica, permeabilidade aos cloretos, alterações de massa antes e após os tratamentos agressivos (5% NaCl, 5% Na_2SO_4 e 5% NaCl + 5% Na_2SO_4). Segundo os autores, todos os compósitos contendo nanoadições aumentaram a durabilidade, resistência à corrosão e melhoraram a microestrutura. As alterações morfológicas estudadas por MEV auxiliaram na melhoria da estrutura dos poros. O período de deterioração prolongado nos compósitos com nanoadições, especialmente nas amostras incorporadas com 50% de metacaulim, com combinação de todos os nanomateriais a 5% cada, apresentou melhores resistências à penetração de cloretos e sulfatos.

LEKLOU et al. [128] utilizaram cinzas volantes nos teores de 10, 20 e 30%, em substituição parcial ao cimento Portland e verificaram que os teores de 20 e 30% podem mitigar ou até eliminar a expansão devido à DEF. De acordo com os autores, este efeito positivo é uma combinação de vários fatores: o conteúdo de Al_2O_3 das cinzas volantes é maior do que o do cimento, reduzindo a relação SO_3/Al_2O_3 dentro na matriz cimentícia, o que resulta num menor potencial de expansão por DEF; a característica pozolânica, onde a sílica amorfa das cinzas volantes vai reagir com o hidróxido de cálcio produzido pela hidratação do cimento, que reduz a quantidade de $Ca(OH)_2$ na matriz.

Resultados obtidos por DENG et al. [10], utilizando adições de cinzas volantes frente ao ataque externo de sulfato de sódio, demonstraram elevada atividade pozolânica da adição mineral, com redução da quantidade de portlandita da matriz e, mesmo assim, a quantidade de etringita aumentava com o aumento da concentração de sulfato de sódio.

Esses resultados contrariam os estudos de MIKHAILENKO et al. [8] e LEKLOU et al. [128], em que afirmam que usar adições pozolânicas melhora o ataque de sulfatos, devido ao consumo da portlandita. Entretanto, a formação de etringita na presença de portlandita é apenas um caminho reacional. Num sistema tão complexo como a matriz cimentícia, são as razões entre os principais íons: cálcio, silicatos e aluminatos que irão determinar os caminhos preferenciais de reação.

Nos últimos anos, alguns materiais cimentícios suplementares (MCS) ricos em alumina como cinzas volantes, escória granulada de alto forno e metacaulim, têm sido amplamente usados em compósitos cimentícios [6,8–10,32,37,39,67,68]. O uso de tais adições está relacionado aos efeitos benéficos nas propriedades mecânicas e de durabilidade dos compósitos, principalmente relacionado à resistência ao ataque de íons sulfato. Por exemplo, algumas pesquisas indicam que as adições pozolânicas (1) reduzem o teor de hidróxido de cálcio, o que reduz a formação de etringita [6,8,9,32]; (2) aumentam a razão Si/Ca do C-S-H, pois o C-S-H com baixa razão Ca/Si tem bom desempenho contra o ataque de sulfato [67,68]; (3) melhora a compactação do concreto [6,8], o que impede o ingresso de íons sulfato na solução externa; (4) dilui o conteúdo de C_3A [36,128].

No entanto, alguns outros estudos mostraram que os MCS contendo Al_2O_3 ativa foram desfavoráveis à resistência do concreto ao ataque do sulfato [10,11,61–65] pois o Al^{3+} introduzido na matriz cimentícia participa da formação da etringita expansiva, levando à degradação do compósito.

TALERO [62] e RAHHAL e TALERO [11] afirmaram que devido a atividade pozolânica muito específica do metacaulim na presença do gesso, a etringita formada a partir do Al_2O_3 presente na pozolana é a principal causa direta e indireta do Efeito Sinérgico Expansivo, ESE, gerado em conjunto com a etringita formada a partir do C_3A do cimento Portland; OGAWA et al. [64] considerou que o alumínio presente na composição das escórias granuladas de alto-forno era uma fonte para a formação de etringita expansiva, e que a expansão causada pelo ataque de sulfato dependia tanto do conteúdo de C_3A no cimento quanto do alumínio presente na escória. ZANGUN LIU et al. [63] compararam o desempenho do ataque de sulfato na pasta de cimento pura e na pasta com adição de cinzas volantes (CV), verificando que a pasta cimentícia com CV apresentou menor resistência ao ataque químico do sulfato. CHENG YU et al. [65] estudaram a degradação de argamassas com adição de escória, imersas em solução de sulfato de sódio e observaram que os grãos de escória que não reagiram, poderiam reagir com íons sulfato, para formar AFm e etringita.

DENG et al. [10] estudaram a influência da adição de cinzas volantes nos produtos de hidratação de pastas cimentícias, sujeitas à imersão em solução de Na_2SO_4, em diferentes concentrações (0,3% a 1,0%) – ataque de sulfato externo. Os autores verificaram que a concentração de sulfato tem grandes impactos no compósito cimentício, influenciando significativamente os produtos de hidratação da matriz, sobretudo os aluminatos hidratados. Com o aumento da concentração de sulfato de sódio, o conteúdo de C-A-S-H e AFm diminui gradativamente, e o Al^{3+} está principalmente envolvido na formação de etringita. Para amostras com 30% de cinzas volantes (CV), curadas sob imersão em água deionizada (sem presença de sulfatos), as principais fases de aluminato hidratado são AFm, etringita, C_4AH_{13}, C-A-S-H. Entretanto, quando essas amostras são imersas em solução de sulfato de sódio a 0,3%, o C_4AH_{13} é instável. À medida que a razão S/Al aumenta, o conteúdo de etringita aumenta, enquanto o AFm diminui. Quando essas amostras são imersas em solução de sulfato a 1,0%, o conteúdo de etringita é mais do que o dobro do encontrado nas amostras imersas em água deionizada, e menos AFm é formado. Este fenômeno implica na formação de etringita secundária no processo de ataque do sulfato.

Além disso, segundo DENG et al. [10], o sulfato desempenha um papel importante no comprimento médio da cadeia de silicato (MCL) em pastas com adição de CV. Sabe-se que o sulfato promove a reação pozolânica das cinzas volantes, logo quando as amostras são imersas em solução de sulfato, a reação de CV é promovida e mais Ca^{2+} é consumido. Assim, a razão Ca/Si na solução diminui, levando a um aumento do MCL de C-A-S-H. Esses autores também observaram que a razão Al(IV)/Si de C-A-S-H depende fortemente da concentração de sulfato, sendo que inicialmente ela aumenta e subsequentemente diminui, com o aumento da concentração de sulfato. Isso ocorre pois quando a concentração de Na_2SO_4 é 0,3%, o alto grau de reação das cinzas volantes aumenta a liberação de Al^{3+}, elevando seu teor na solução, que favorece o Al^{3+} a se incorporar ao C-S-H. Por outro lado, quando a concentração de Na_2SO_4 é 1,0%, mais íons sulfato se combinam com o Ca^{2+} e Al^{3+} para formar etringita e AFm, levando a uma diminuição da concentração de Al^{3+} na solução. Em consequência, menos Al^{3+} entra na estrutura da C-S-H. Além disso, quando a concentração de sulfato é alta, ele impede o Al^{3+} de entrar na estrutura de C-S-H.

Nas imagens de MEV, DENG et al. [10] observaram a presença de mais fase etringita nas amostras com a adição de sulfato, verificando uma densa camada de hidratos, incluindo C-A-S-H e etringita na superfície das cinzas volantes. Os autores notaram maior grau de hidratação das cinzas volantes nas amostras imersas em solução de Na_2SO_4, em relação às amostras sob cura em água deionizada, indicando que o sulfato

de sódio promoveu a reação pozolânica das cinzas volantes ao aumentar o pH da solução, conforme reação expressa pela equação (17), sugerida por SHI e DAY [136]. Porém, o grau da reação pozolânica não aumentou com a elevação do teor de sulfato, pois quando a concentração de sulfato é alta, uma densa camada de hidratos é formada na superfície do grão das cinzas volantes, impedindo a hidratação posterior [10].

$$Na_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2H_2O \rightarrow CaSO_4.2H_2O \downarrow + 2NaOH \qquad (17)$$

Quando Na_2SO_4 é adicionado, ocorre a reação entre $Ca(OH)_2$ e Na_2SO_4, conforme equação (17). A reação aumenta o pH da solução, acelerando tanto a dissolução das pozolanas, como a reação pozolânica entre o $Ca(OH)_2$ e a pozolana. As análises cinéticas indicaram que a aceleração ocorre principalmente quando a reação é controlada pela dissolução da pozolana natural. Ao mesmo tempo, a adição de Na_2SO_4 aumenta a concentração de SO_4^{2-} e resulta na formação de mais etringita, em relação às pastas de referência. Entretanto, para temperaturas acima de 35 °C, há a formação de monossulfato [136].

As cinzas volantes são compostas, principalmente, por SiO_2 e Al_2O_3. O Al^{3+} reativo em CV é uma fonte de C-A-S-H (favorecendo a incorporação de Al na estrutura do C-S-H), AFm e etringita. Segundo DENG et al. [10], com relação à formação das fases etringita e AFm, permanece controverso se a adição de cinzas volantes formará mais etringita. Ou seja, a adição de CV diminui a quantidade de portlandita (devido à reação pozolânica das cinzas volantes e à diminuição da quantidade de cimento na mistura), que limita a formação de etringita; entretanto, a presença de CV introduz Al_2O_3 ativo, que é uma fonte de etringita. Os autores verificaram nos resultados de DRX (Difratometria de Raio-X) e RMN (Ressonância Magnética Nuclear) que em solução de sulfato de sódio a 1%, com o aumento do teor de CV, o teor de portlandita diminui, enquanto o teor de etringita ainda aumenta. Além disso, os autores verificaram que quanto mais CV é adicionada, mais Na_2SO_4 é consumido, sugerindo que o Al liberado de CV pode reagir com os sulfatos e inibir o aumento da concentração de sulfato na solução. No entanto, a maior parte dos íons sulfato consumida está envolvida na formação de etringita.

Isso fornece implicações para dosar e melhorar a resistência do concreto com CV ao ataque de sulfatos. Cinzas volantes, com baixo teor de Al, podem ser consideradas para a utilização em concretos. Por outro lado, C-A-S-H e hidrotalcita (Mg-Al) apresentam bom desempenho de resistência ao ataque de sulfato; portanto, adicionar pequenos *nuclei* de C-S-H ou compostos de magnésio para fixar o Al de CV pode ser uma alternativa. Entretanto, são necessários mais estudos sobre esses sistemas [10].

A influência de adições pozolânicas contendo alumina na composição química frente ao ataque de íons sulfato é controversa na atualidade [10]. Verifica-se, que a depender da concentração de sulfatos na solução, bem como do teor de alumina da pozolana, eles podem se combinar preferencialmente para formar etringita, apesar da atividade pozolânica observada. Segundo PALOU et al. [61], o metacaulim é mais solúvel que o C_3A, portanto os aluminatos oriundos da hidrólise do MK reagirão para formar etringita mais rapidamente do que o próprio C_3A. Essa reação consome gesso juntamente com hidróxido de cálcio, que é resultante da hidrólise de C_3S e C_2S. Assim, mesmo consumindo portlandita, característica de uma pozolana, os íons aluminato oriundos da hidrólise do metacaulim podem contribuir para a formação da etringita, a depender da concentração de sulfato da solução. RAHHAL e TALERO [11] verificaram que a alumina ativa presente na composição do metacaulim contribuiu para a formação de etringita na matriz, sendo a principal causa direta e indireta do Efeito Sinérgico Expansivo (ESE). Porém, sabe-se que alguns outros fatores (composição química dos MCSs, área de superfície específica, condições de cura, métodos experimentais, o tipo de sulfato contaminante etc.) podem causar diferenças no efeito dessas adições pozolânicas ricas em Al na resistência contra o ataque de sulfato, e mais estudos são necessários para compreender a contribuição dessa alumina ao sistema.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

3.1.1. Cimento

Foi utilizado o cimento Portland comum (tipo I) da marca POTY, fornecido pelo grupo Votorantim Cimentos (Cimento Sergipe S.A.).

O CP I é considerado o cimento mais puro, por ter somente a adição do gesso (sulfato de cálcio hidratado) a fim de reduzir o tempo de pega, sendo produzido conforme a NBR 5732 – Cimento Portland comum.

A composição química do CP I (Tabela 1) foi determinada através da técnica de Fluorescência de raios-X (FRX), utilizando o equipamento *Bruker S8 Tiger* com *software Spectra Plus*.

Tabela 1 – Composição química do cimento Portland comum – CP I.

Óxidos	CaO	SiO_2	SO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	Na_2O	P_2O_5	Outros
Conc. em massa (%)	66,21	17,90	3,93	3,72	3,55	2,86	0,93	0,25	0,22	0,14	0,28

As principais fases cristalinas do CP I foram detectadas por difração de raios-X (DRX), conforme difratograma apresentado na Figura 3.1.

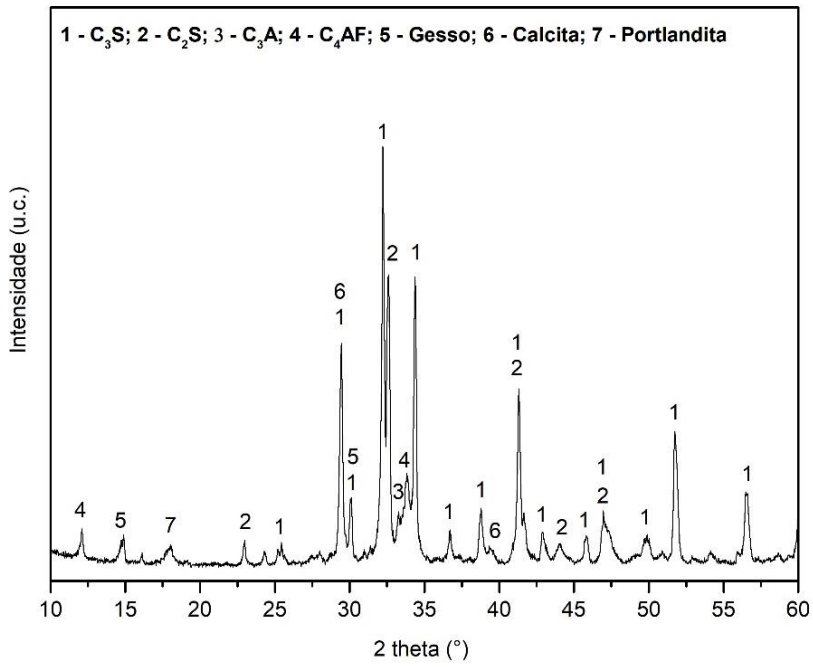


Figura 3.1 – Difratograma do cimento Portland comum (CP I).

3.1.2. Nano-caulim e Nano-metacaulim

O nano-caulim (NK) foi doado pela empresa CADAM – Caulim da Amazônia e foi produzido a partir do caulim comercial da referida empresa, especificamente para essa pesquisa. Foi nomeado “nano-caulim”, pois passou por um processo de separação / recentrifugação, que consistiu na separação física da porção grossa (areia) e fina (caulim), através de peneiras e centrífugas, obtendo o produto com tamanho médio de partículas de 0,22 µm (D50) – dados do fabricante. O nano-metacaulim (NMK) foi obtido a partir da calcinação do nano-caulim.

As composições químicas do NK e NMK foram determinadas por FRX e estão apresentadas na Tabela 2. As pastilhas analisadas foram obtidas com os materiais previamente secos e misturados com ácido bórico, sob homogeneização.

Tabela 2 – Composição química do nano-caulim e nano-metacaulim.

Material	**Concentração em massa (%)**						
	Na_2O	**Al_2O_3**	**SiO_2**	**P_2O_5**	**SO_3**	**TiO_2**	**Fe_2O_3**
Nano-caulim	0,20	45,24	50,45	0,08	0,11	1,21	2,71
Nano-metacaulim	0,49	50,44	46,46	0,06	0,11	0,78	1,67

Nota-se que o NK e NMK utilizados possuem como principais óxidos, em porcentagem de massa: SiO_2 e Al_2O_3 > 95%; sendo o restante Fe_2O_3 e impurezas como; TiO_2; Na_2O; SO_3 e P_2O_5.

A Figura 3.2 apresenta o perfil térmico do NK.

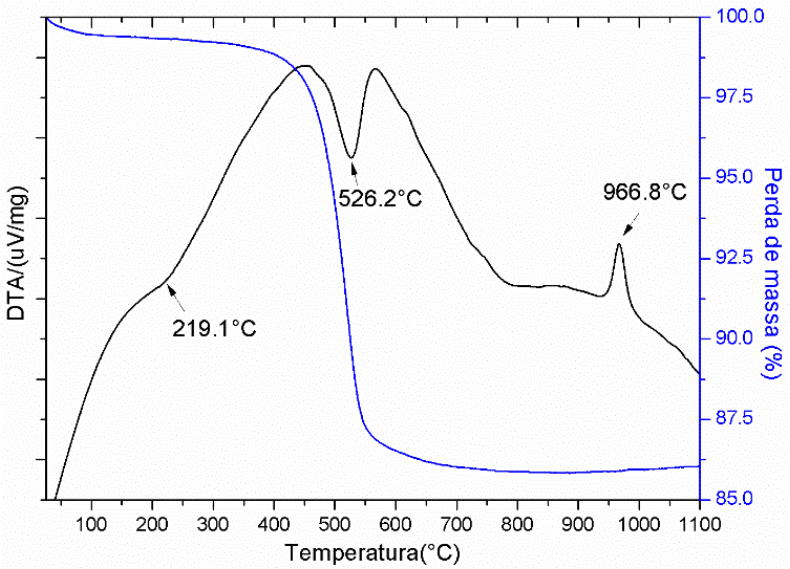


Figura 3.2 – Curvas de TGA-DTA do nano-caulim.

A análise térmica mostrou perfil típico, já bem descrito na literatura [58,137,138], com perda de massa entre 400 e 650 °C, atribuída à desidroxilação da caulinita, e recombinação entre os grupos sílica e alumina para a formação da metacaulinita. Em aproximadamente 970 °C, ocorre a recristalização da metacaulinita para a formação da estrutura do espinélio.

Para a confecção do nano-metacaulim utilizado nesta pesquisa, o nano-caulim passou por um processo de ativação térmica à 750 °C por 2 horas, sob taxa de aquecimento de 8 °C/min, a fim de promover a amorfização completa da fase caulinita, convertendo-a em metacaulinita. Dessa forma, após o processo de calcinação, tem-se a conversão do NK em NMK, material amorfo com propriedades pozolânicas intensificadas.

Os difratogramas do NK e NMK estão apresentados na Figura 3.3, sendo que as principais fases cristalinas presentes são a caulinita ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), com presença em menor parte de quartzo (SiO_2) e hematita (Fe_2O_3).

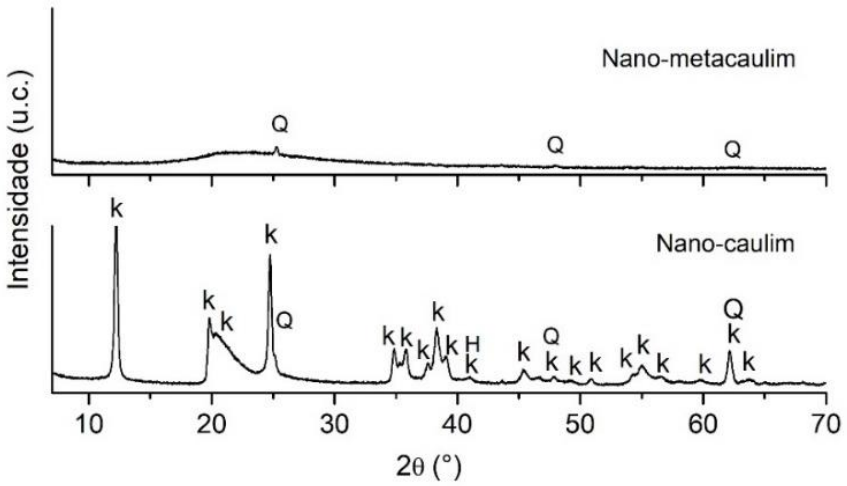


Figura 3.3 – Difratogramas de Raio-X do nano-caulim e nano-metacaulim (k – caulinita; Q – quartzo; H – hematita).

A Figura 3.4 apresenta o resultado da espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) do NK e NMK.

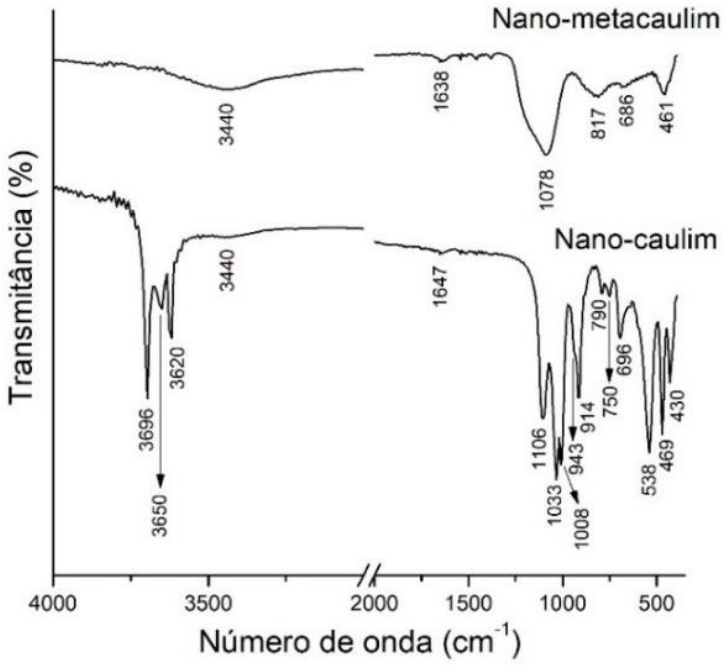


Figura 3.4 – Espectros FTIR do nano-caulim e nano-metacaulim.

O espectro do nano-caulim apresenta as vibrações típicas, já bem discutidas na literatura, conforme Tabela 3.

Tabela 3 – Atribuição das bandas de absorção do espectro FTIR do nano-caulim.

Atribuição das bandas vibracionais	**Nano-caulim (cm^{-1})**	**Referências**
Estiramento OH de grupos hidroxila da superfície externa (OuOH)	3696 e 3650	VACULÍKOVÁ et al. [139]; MORETTI et al. [140]; ILIĆ et al. [138]
Estiramento de grupo hidroxila interno (InOH)	3620	VACULÍKOVÁ et al. [139]; MORETTI et al. [140]; ILIĆ et al. [138]
Estiramento OH e deformação angular HOH da água adsorvida	3440 e 1647	ILIĆ et al. [138]
Vibração de ligação do Si ao oxigênio apical no mesmo plano do OH	1106	LIEW et al. [141]; ILIĆ et al. [138]
Vibração de ligação do Si ao oxigênio no plano	1033 e 1008	CHENG et al. [142]; MANOHARAN et al. [143]; ILIĆ et al. [138]
Vibração de flexão Al–OH: deformação OH dos grupos hidroxila internos (914) e dos grupos hidroxila da superfície interna (943).	914 e 943	DA PAZ et al. [144]; ILIĆ et al. [138]
Presença de quartzo: Si com oxigênio basal (790) e Si	790, 750 e 696	ILIĆ et al. [138]

com oxigênio apical (750 e 696)		
Vibração de flexão Si-O-Al^{VI}	538	VOLZONE e ORTIGA [145]
Deformação de flexão Si-O-Si	469	VOLZONE e ORTIGA [145]
Vibrações de flexão Si-O	430	ILIĆ et al. [138]

Comparando-se os espectros do NK e NMK (Figura 3.4), observou-se a ausência das bandas típicas da caulinita em 3696, 3650, 3620 e 914 cm^{-1}, indicando sua completa desidroxilação. Além disso, o grau de cristalinidade da caulinita pode ser verificado pela presença das bandas na região de estiramento e deformação dos grupamentos OH [138,139]. Portanto, a ausência das bandas confirmou a amorfização da fase caulinita.

A banda larga que apareceu em 3440 cm^{-1} e a banda em 1638 cm^{-1} são atribuídas a deformação angular de água adsorvida.

Houve ausência das bandas características do quartzo, surgindo nova banda em 1078 cm^{-1}, atribuída a sílica amorfa [138,146].

Em 817 cm^{-1} surgiu uma banda larga das vibrações de ligações Al(IV)-O. Houve ausência da banda em 538 cm^{-1}, indicando a mudança do número de coordenação do Al de seis na caulinita para quatro e cinco na metacaulinita, já observado na literatura por ILIĆ et al. [138]. A banda em 461 cm^{-1} é atribuída à vibração de flexão do Si-O [147].

Verifica-se, tanto pelos resultados de DRX quanto de FTIR, que houve amorfização completa da fase caulinita. Isso é importante, pois o material calcinado apresenta uma reatividade intensificada. Alguns autores utilizaram procedimentos de calcinação semelhantes ao desta pesquisa, com a temperatura de 750 °C por 2 horas [82,83,94] e 750 °C por 3 horas [56,148].

A Figura 3.5 apresenta imagens referentes às morfologias das partículas do nano-caulim e nano-metacaulim, obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

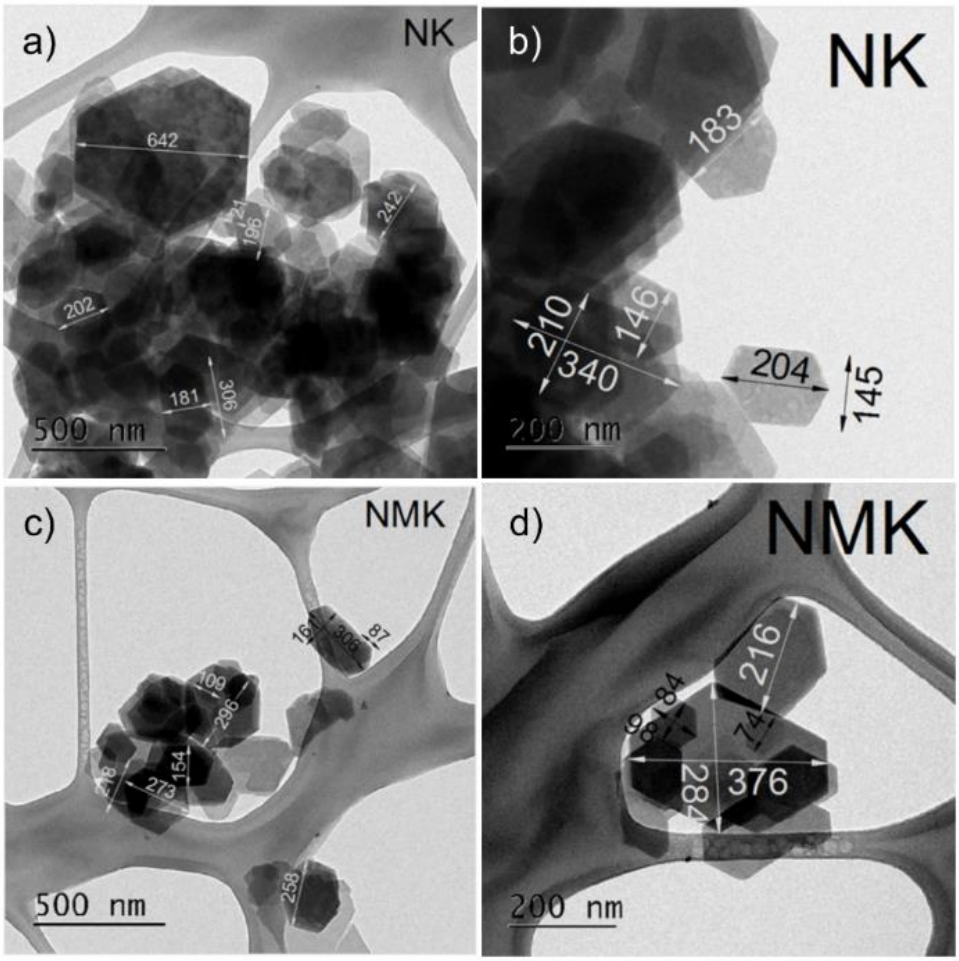


Figura 3.5 – Imagens da morfologia do nano-caulim (a e b) e nano-metacaulim (c e d).

Verifica-se que tanto o NK como NMK possuem partículas em formato de placas pseudo-hexagonais de diferentes tamanhos, com dimensões de comprimento e largura muito superiores em relação à espessura. Essa característica confere às partículas um comportamento anisotrópico, provocando diferentes comportamentos a depender do arranjo de configuração entre elas (ligações face-face; borda-face e/ou borda-borda). Nota-se que o aranjo das partículas não tem uma forma preferencial, sendo de redes tridimensionais (*card house)*.

As partículas de NMK apresentaram dimensões de largura e comprimento na faixa entre 70 – 500 nm, com predominância de plaquetas entre 200-300 nm, muito maiores que sua espessura, que é inferior a 50 nm. Esses resultados de tamanho e morfologia foram compatíveis com dados da literatura para nano-metacaulins. EL-GAMAL *et al.* [150] verificaram a presença de NMK com morfologia pseudo-hexagonal, numa faixa de tamanho de 50-950 nm, com a maioria das partículas com tamanhos entre 50 e 200 nm; FAN *et al.* [96] usaram nano-caulinita com um diâmetro médio da placa no intervalo de

300-500 nm e uma espessura média entre 20 e 50 nm. XIAOYU *et al.* [151] usaram NMK com um comprimento médio de plaqueta de 370 nm e espessura de 85 nm; enquanto SHOUKRY et al. [82] observaram que a partícula de nano-metacaulim se caracterizava por uma relação elevada entre as medidas de comprimento e espessura, sendo esta de apenas 1 a 20 nm, embora suas dimensões de comprimento e largura possam ser medidas em centenas de nanômetros, com a maioria das plaquetas na faixa de 200-500 nm.

3.1.3. Nanosílica amorfa

A nanosílica foi fornecida pela Sigma Aldrich (S5380), sob forma de pó, com tamanho médio de partícula de 11 nm e área de superfície específica de 255 ± 15 m²/g (dados fornecidos pelo fabricante).

Antes da caracterização da nanosílica, esta foi submetida a tratamento térmico à 950 °C por 3 horas, com taxa de aquecimento de 2,5 °C/min para eliminação de água e CO_2 adsorvido em sua superfície.

Trata-se de um material de elevada pureza, composto quimicamente por 99,89% de SiO_2, sendo o restante por impurezas (0,06% de SO_3; 0,03% de CaO e 0,02% de Fe_2O_3), análise feita por FRX.

O difratograma da nanosílica está apresentado na Figura 3.6.

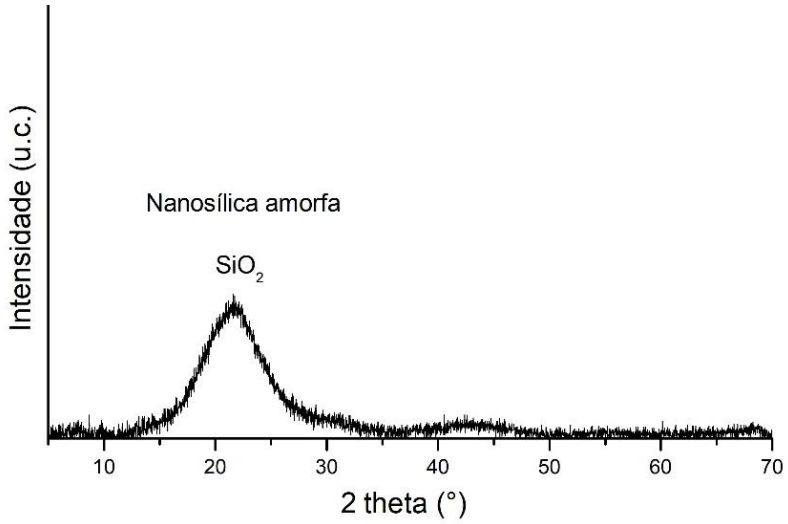


Figura 3.6 – Difratograma de raios-X da nanosílica.

3.1.4. Sulfato de sódio

Foi utilizado sulfato de sódio anidro P.A. da marca NEON, num teor de 3,5% em relação à massa total de cimento. Essa adição de sulfato é necessária para acelerar o

aparecimento do fenômeno da etringita tardia [110,118], que normalmente pode demorar meses ou até anos para surgir. O sulfato de sódio foi escolhido por ser conhecido como um sal que facilita a formação da etringita [10,65,117,152], e dessa forma obter uma melhor inferência sobre a ação das adições pozolânicas na inibição da formação da etringita tardia por ataque interno e sob efeito térmico.

A Figura 3.7 apresenta o Difratograma de Raio-X (DRX) do sulfato de sódio utilizado, sendo compatível com o padrão de difração do mineral Tenardita (sulfato de sódio anidro).

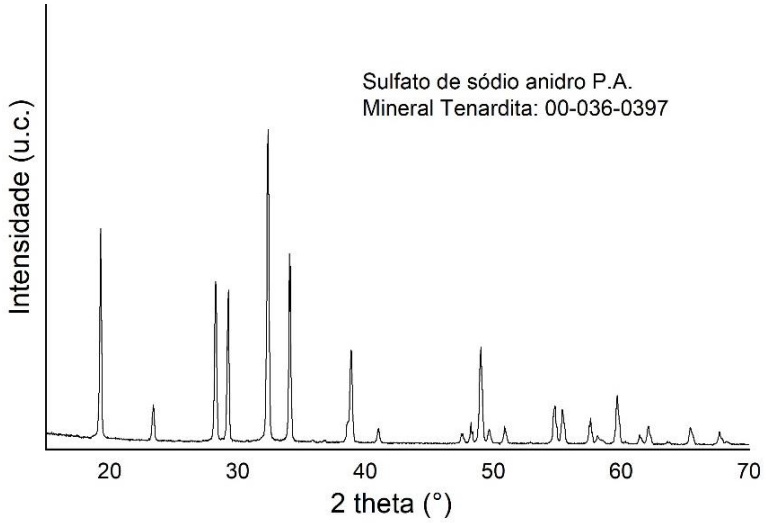


Figura 3.7 – Difratograma de Raio-X do sulfato de sódio PA.

3.1.5. Dispersante

Para confecção das suspensões de nano-metacaulim e nanosílica, bem como deles em conjunto, foi utilizado um dispersante químico tipo policarboxilato - marca ERCA – Fluxer PC® 3750, com teor de sólidos de 30%.

3.2. Preparação das pastas de cimento

Todas as pastas de cimento foram preparadas com cimento Portland comum (CP I), água deionizada e fator água/aglomerante de 0,5.

A adição de policarboxilato ocorreu em relação à massa total de suspensão (massa total de água mais massa total da pozolana).

As adições pozolânicas foram realizadas em substituição parcial ao cimento, sendo o teor calculado em relação à massa total de CP I.

A incorporação de sulfato de sódio foi feita em adição ao cimento, sendo o teor calculado em relação à massa total de CP I.

A seguir, tem-se a nomenclatura utilizada para as pastas de cimento e suas respectivas siglas.

- Pasta de referência (PR): cimento, adição de 3,5% de sulfato de sódio e água deionizada;
- Pasta de cimento com 10% de nano-metacaulim (PNMK): cimento, adição de 3,5% de sulfato de sódio, adição de 10% de nano-metacaulim, água deionizada e adição de 0,15% policarboxilato;
- Pasta de cimento com 2% de nanosílica (PNS): cimento, adição de 3,5% de sulfato de sódio, adição de 2% de nanosílica, água deionizada e adição de 0,15% policarboxilato;
- Pasta de cimento com 2% de nanosílica + 10% de nano-metacaulim (PNS+NMK): cimento, adição de 3,5% de sulfato de sódio, adição de 2% de nanosílica, adição de 10% de nano-metacaulim, água deionizada e adição de 0,15% policarboxilato.

O fluxograma da Figura 3.8 apresenta um resumo das pastas com respectivos componentes.

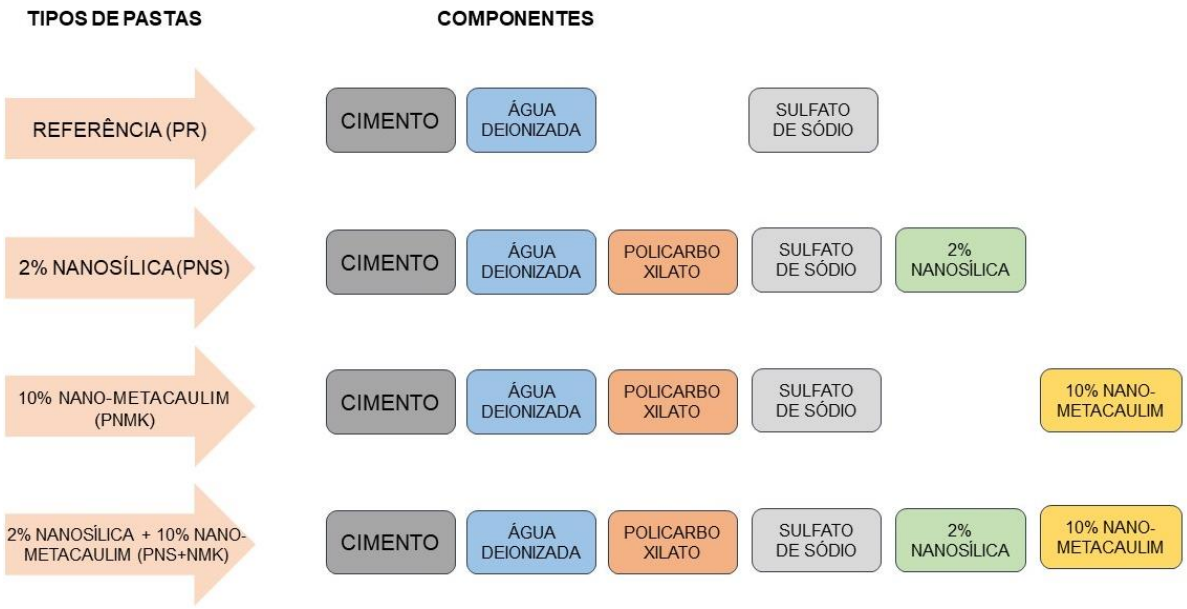


Figura 3.8 – Fluxograma com tipos de pastas e componentes.

3.2.1. Procedimento de mistura das pastas com adições pozolânicas

As pastas com adições pozolânicas de nano-metacaulim e nanosílica foram elaboradas em duas partes.

Inicialmente, foram preparadas as suspensões com a massa total de água da mistura, mais os respectivos teores da adição pozolânica e do dispersante policarboxilato (PC). Com base em estudo preliminar de suspensão realizado (Estudo 1 desta tese), foi utilizado 0,15% PC em relação à massa total da suspensão, para as pastas com adição pozolânica (10% NMK; 2% NS e 2% NS + 10% NMK).

Para a confecção das suspensões com adição de NS ou NMK, utilizava-se um becker de 100 mL, pesava-se a quantidade de PC e acrescentava-se a água deionizada. Colocava-se a massa total de nanosílica ou nano-metacaulim e, ao final, o conjunto era submetido à agitação no Ultra-Turrax por 45 min sob 18.200 rpm.

Para a confecção das suspensões com adição conjunta de NS + NMK, o procedimento foi semelhante ao descrito anteriormente, porém dividido em etapas. A massa total de nanosílica era acrescentada primeiro, e a suspensão levada ao Ultra-Turrax por 5 min a 10.000 rpm; em seguida, acrescentava-se a metade da massa de NMK e levava-se ao Ultra-Turrax por igual período. Posteriormente, a segunda parte de NMK era acrescentada, e o conjunto levado ao Ultra-Turrax por 35 min a 18.200 rpm.

Por fim, as suspensões eram vertidas cuidadosamente sobre a mistura dos componentes secos (cimento e sulfato de sódio), mexendo até obter homogeneidade.

3.2.2. Moldagem das pastas de cimento

Foram utilizados como moldes para as pastas de cimento, cubas de silicone com 2,5 cm de aresta. Após a confecção das pastas, eram moldados cubos de uma mesma pasta cimentícia em duas formas de silicone distintas, sendo que cada forma seguia para um procedimento de cura distinto: cura sem tratamento térmico (ST) e cura com tratamento térmico (CT), ambos descritos no item 3.3.

3.3. Regimes de cura

Cada tipo de pasta cimentícia passou por dois regimes de cura distintos: cura sem tratamento térmico (ST) e cura com tratamento térmico (CT).

O objetivo de aplicar os dois regimes é de conseguir comparar os efeitos do tratamento térmico a qualquer tempo nos produtos da reação cimentícia, já que a cura padrão (ST) está sendo feita simultaneamente.

3.3.1. Cura sem tratamento térmico (ST)

Imediatamente após a moldagem, a forma de silicone era coberta com um vidro e armazenada em temperatura ambiente. Após 24 horas, era feita a desmoldagem dos cubos e estes eram armazenados submersos em água deionizada, em vasilhames vedados, até as idades de ensaios.

3.3.2. Cura com tratamento térmico (CT)

Imediatamente após a moldagem, a forma de silicone era coberta com um vidro para evitar a saída de água da hidratação e colocada num banho-maria adaptado para a cura térmica, seguindo o ciclo de KELHAM [112], com ajustes.

Foram feitas duas modificações ao ciclo térmico para adaptação e viabilidade desta pesquisa. Portanto, adotou-se 30 °C como temperatura inicial do ciclo e o resfriamento foi feito naturalmente, apenas desligando o sistema de aquecimento e mantendo as amostras na câmara até atingir uma temperatura final inferior a 40 °C.

Após finalização do ciclo, que tem duração total de 24 horas, os cubos eram desmoldados e armazenados submersos em água deionizada até a idade dos ensaios.

O objetivo de aplicar o ciclo de KELHAM [112] é de promover uma elevação de temperatura até 95 °C nas primeiras 24 horas de hidratação das pastas, tornando a etringita primária termodinamicamente instável, a fim de provocar o aparecimento da etringita tardia em idades posteriores.

Com o objetivo de realizar a cura térmica, foram feitas adaptações num banho-maria, acoplando um controlador de temperatura e um software para monitoramento dos registros nas 24 horas de experimento. Dessa forma, foi programado um ciclo térmico teórico que foi seguido para todas as curas térmicas realizadas. Na Figura 3.9 têm-se representados os ciclos teórico e experimental da cura térmica realizada nesta pesquisa.

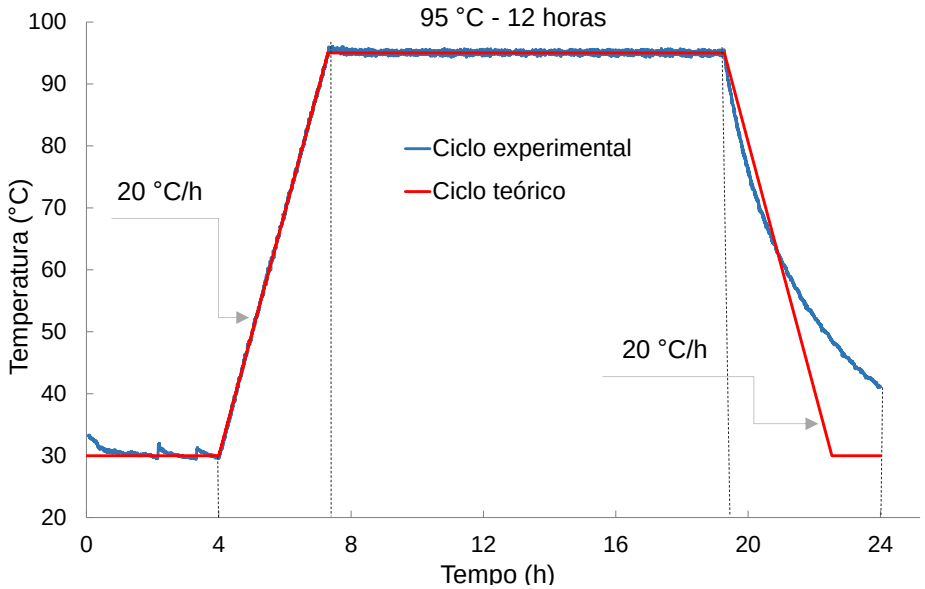


Figura 3.9 – Esquema dos ciclos teórico e experimental da cura térmica realizada.

3.4. Procedimentos de parada de hidratação e preparação das amostras para caracterização

Em cada idade de ensaio, 24 h, 7 dias, 28 dias e 180 dias, a hidratação das pastas era paralisada a partir da retirada de água livre da matriz cimentícia. O procedimento utilizado foi imergir os cubos em álcool isopropílico [153,154] por 1,5 hora e depois levá-los à estufa a 70 °C por igual período.

Após isso, os cubos eram quebrados, triturados e homogeneizados em almofariz de porcelana. O pó era peneirado em malha de 0,149 mm (peneira ASTM 100 Mesh) e armazenado em eppendorfs dentro do dessecador, para caracterização por FRX, DRX, FTIR e TGA. Para a realização do MEV, foram utilizados fragmentos milimétricos das pastas.

3.5. Programa Experimental

3.5.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim

O objetivo desse estudo foi desenvolver suspensões estáveis de nano-metacaulim em água, a fim de trabalhar com condições de controle previamente conhecidas, para produzir pastas cimentícias com razão água/aglomerante de 0,5. Dessa forma, foram estudadas as condições para estabilizar suspensões de NMK em água, para diferentes concentrações NMK, pH, tipo e teor de dispersante. Com o objetivo de avaliar a influência na estabilidade das suspensões, foram obtidas curvas de titulação

potenciométricas, medidas do potencial zeta e tamanho médio de partícula, bem como medidas reológicas, em diferentes tempos: 0 h, 3 h, 6 h e 24 h.

3.5.1.1. Medidas de titulação potenciométrica

As medidas foram realizadas usando metodologia apresentada por NDLOVU et al. [99], que determinou o p.c.z. usando as titulações potenciométricas de ROBERTS-MULAR (1966), método baseado no princípio da troca iônica, com a medida do pH em diferentes forças iônicas da solução. Foram preparadas suspensões de 10 g de NMK em 50 mL de solução de KCl 0,001 mol/L e feitos os ajustes de pH na faixa de 3 a 12 (± 0,01) com soluções de HCl e NaOH, a 0,1 mol/L e 0,2 mol/L, respectivamente. Após isso, mediu-se o pH da suspensão, chamado de $pH_{inicial}$. Em seguida, eram acrescentados cristais de KCl, a fim de aumentar a concentração de 0,001 para 0,1 mol/L, e media-se o pH_{final}. Para a homogeneização da suspensão antes das medidas de pH, utilizava-se agitação magnética. A diferença entre o pH_{final} e $pH_{inicial}$ é o ΔpH, sendo que o ponto onde o ΔpH é igual a zero, tem-se o p.c.z. Foram estudadas três concentrações de NMK nas suspensões: 2%, 10% e 20%, a fim de avaliar a influência da concentração do soluto no valor do p.c.z. da suspensão.

3.5.1.2. Medidas do potencial Zeta

As medidas do potencial zeta foram obtidas usando uma metodologia similar à NDLOVU et al. [99], com algumas adaptações. Foram preparadas suspensões de 0,075 g de NMK em 30 mL de solução de KCl 0,001 mol/L e feitos os ajustes de pH na faixa de 2,5 a 12 (± 0,01), com soluções de HCl e NaOH, a 0,1 mol/L e 0,2 mol/L, respectivamente. Após isso, mediu-se o potencial zeta da suspensão para cada condição de pH. O valor de pH em que o potencial zeta é nulo, chama-se de ponto isoeletrônico (p.i.e). A medida do potencial zeta foi feita no equipamento Zetasizer Nano ZS da *Malvern Instruments,* localizado no LCNT – Laboratório de Corrosão e Nanotecnologia do NUPEG / UFS.

3.5.1.3. Estabilidade das suspensões

a) Influência do tipo e teor de dispersante químico

Os dispersantes utilizados neste estudo foram policarboxilato (PC), solução 30% de sólidos do fabricante ERCA; hexametafosfato de sódio (HS) e silicato de sódio (SS), ambos em pó, fornecido pelo fabricante Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Os dispersantes atuam por mecanismos de repulsão distintos. O PC é um polielerólito que atua principalmente por impedimento estérico, apesar de possuir característica aniônica que favorecerá também o aparecimento do mecanismo eletrostático, mesmo que em

menor proporção. O HS e SS são dispersantes inorgânicos que atuam principalmente por repulsão eletrostática.

Para testar diferentes teores desses dispersantes, foram preparadas suspensões com 0,075 g de NMK em 30 mL de água deionizada (0,25% NMK em massa). Os teores de dispersante variaram de 0,025% a 2,0% em relação à massa total da suspensão (massa de água mais a massa de NMK).

Após adição do dispersante, as suspensões ficavam trinta minutos no ultrassom 37 kHz, ao final media-se o pH, o potencial zeta e a distribuição do tamanho de partícula. Essas duas últimas medidas eram realizadas no equipamento Zetasizer Nano ZS da *Malvern Instruments.*

É importante ressaltar que esses três dispersantes foram escolhidos a partir de um estudo inicial com mais tipos, a saber: ácido cítrico, tripolifosfato de sódio e dodecil sulfato de sódio (SDS). Para esse estudo inicial, foram realizadas medidas de potencial zeta e tamanho médio de partícula, de modo que foram escolhidos para a continuidade do estudo, os dispersantes que apresentaram os maiores valores (em módulo) de potencial zeta, bem como os menores valores para tamanho médio de partícula.

b) Influência do teor de PC na estabilidade das suspensões

Dentre os tipos de dispersantes analisados, o PC foi o que conferiu melhores dispersão (potencial zeta) e tamanhos de partícula na suspersão, logo esse dispersante foi o escolhido para dar prosseguimento ao estudo de estabilidade com concentrações maiores de NMK. Assim, foram preparadas suspensões com 10% NMK e 20% NMK, sendo que para a concentração de 10% NMK, foram utilizados os teores de 0,05% PC e 0,10% PC, enquanto que para 20% NMK foram utilizados 0,10% PC e 0,15% PC (Tabela 4).

Tabela 4 - Dosagem dos componentes das suspensões de NMK.

NMK	PC (sol. 30% sólidos)		Água
Massa (g)	% PC	PC Massa (g)	Massa (g)
5,00	0,05	0,0275	50,00
	0,10	0,0550	50,00
10,00	0,10	0,0600	50,00
	0,15	0,0900	50,00

Nota: % PC se refere à massa de policarboxilato (30% sólidos). A massa de água foi deduzida da quantidade de água total da suspensão.

Os teores de PC foram calculados tomando como base a massa total da suspensão e as massas foram medidas com precisão de 0,0001 g. Ao final, as suspensões eram

agitadas num dispersor de alta rotação, UltraTurrax IKA T25, por 45 minutos sob 18.200 rpm.

A estabilidade das suspensões foi avaliada por medidas de potencial zeta, tamanho médio de partícula e avaliação reológica, analisadas no instante zero (imediatamente após agitação), com 3 h, 6 h e 24 horas.

O comportamento reológico foi avaliado a partir das curvas de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento e de histerese, num reômetro da marca Anton Paar, modelo MCR 302, com célula de geometria double gap.

As análises de viscosidade versus taxa de cisalhamento foram realizadas com taxa crescente de 0.1 s^{-1} a 400 s^{-1}, porém como foi obtida uma condição constante a partir da taxa de 10 s^{-1}, os gráficos foram obtidos somente até esta taxa. Para as análises de tensão versus taxa de cisalhamento, foi utilizada taxa crescente de 0.001 s^{-1} a 400 s^{-1}, seguida de medida com taxa decrescente para avaliação da histerese, entretanto, os gráficos foram plotados até a taxa de 100 s^{-1}, pois apresentaram condição constante para taxas maiores.

3.5.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF

O objetivo desse tópico é avaliar a influência das adições pozolânicas nano-metacaulim e nanosílica na microestrutura da matriz cimentícia. As adições foram realizadas de forma isolada (NS, NMK) e conjunta (NS + NMK) para avaliação de possíveis efeitos de sinergia, com possível controle do surgimento da DEF.

Foram utilizadas quatro técnicas para auxiliar nessa avaliação: Difratometria de Raios-X (DRX); Análise Termogravimétrica (TGA); Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

3.5.2.1. Difratometria de Raios-X (DRX)

As fases presentes nas pastas de cimento foram analisadas por DRX, nas idades de 24 horas, 7, 28 e 180 dias, utilizando o equipamento *Empyrean Panalytical,* com geometria Bragg-Bretano, no GPMAT/DFI do *campus* Itabaiana/UFS. As amostras foram submetidas a um feixe de raios X com radiação CuKα (λ= 1,5418 Å), 40 kV / 40 mA e intervalo de varredura 2θ entre 5 e 40°, com passo de 0.01°.

3.5.2.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise por TGA teve como principal objetivo analisar os perfis térmicos das pastas cimentícias e verificar perdas de massas existentes em decorrência da decomposição de fases da hidratação cimentícia, como portlandita, etringita, silicatos de cálcio hidratados, monossulfatos, carbonatos etc.

Especificamente, ao analisar a perda de massa correspondente à desidroxilação da portlandita, tem-se uma avaliação do grau de pozolanicidade da adição mineral incorporada. Dessa forma, vários pesquisadores têm utilizado a quantificação das perdas de massa pelo TGA em faixas de temperatura que variam de 400° a 550° C para avaliar a pozolanicidade da adição mineral em relação a uma referência [8,12,67,68,155–158]. Isso ocorre pois nessa faixa de temperatura o $Ca(OH)_2$ se decompõe em CaO e H_2O, sendo a perda de massa relatada por termogravimetria resultado da volatilização da água [12,67].

Assim, nesse trabalho, o grau de pozolanicidade das pastas cimentícias foi avaliado a partir da comparação e quantificação das áreas dos picos referentes à decomposição da portlandita nas curvas de derivada de TG (DTG) [157], utilizando o método matemático da tangente [67,159], entre as temperaturas de 400° a 500°C, nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, para ambos os regimes de cura (ST e CT), a partir da seguinte equação (18):

$$CH\ (\%) = WL_{CH}\ (\%)\ \times \frac{MW_{CH}}{MW_{H}} \tag{18}$$

Onde: WL_{CH} corresponde à perda de massa atribuída à decomposição do CH; MW_{CH} e MW_H referem-se aos pesos moleculares do CH (74,01 g/mol) e da água (18 g/mol), respectivamente.

Para tais análises, utilizou-se massa aproximada de 29 ± 1 mg em cadinho de alumina no Analisador Térmico Simultâneo STA 449 F3 Jupiter do fabricante Netzsch, de 25 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e atmosfera de N_2, localizado no Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM) da Universidade Federal de Sergipe.

3.5.2.3. Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram obtidos na região entre 4000 e 400 cm^{-1} num espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier do modelo *IRPrestige-21* da *Shimadzu no*

CLQM/DQI/UFS, utilizando pastilhas de KBr. As análises foram realizadas nas idades de 24 horas, 7, 28 e 180 dias.

3.5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das pastas cimentícias foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no equipamento JEOL (JSM-5700) – DCEM/UFS, de 5 a 15 KV, SEI. Como amostras, foram utilizados fragmentos milimétricos das pastas, previamente metalizados com alvo de ouro.

A Figura 3.10 apresenta o fluxograma geral do programa experimental desenvolvido para o Estudo 2 desta tese.

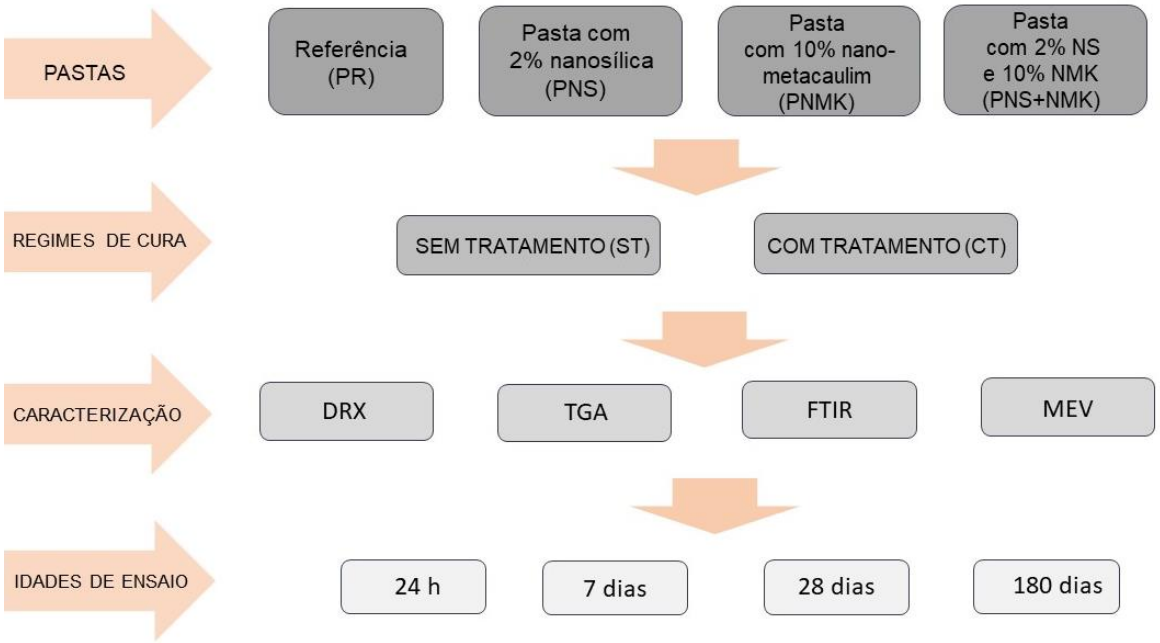


Figura 3.10 – Fluxograma geral do Estudo 2.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim

O estudo de caracterização e estabilização de suspensões foi realizado a fim de controlar parâmetros importantes para o processamento das pastas cimentícias com adições pozolânicas. Devido à elevada reatividade dessas adições, e a dificuldade em incorporá-las da maneira mais dispersa possível, optou-se por utilizar os pós sob forma de suspensões em água deionizada, medindo potencial zeta, tamanho médio de partícula e viscosidade ao longo do tempo.

4.1.1. Medidas de Titulação potenciométrica

A Figura 4.1 apresenta os gráficos dos resultados das titulações potenciométricas.

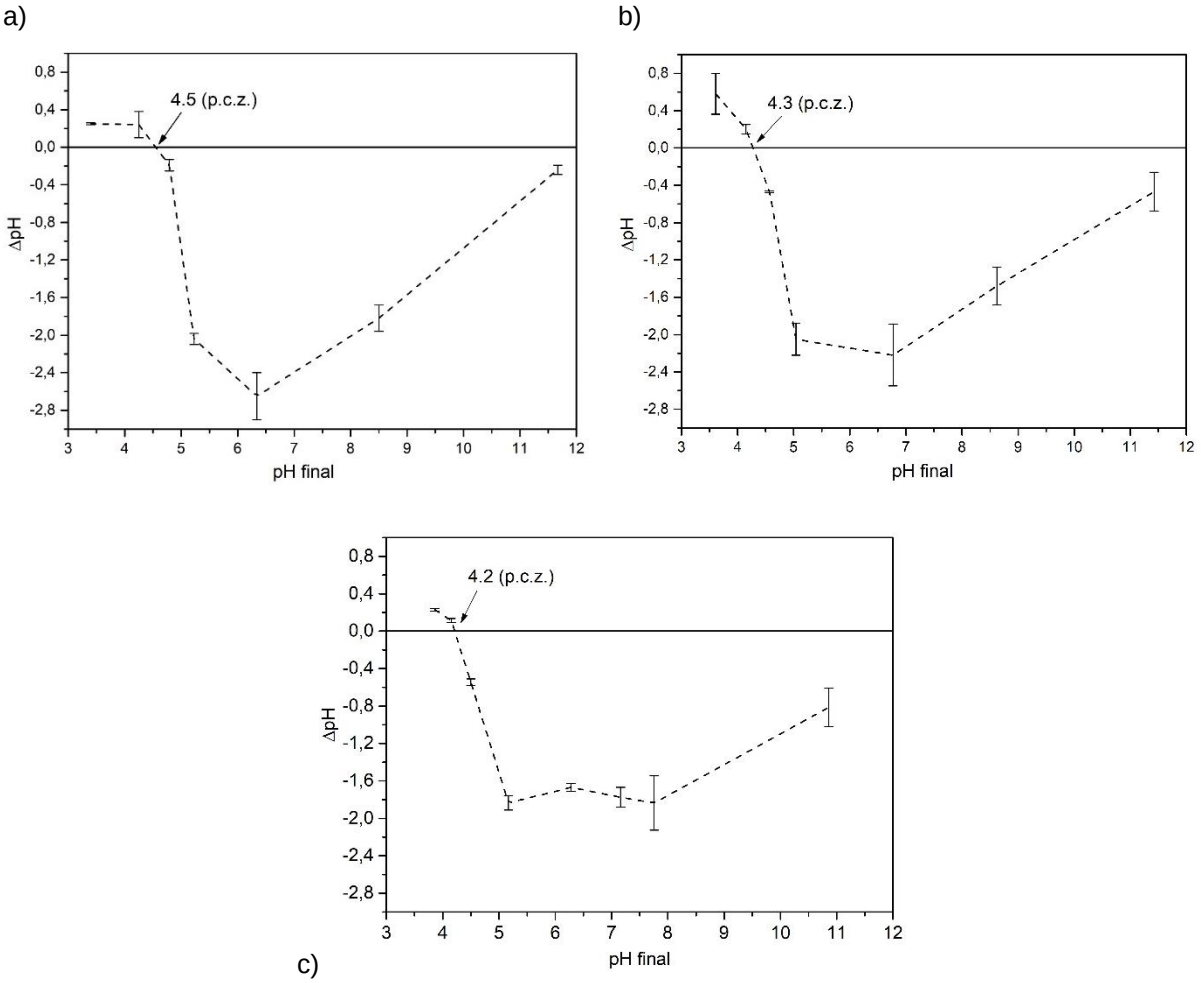


Figura 4.1 – Curvas de titulação potenciométrica. a) Concentração de 2% NMK; b) Concentração de 10% NMK; c) Concentração de 20% NMK.

O comportamento das cargas na superfície das partículas do NMK foi praticamente igual, independentemente da concentração da suspensão. Para valores de pH acima do ponto de carga zero (p.c.z), as partículas apresentaram carga superficial resultante negativa, enquanto que em valores abaixo do p.c.z, a superfície das partículas estiveram carregadas positivamente.

Observou-se uma pequena redução no valor do p.c.z quando a concentração de NMK na suspensão aumentou, ocorrendo no pH de 4,5 para a concentração de 2%; no pH 4,3 para 10% e no pH 4,2 para a concentração de 20% NMK. No pH correspondente ao p.c.z, as partículas estão no grau máximo de agregação na suspensão; portanto, valores de pH mais afastados desse ponto proporcionam partículas mais dispersas, devido ao aumento das cargas de mesmo sinal na superfície. Dessa forma, para as suspensões com concentração de 2% NMK, o valor de pH mais afastado do p.c.z foi 6,5. À medida que se aumentou a concentração para 10% ou 20% NMK, notou-se que existiu uma faixa de pH cujo valor de ΔpH foi equivalente, estando entre 5 e 7. Isso indicou que para suspensões com concentração entre 10 e 20% NMK, com valores de pH acima de 5, as partículas já se encontrariam em uma região mais afastada do p.c.z, com maior incidência de cargas negativas (neste caso) em suas superfícies.

4.1.2. Medidas de Potencial zeta

A Figura 4.2 relaciona o valor do potencial zeta com o respectivo pH da suspensão.

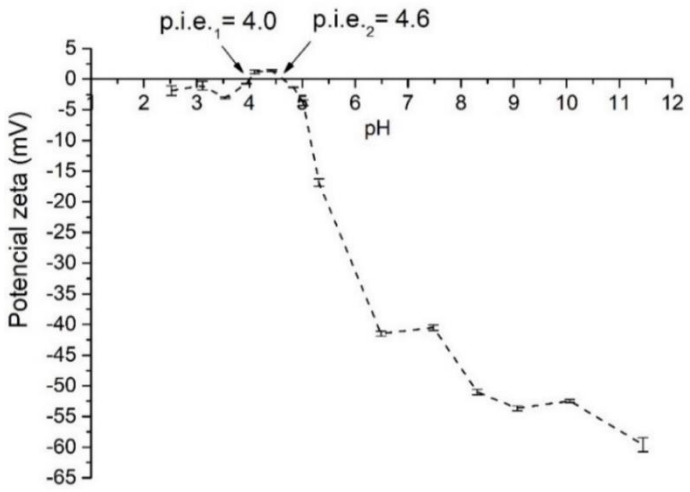


Figura 4.2 – Potencial Zeta do NMK em solução 0,001 mol/L KCl.

Nota-se, que a partir do pH 5 os valores absolutos do potencial zeta já estão próximos à 20 mV. Em geral, uma dispersão cerâmica é considerada estável, quando o valor absoluto do seu potencial zeta é maior que 20 mV [160]. Para pH > 5, o valor absoluto

do potencial zeta aumentou, indicando maior estabilização da suspensão. Isso está de acordo com os resultados das curvas de titulação, uma vez que para suspensões com 2% NMK em pH próximo de 6,5, bem como nas suspensões com 10 e 20% NMK (Figura 4.1 b,c), na faixa de pH entre 5 e 8, as partículas já estavam na faixa de maior dispersão.

No valor de pH correspondente à nulidade do potencial zeta, tem-se o ponto isoeletrônico (p.i.e), onde as partículas estão em seu maior grau de aglomeração. Portanto, em pontos mais distantes do p.i.e, as forças eletrostáticas entre as partículas atingem seus valores máximos de repulsão, onde elas estarão mais dispersas. GENG et al. [161] afirmam que a concentração de OH^- disponível para ancorar na superfície das partículas do metacaulim aumenta com o valor do pH. Esses autores encontraram um valor de p.i.e próximo a 4,5 e o potencial zeta diminuiu significativamente com o aumento do pH da solução de 1,5 a 10, sendo de -40 mV em pH 8. No presente estudo, a variação do pH de 2,5 a 12 na Figura 4.2 proporcionou uma diminuição no valor do potencial zeta de -2,5 para -60 mV, com pH 8 correspondendo a um valor de potencial de -45 mV, indicando uma suspensão estável, comportamento semelhante ao observado por GENG et al. [161].

Observou-se, também, que as partículas de NMK apresentaram dois p.i.e, nos valores de pH 4,0 e 4,6 (Figura 4.2), sendo atribuídos à heterogeneidade da distribuição de cargas nas superfícies das plaquetas, onde faces e bordas podem apresentar cargas diferentes, a depender do pH da suspensão.

Além disso, existem diferentes possibilidades de agregação para as lamelas, que podem estar unidas por face-face, borda-face ou ainda borda-borda, podendo resultar na nulidade do potencial zeta. A estrutura lamelar característica de alguns silicatos é responsável pelo comportamento distinto das cargas nas faces e bordas das partículas [160]. Nas faces, a carga líquida é sempre negativa, independentemente do pH da suspensão; já nas bordas, as plaquetas podem apresentar carga resultante positiva ou negativa, a depender do pH da suspensão.

Assim, uma variação do pH induz uma mudança de carga nas bordas, o que tem consequências na morfologia do sistema. Os valores de nulidade para p.i.e podem ser encontrados devido ao equilíbrio entre as cargas resultantes negativas das faces com as positivas das bordas; ou ainda devido às associações somente borda-borda, quando as cargas positivas associadas às posições octaédricas da alumina se igualem às negativas das posições tetraédricas de sílica.

4.1.3. Estabilidade das suspensões de NMK

4.1.3.1. Influência do tipo e teor de dispersante

A Figura 4.3*a* apresenta o potencial zeta das suspensões com diferentes dispersantes.

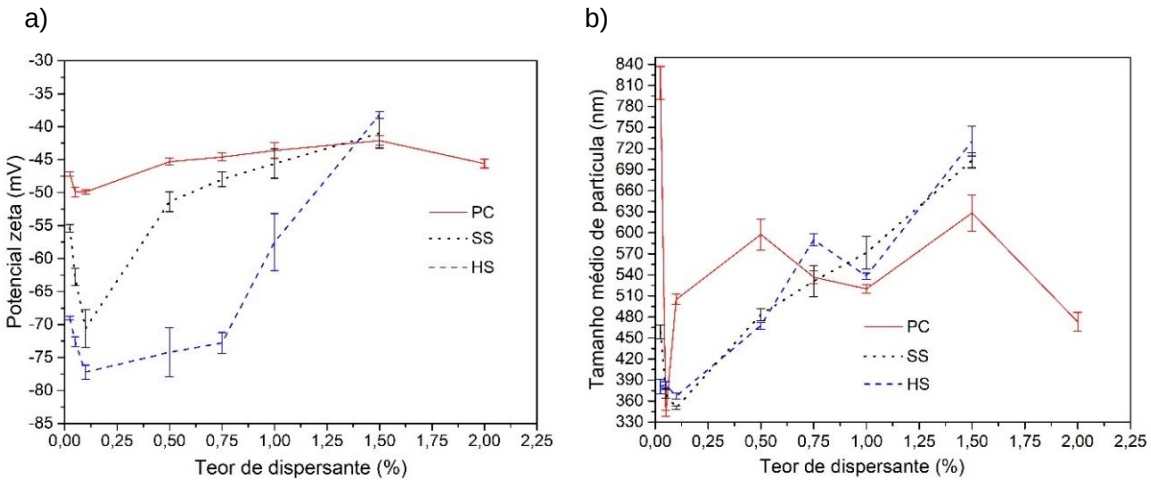


Figura 4.3 – a) Potencial zeta em função do teor de PC, SS e HS; b) Tamanho médio de partícula em função do teor de PC, SS e HS.

Nota-se que o PC não apresentou a magnitude de variação no potencial zeta observada para os demais dispersantes SS e HS, na faixa de teores estudada. Isso pode ser explicado pois, enquanto os dispersantes SS e SH atuam por mecanismo eletrostático, apresentando uma maior variação no potencial zeta [98,162], os aditivos de PC são polímeros de estrutura complexa. Essa estrutura é formada por uma cadeia principal que se adsorve às partículas sólidas, e por cadeias neutras laterais, que, por sua vez, estabilizam o sistema de partículas dispersas. A alta eficácia de dispersão do PC pode ser atribuída às cadeias laterais não iônicas, que se estendem na solução e agem como uma barreira estérica mantendo as partículas separadas [163–166].

O PC pode apresentar variação em sua composição e estrutura molecular, resultando num dispersante aniônico de força variável (mais forte ou mais fraco) a depender das condições de pH. Ele também pode ser neutro, em soluções ácidas, até negativamente carregado, em soluções básicas, devido à desprotonação de grupos carboxilato. Como eles sempre contêm grupos de ácido em sua estrutura, o valor de pH é < 7 imediatamente após a síntese. Porém, para um manuseio melhor e mais seguro, os PCs costumam ser neutralizados [167]. A condição de pH é crucial para as interações entre o dispersante e as argilas, uma vez que os grupos químicos na superfície da argila também podem mudar com o pH. Tem sido sugerido que a adsorção de PC em superfícies de caulinita pode ocorrer via ligação de hidrogênio de sua cadeia lateral e /

ou interação eletrostática de sua cadeia principal [168–170]. Os mesmos autores sugeriram que o metacaulim possui características de carregamento superficial das partículas semelhantes à caulinita, com faces permanentemente de carga negativa, enquanto as bordas podem ter cargas positivas ou negativas. Para o metacaulim, suas partículas tendem a apresentar heterocoagulação em ambiente ácido, devido às interações eletrostáticas entre as faces basais e as bordas. Assim, o PC pode ser adsorvido pelos contraíons da camada Helmholtz externa das faces basais, por meio de um processo de substituição, ou pelas bordas carregadas positivamente, devido à atrações eletrostáticas [166].

Interações entre PC (COOH, -OH, -C=O, C-O^-, COO^-) e NMK (superfície basal e borda) dependem das funções químicas presentes na molécula de PC (cadeia principal e lateral) e aquelas na superfície de NMK, conforme esquema da Figura 4.4. As interações podem ocorrer por meio de ligações de hidrogênio; interações de Van der Waals (R, outras funções químicas na cadeia lateral) e interações eletrostáticas. Também é provável que ocorra troca iônica (íon metálico, OH^-, H^+) na superfície do NMK. É uma combinação de vários fatores, que exige controle do pH e que pode afetar as funções químicas na superfície do PC e NMK.

Recentemente J. DAVIDOVITS [149] discutiu a estrutura molecular do metacaulim em relação ao arranjo para Si-O e Al-O, após desidroxilação da caulinita, e mostrou a presença de Al nos três números de coordenação IV, V e VI, enquanto o Si preserva o número de coordenação IV, adaptado na Figura 4.4. O autor mostra três sequências que constituem a estrutura molecular do metacaulim (MK-750). Os números para átomos de oxigênio e hidroxila fornecem os parâmetros de coordenação Al (IV), Al (V) e Al (VI) átomo de Al trivalente e tetravalente via desidroxilação; inter-desidroxilação de caulinita e criação do óxido de Al (IV) com a sequência Al-O-Al-O; intra-desidroxilação de caulinita e criação do Al (V) alumoxil com a sequência Si-O-Al = O.

De acordo com modelagem experimental e computacional, a principal mudança de caulinita para metacaulim ocorre nas áreas de Al. Já é consenso que materiais amorfos ou não cristalinos podem preservar a ordem a uma curta distância. No caso do metacaulim, a ordem de curta distância é suficiente para preservar a forma hexagonal das plaquetas, mas nenhuma ordem preferencial entre elas a média e longa distância. A desidroxilação térmica promove exfoliação das plaquetas hexagonais formando MK amorfo. Considerando o arranjo molecular para MK, adaptado de J. DAVIDOVITS [149] e outros estudos de estrutura de MK (Figura 4.4) sugere-se que a exfoliação térmica pode promover a presença de grupos químicos do tipo Si-O^-, Al-O^-, Al-OH, Al=O, na

superfície basal e na borda de NMK. No entanto, ainda são necessários mais estudos para responder essas questões.

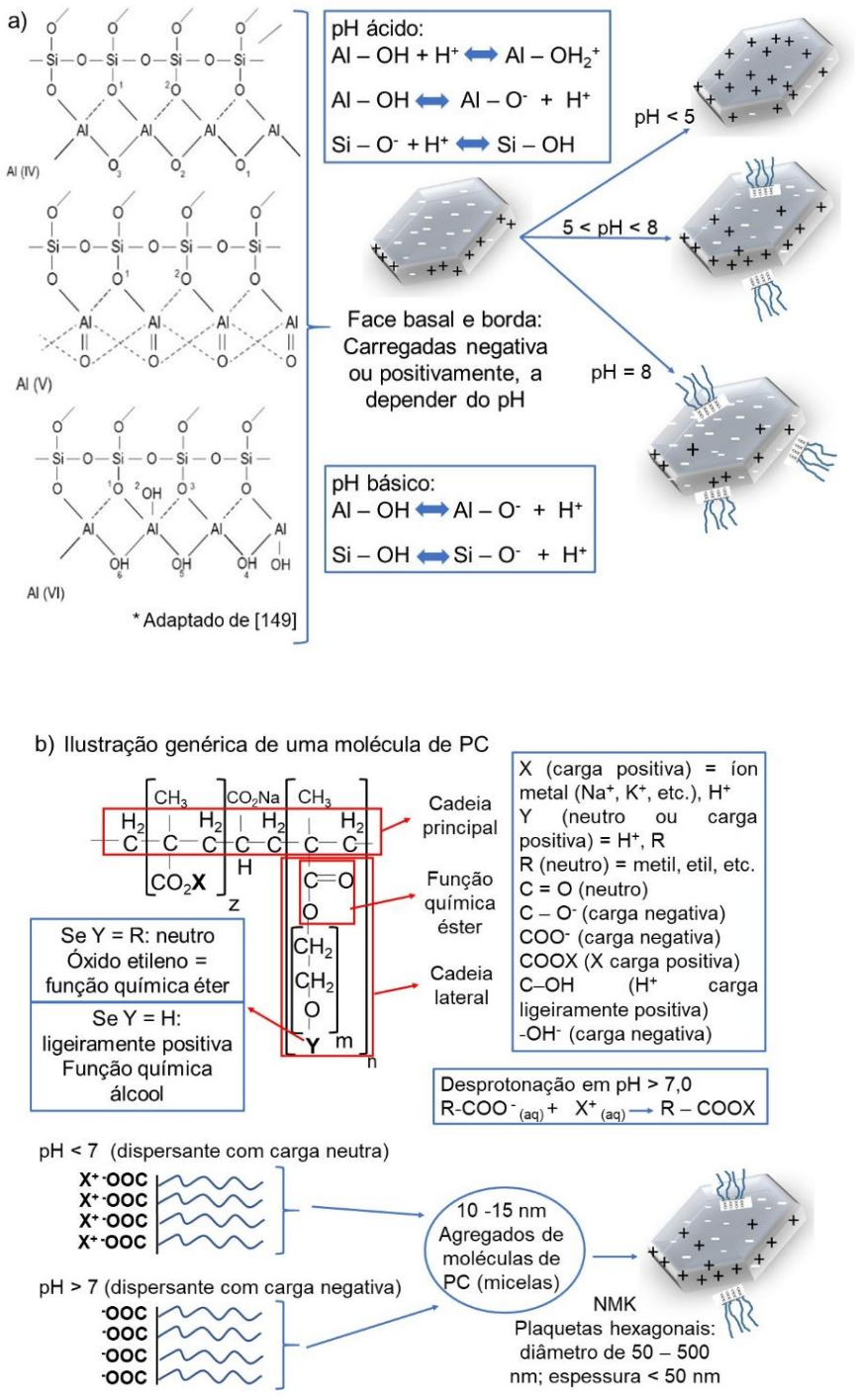


Figura 4.4 – (a) Ilustração dos arranjos moleculares de NMK (* adaptado de J. Davidovits [26]) e interação com PC; (b) Ilustração da estrutura molecular do PC.

Sabe-se que, se as partículas têm densidade de carga negativa na superfície, a adsorção de um polieletrólito carregado negativamente torna os valores do potencial zeta ainda mais negativos. Esse aumento em valor absoluto proporciona maior repulsão

entre as partículas, mas o efeito é verificado até que uma quantidade crítica de polieletrólito seja atingida. Acima desse valor crítico, o potencial zeta permanece constante e todo o conteúdo de dispersante adicionado contribui para o incremento da força iônica da suspensão [85].

De fato, neste trabalho verificou-se que a adsorção de PC promoveu um aumento nos valores absolutos do potencial zeta, até atingir um valor crítico, a partir do qual o potencial zeta foi praticamente constante, mesmo com o aumento do teor de PC. Simultaneamente, para as mesmas suspensões, o pH foi medido e plotado em função do teor de policarboxilato (Figura 4.5) e um platô foi observado para valores a partir de pH 7,5, considerado como o pH crítico, sendo o teor crítico de PC aproximadamente 0,15%. Isso também foi observado no trabalho de Ilg e Plank [163], onde em curvas de potencial zeta utilizando dispersante tipo PC em pastas de cimento, verificou-se que o uso de polímeros (cadeias laterais lineares de poliéter) apresentou um aumento do potencial zeta com o aumento do teor de PC, até atingirem um platô.

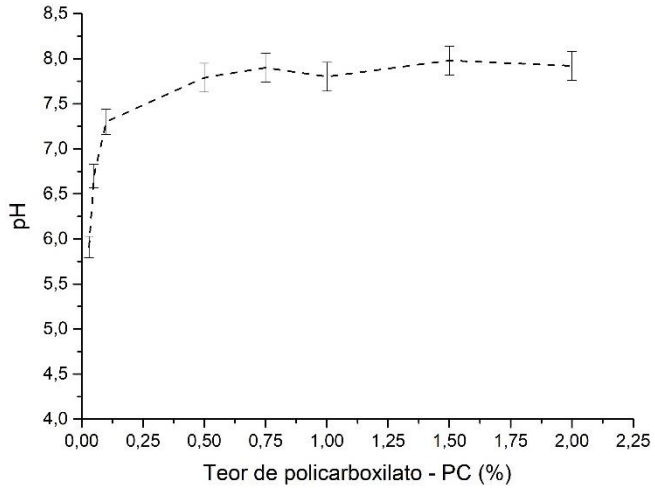


Figura 4.5 – Valores de pH em função do teor de policarboxilato (%), medidos simultanemante durante os estudos de potencial zeta.

Os resultados indicam que a variação do pH foi controlada pelo teor de PC, sendo este suficiente para substituir as partículas carregadas, presentes na superfície do NMK. Acima do pH crítico, o PC adicionado contribui para o equilíbrio da força iônica da suspensão, uma vez que não foi observada variação importante nos valores de pH para maiores teores de PC. Esse patamar de equilíbrio de pH pode estar relacionado ao alcance da condição de ionização de equilíbrio do PC, com comportamento semelhante ao de uma solução tampão. É importante levar em consideração que o PC sempre apresenta mais de um grupo –COOH e o pH de ionização para cada um é diferente. Eles são ácidos fracos e podem agir como um agente tampão. De acordo com a

equação de Henderson-Hasselbalch, o pH pode ser definido por: pH = pKa + log (concentração base / concentração ácido). A força iônica também influencia em pKa.

Considerando a distribuição de tamanho das partículas (Figura 4.3*b*), com o aumento do teor de aditivo químico, as suspensões com PC experimentaram uma variação muito menor do tamanho médio das partículas do que aquelas com HS e SS, que apresentaram aglomeração significativa das partículas, tendendo a aumentar seu tamanho médio. Isso também confirma que o PC, nos teores de 0,05 a 0,15%, proporcionou maior estabilidade às suspensões de NMK, verificada pelo potencial zeta, tamanho médio de partícula e uma leve variação do pH com aumento do teor de PC, sugerindo condição de equilíbrio após um teor crítico de PC.

4.1.3.2. Influência do teor de PC na estabilidade das suspensões

Devido aos bons resultados de estabilidade da suspensão, o dispersante PC foi escolhido para avaliar o potencial zeta e a variação do tamanho médio de partícula em 0 h, 3 h, 6 he 24 h (Figura 4.6).

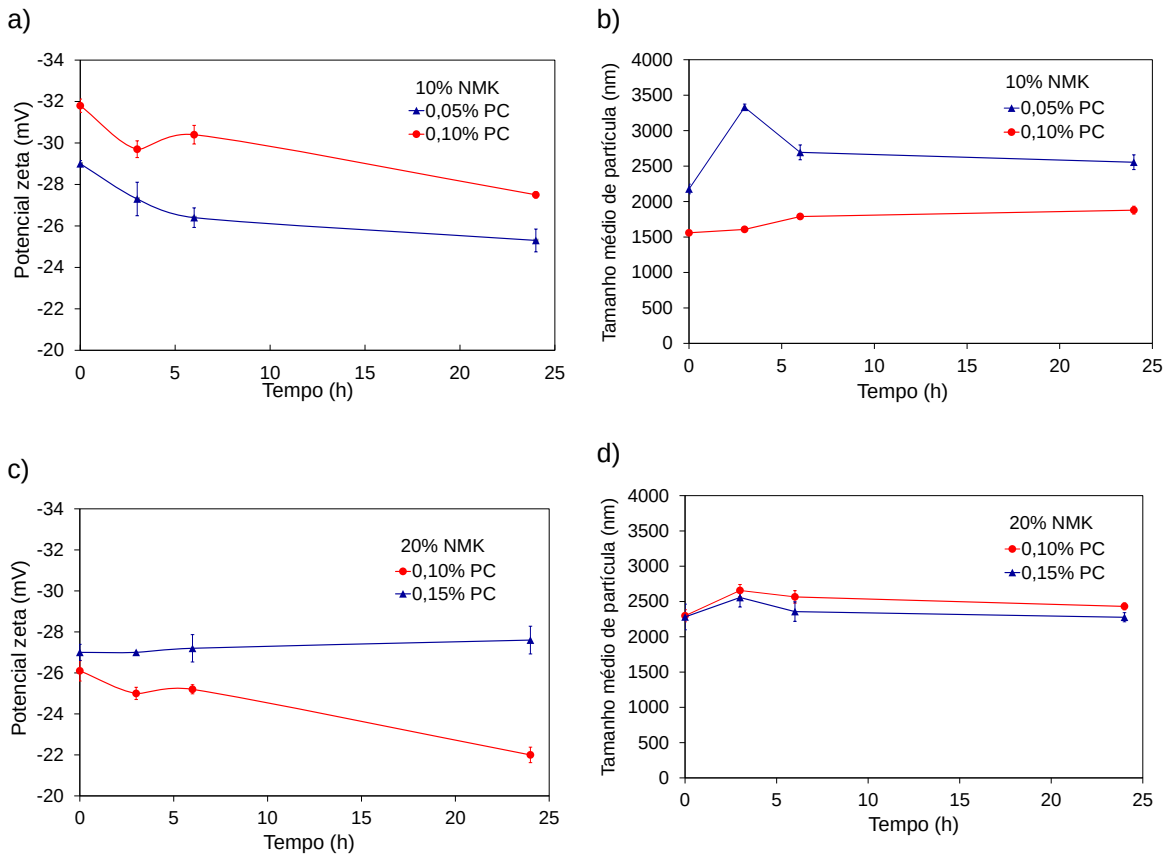


Figura 4.6 – Potencial zeta em função do tempo: (a) suspensões 10% NMK com 0,05% e 0,10% PC e (c) 20% NMK com 0,10% e 0,15% PC.Tamanho médio de partícula em função do tempo: (b) suspensões 10% NMK com 0,05% e 0,10% PC e (d) 20% NMK com 0,10% e 0,15% PC.

Pela análise das Figura 4.6*a* e *c*, todas as suspensões apresentaram valores absolutos de potencial zeta acima de 20 mV, podendo ser consideradas estáveis [160]. Apesar do aumento do teor de PC, os valores do potencial zeta permaneceram quase constantes durante o tempo analisado. Independentemente da concentração de NMK, as suspensões mostraram uma redução no valor do potencial zeta até 24 h, exceto para a suspensão de 20% NMK com teor de PC 0,15%, que permaneceu com potencial zeta constante, indicando que a quantidade crítica de polieletrólito foi alcançada.

Por outro lado, as suspensões nas duas concentrações de NMK tiveram um comportamento distinto em relação ao tamanho médio de partícula. Suspensões com 10% NMK tiveram uma redução significante no tamanho médio de partícula com o aumento no teor de PC; enquanto as suspensões com 20% NMK também apresentaram redução de tamanho, com o aumento do teor de PC, porém menos expressiva, com o tamanho praticamente constante durante as 24 horas analisadas.

Portanto, pelas análises dos valores de potencial zeta e tamanho médio de partícula, os teores ótimos de PC para suspensões de 10% NMK e 20% NMK foram 0,10% PC e 0,15% PC, respectivamente.

As medidas reológicas também foram realizadas para suspensões com PC (Figura 4.7 e Figura 4.8) em 0 h, 3 h, 6 he 24 h.

As propriedades reológicas dos minerais de argila são governadas pela química de sua superfície, em particular suas características eletrocinéticas, que geralmente determinam as interações das partículas e, portanto, as propriedades mecânicas da suspensão. Acredita-se, tradicionalmente, que as superfícies do plano basal 0 0 1 e 0 0 1 das partículas de caulinita são carregadas negativamente devido à substituição isomórfica de Al^{3+} por Si^{4+} na camada tetraédrica de sílica, e Mg^{2+} por Al^{3+} na camada octaédrica de alumina, enquanto a superfície da borda (0 1 0 e 1 1 0 superfícies planas) possui uma carga positiva ou negativa dependendo do pH do sistema [98–100].

De acordo com NDLOVU *et al.* [99], as propriedades físicas, como forma da partícula, razão de aspecto e área superficial são muito importantes no estudo do comportamento coloidal da suspensão. O tamanho das partículas também influencia a estabilidade das suspensões coloidais, principalmente se forem nanométricas. Devido à sua alta tendência a aglomerar, as nanopartículas têm sido alvo de vários estudos de estabilização de suspensões [87,88,171–174]. De acordo com KORAYEM *et al.* [88], as modificações físicas entre as partículas da suspensão, utilizando sonicação ou misturador de alto-cisalhamento, bem como alterações na química da superfície dessas partículas (uso de dispersantes), contribuem principalmente para estabilizar as

nanopartículas dispersas, prevenindo sua reaglomeração pela redução na intensidade das forças atrativas de Van der Waals em suas superfícies.

A reologia das suspensões é afetada tanto pela densidade de carga de superfície, bem como pela relação entre o diâmetro e a espessura da partícula, sendo relevante no controle do processamento em geral, fornecendo características que indicam a estabilidade de uma dada suspensão [97,175]. As forças superficiais predominantes juntamente com as propriedades físicas da partícula, como forma (homogênea e heterogênea) e propriedades de carga e distribuição, determinam os tipos de configuração de interação entre partícula e a microestrutura formada e, portanto, as propriedades reológicas das suspensões de argila [99,175].

A Figura 4.7 apresenta a relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento para todas as suspensões estudadas, ao longo do tempo.

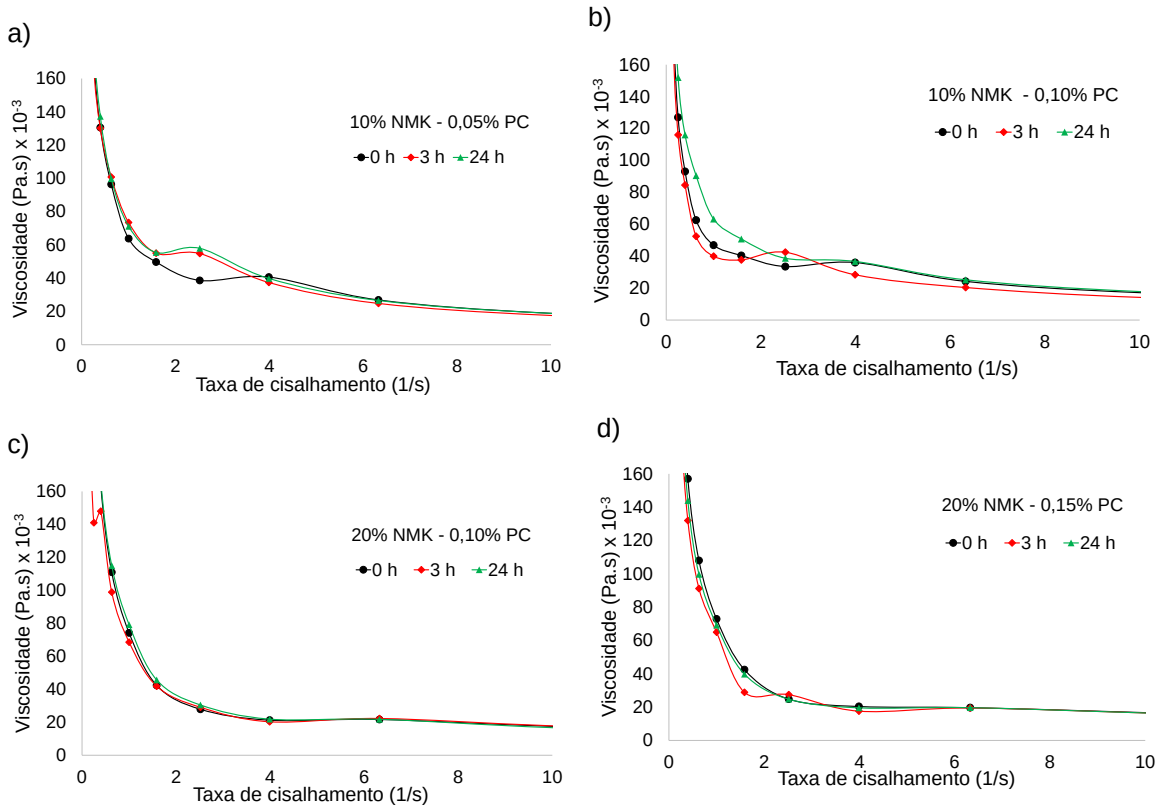


Figura 4.7 – Viscosidade versus taxa de cisalhamento ao longo do tempo. a) Suspensão 10% NMK com 0,05% PC; b) 10% NMK com 0,10% PC; c) 20% NMK com 0,10% PC e d) 20% NMK com 0,15% PC.

Observa-se, para ambas as concentrações, que as suspensões apresentaram menores viscosidades no tempo de 3 h, apresentando curva com comportamento distinto em relação à 0 h e 24 h, o que sugere formação de arranjo específico entre as partículas, sendo um comportamento reológico transitório.

Além disso, de uma forma geral, verifica-se que todas as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, independentemente da concentração de NMK e do policarboxilato, pois os valores de viscosidade em todos os gráficos diminuíram com o aumento da taxa de cisalhamento, conforme observado por DUMAN *et al.* [176] para suspensões de caulinita. ZHANG *et al.* [177] mediram a viscosidade de suspensões de caulinita em dois valores de pH 3,4 e 8,3, e encontraram comportamento das curvas de viscosidade semelhante ao relatado neste trabalho: a viscosidade diminuindo com o aumento da taxa de cisalhamento. Este comportamento pode ser encontrado em sistemas coloidais, onde as partículas assimétricas, com orientação ao acaso, ficam inicialmente emaranhadas, formando uma rede e dificultando o escoamento. Com o aumento da taxa de cisalhamento esta rede se rompe e o escoamento é facilitado, diminuindo a viscosidade.

Na Figura 4.8 são apresentadas as curvas de fluxo para as suspensões em estudo, ao longo do tempo. Neste tipo de gráfico, pode ser avaliado se a suspensão apresenta áreas de histerese, que representam a energia necessária a ser aplicada para que ocorra a quebra de estruturas ou agregações formadas.

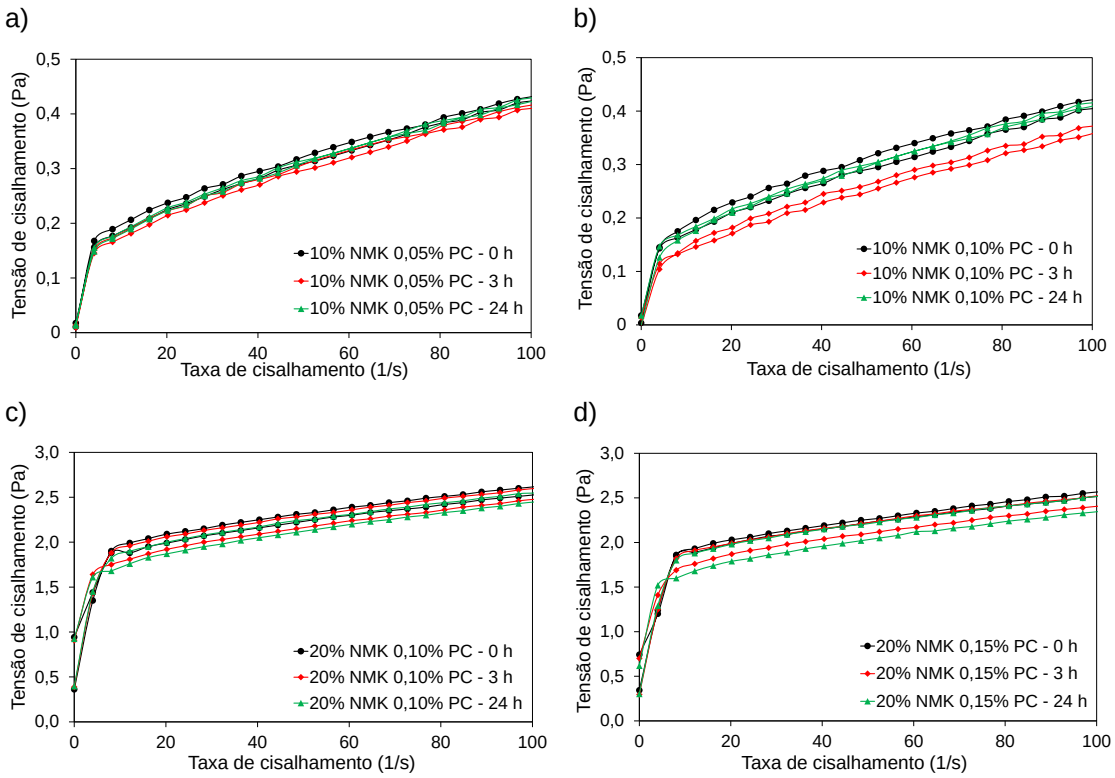


Figura 4.8 – Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento ao longo do tempo. a) Suspensão 10% NMK com 0,05% PC; b) 10% NMK com 0,10% PC; c) 20% NMK com 0,10% PC e d) 20% NMK com 0,15% PC.

Em geral, todas as suspensões apresentaram comportamento pseudoplástico, independentemente das concentrações de NMK e PC, uma vez que os valores de tensão de cisalhamento aumentaram com o aumento da taxa de cisalhamento. NESTOR CRUZ *et al.* [178] observaram que as suspensões de caulinita e bentonita se comportaram como fluidos não newtonianos com características pseudoplásticas, em altas concentrações de sólidos, em massa (20 e 30% de caulinita e 10% de bentonita).

Porém, nas suspensões 20% NMK foi observado comportamento pseudoplástico, com presença de tensão de escoamento (as curvas não partem do zero), indicando que foi necessária uma tensão mínima de cisalhamento para iniciar o fluxo. Além disso, verifica-se diferença na forma da curva das suspensões com 20% NMK, quando o cisalhamento, (em taxas de cisalhamento relativamente baixas) induz a formação de estrutura. Isso ocorre porque a redução da tensão com o aumento da taxa de cisalhamento pode causar bandas de cisalhamento e distribuições de taxa de cisalhamento heterogêneas na amostra [179]. Esta diferença na forma da curva, em taxas de cisalhamentos baixas, também foi observada para suspensões 10% NMK com 0,10% PC em 3 h.

O conjunto de resultados indica que o tempo de 3 h marca uma característica transitória do arranjo das partículas na suspensão, uma vez que medidas de potencial zeta, tamanho médio de partícula, viscosidade e histerese apresentaram comportamentos distintos dos observados nos tempos de 0 h e 24 h.

Dessa forma, as suspensões em ambas as concentrações de NMK, são estabilizadas por até 24 horas nas condições estudadas, podendo ser utilizadas na produção de compósitos, sem perder suas características físico-químicas.

4.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF

Neste tópico serão apresentados os resultados da caracterização da pasta de referência, bem como das pastas com incorporação das adições de nanosílica e nano-metacaulim, isoladamente e em conjunto, sem tratamento térmico e sob cura térmica. Os resultados foram organizados por tipo de pasta.

4.2.1. Pasta de referência (PR)

Na Figura 4.9 são apresentados os difratogramas de raio-X (DRX) das pastas de referência (PR) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

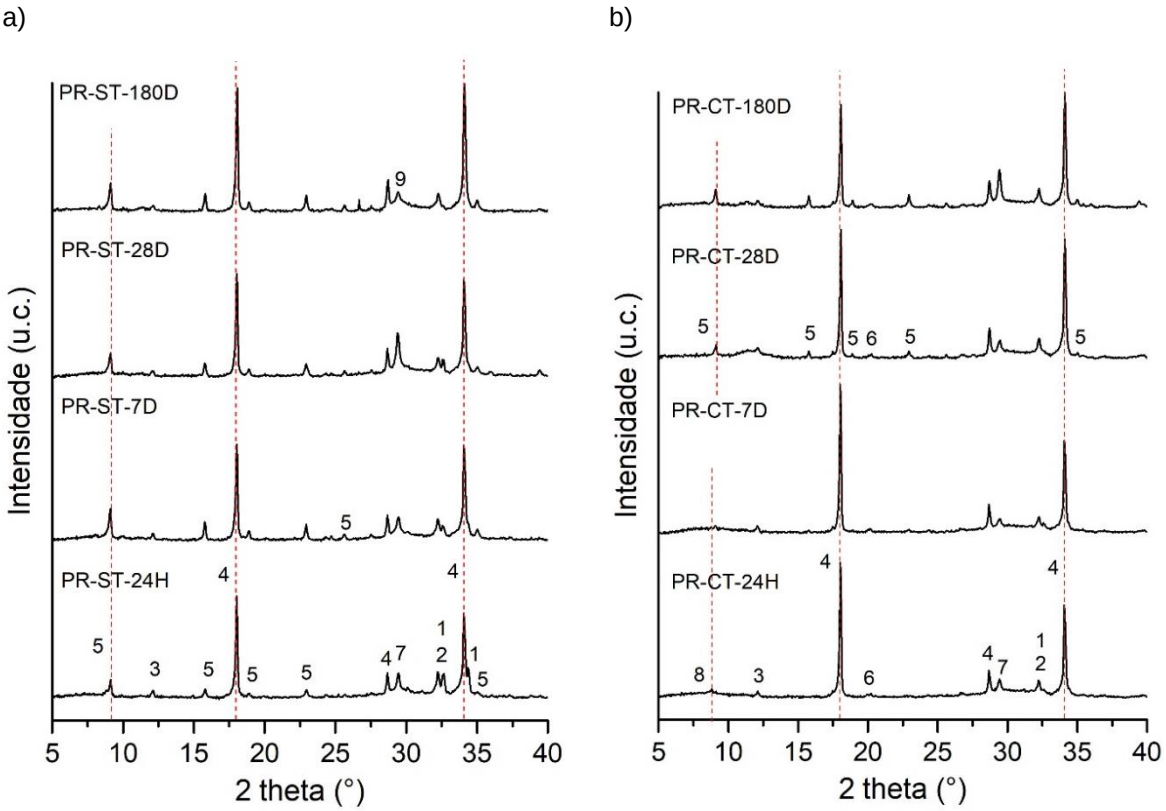


Figura 4.9 - Difratogramas das pastas de referência (PR) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato; 7 – calcita; 9- C-S-H.

Nos difratogramas, verifica-se, de uma forma geral, a presença das principais fases cimentícias, como alita (C_3S), belita (C_2S) e ferroaluminato tetracálcico (C_4AF), bem como fases provenientes da hidratação do cimento Portland, como portlandita, etringita, monossulfoaluminato (pastas sob cura térmica), calcita e os compostos de silicatos de cálcio hidratados.

Em relação à portlandita, nota-se que existe um aumento na intensidade dos picos caracteristicos dessa fase (17,97°; 34,06°) com o avanço da idade, já esperado devido à evolução das reações de hidratação com o tempo. Existe também uma tendência de aumento da intensidade desses picos nas pastas sob cura térmica, devido à menor solubilidade da portlandita em temperaturas elevadas [180].

Em relação à etringita, notam-se picos bem definidos para todas as idades nas pastas sem tratamento térmico- ST (9,13°; 15,81°; 18,94°; 22,90°). Porém, nas pastas com cura térmica, nas idades de 24 h e 7 dias, há ausência dos picos de etringita, devido à desestabilização promovida pelo aumento da temperatura. Isso está de acordo com a literatura, pois temperaturas acima de 65 °C já seriam suficientes para provocar a decomposição da etringita, devido à instabilidade termodinâmica, ficando na matriz sob

forma de monossulfato e os íons sulfato. Estes íons poderão ficar na solução de poros ou serem adsorvidos na fase C-S-H [21,104, 122].

Em decorrência disso, surgiram nesses difratogramas (PR-CT-24H e PR-CT-7D) discretos picos de monossulfoaluminatos - AFm (8,64°; 19,93°). A presença de AFm é de difícil detecção por DRX, devido algumas características, como baixa cristalinidade, politipismo, mudanças na composição e alterações na posição dos picos [181].

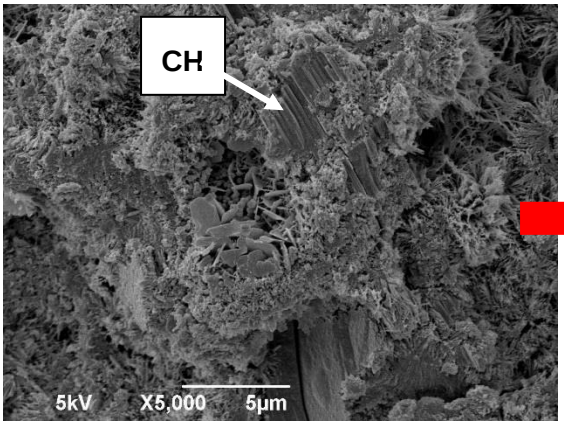
Verifica-se, no entanto, que os picos de etringita surgem nas pastas sob cura térmica na idade de 28 dias, possivelmente a partir da conversão gradativa do monossulfato em etringita, quando reagem com os íons sulfato disponíveis na solução de poros ou dessorvidos da fase C-S-H, conforme relatado na literatura [21,104,109], promovendo o mecanismo da DEF.

A Tabela 5 apresenta as fases de hidratação do cimento Portland mais apresentadas nos DRX das pastas de todas as composições e suas atribuições.

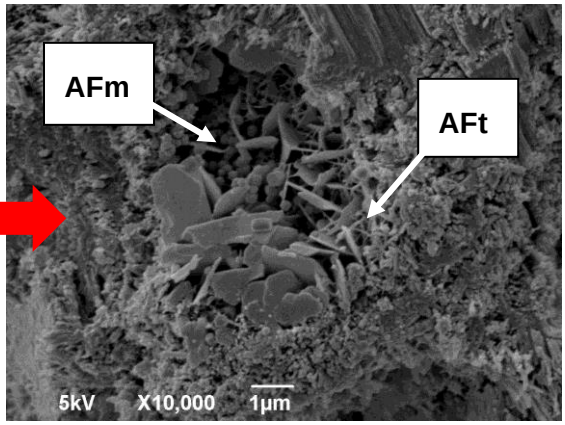
Tabela 5 – Principais fases de hidratação do cimento Portland observadas nos DRX.

Atribuição	Nome	Composto	Principais picos observados	Código ICCD
1	Alita	C_3S	29,53; 32,22°; 32,77°; 34,44°	00-009-0352
2	Belita	C_2S	32,16°; 32,59°	01-083-0460
3	Brownmillerite, syn (ferroaluminato tretracálcico)	C_4AF	12,19°	00-010-0032
4	Portlandita	$Ca(OH)_2$	17,97°; 34,06°	00-001-1079
5	Etringita	-	9,13°; 15,81°; 18,94°; 22,90; 35,02°	00-013-0350 / 00-041-1451
6	Monossulfoaluminato (Óxido de sulfoaluminato de cálcio hidratado) $Ca_4Al_2SO_{10} \cdot 12H_2O$	C-A-O-Š-H	9,93°; 19,93°	00-018-0275
7	Calcita	$CaCO_3$	29,36°	01-072-1937
8	Óxido de sulfoaluminato de cálcio hidratado $Ca_4Al_2SO_{10}.16H_2O$	C-A-O-Š-H	8,64°; 17,33°; 26,13°	00-044-0602
9	Silicato de cálcio hidratado	C-S-H	8,03°; 28,68; 29,36; 30,06; 31,82°; 32,05; 35,59°; 36,19°	00-009-0210 / 00-003-0548 / 00-033-0306
10	*Gismondine* (Silicoaluminato de cálcio hidratado) $CaAl_2Si_2O_8.4H_2O$	C-A-S-H	12,14°; 18,03°	01-072-0467
11	Óx. de carboaluminato de cálcio hidratado $Ca_4Al_2O_6CO_3.11H_2O$	C-A-O-C-H	11,67°	00-041-0219

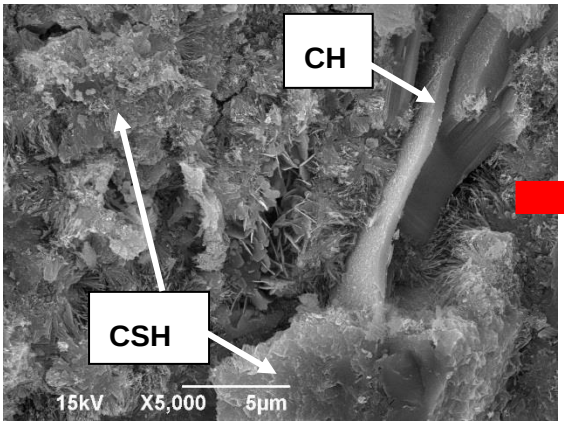
Na Figura 4.10 tem-se as imagens de MEV das pastas de referência sob cura térmica (PR-CT), nas idades de 28 e 180 dias. Nota-se a presença de fases com morfologias semelhantes à portlandita (CH); monossulfoaluminato hidratado de cálcio (AFm); bem como fase semelhante à etringita (AFt) e C-S-H.



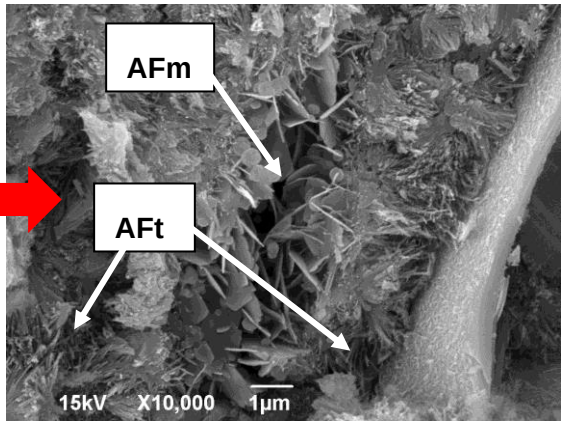
a) PR-28D



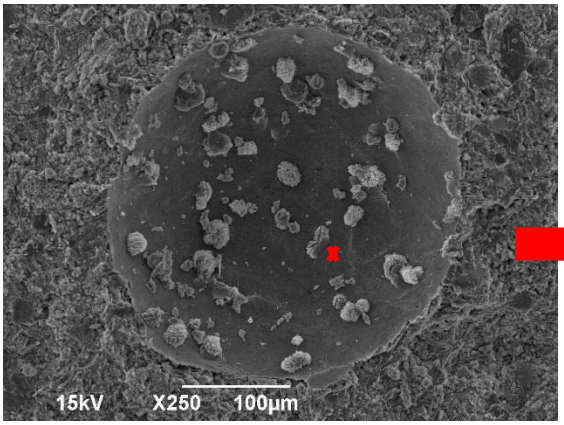
b) PR-28D



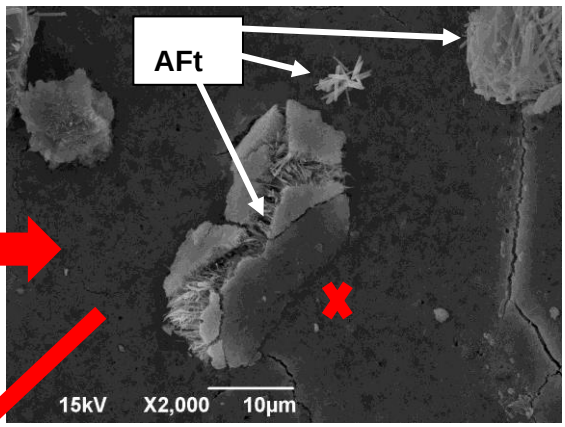
c) PR-180D



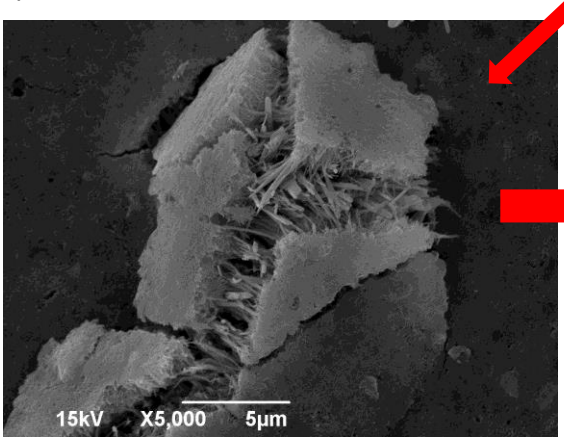
d) PR-180D



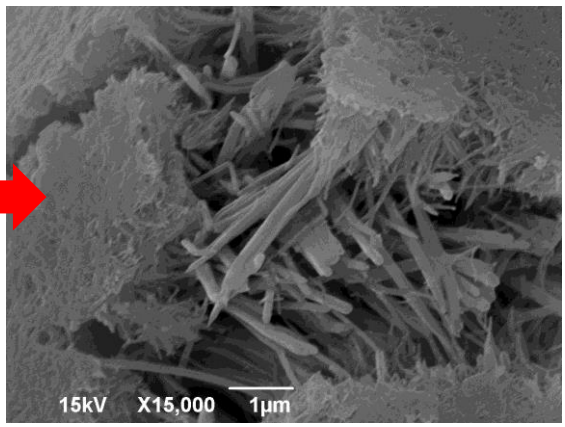
e) PR-180D



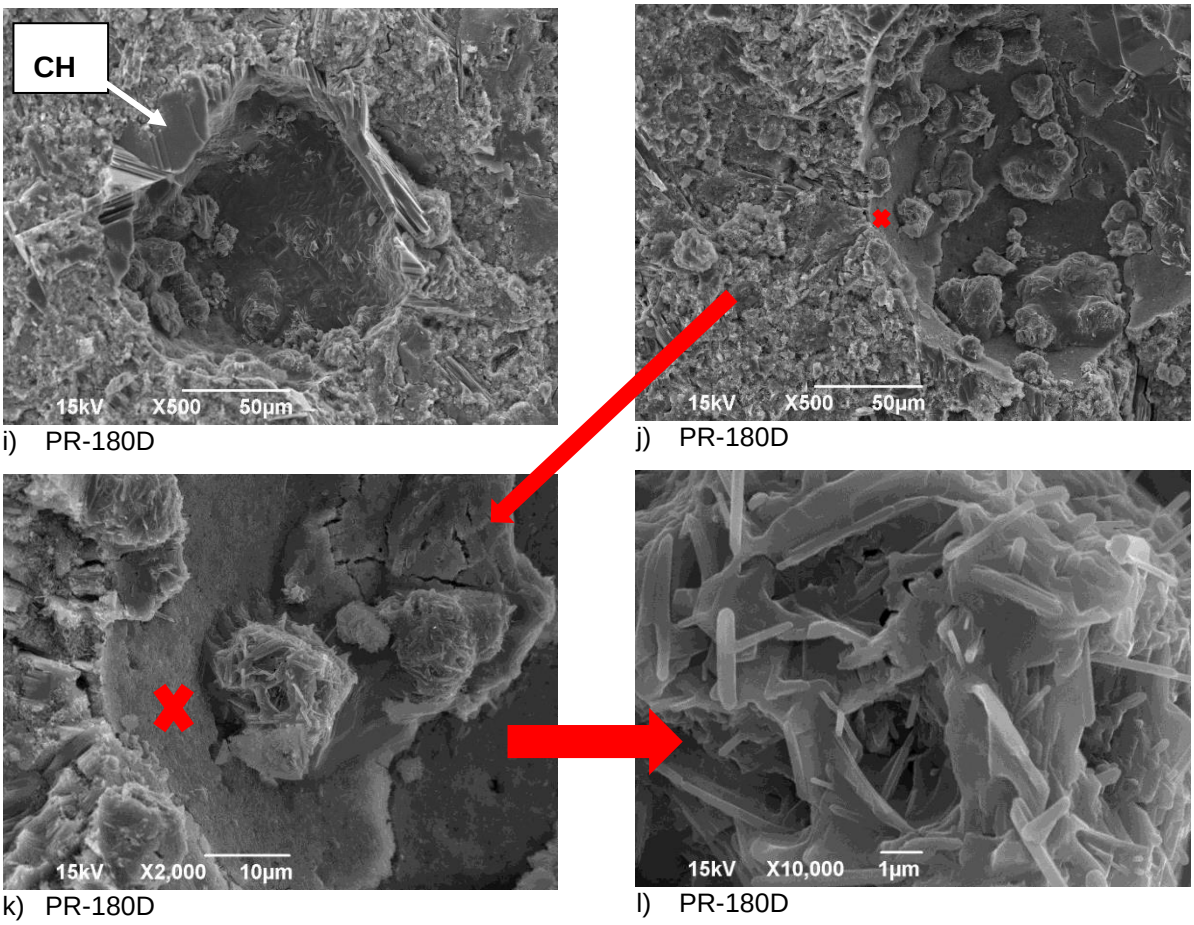
f) PR-180D



g) PR-180D



h) PR-180D



i) PR-180D j) PR-180D

k) PR-180D l) PR-180D

Figura 4.10 - Imagens de MEV para PR sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias.

Na Figura 4.10*c*, verifica-se presença de fase C-S-H amorfa, bem como portlandita. Na Figura 4.10*d* notam-se agulhas de etringita contornando uma grande placa de portlandita. Nas Figura 4.10*e-h*, têm-se as imagens de um grande poro com formação dos cristais de etringita tardia. Na Figura 4.10*f*, vê-se aglomerado em forma circular de micro-agulhas de etringita (morfologia tipo bola), bem como ao centro da figura vê-se uma espécie de corpo massivo transicional de sulfoaluminatos, de onde se diferenciam as agulhas de etringita neoformada. Na Figura 4.10*l*, nota-se um aglomerado de cristais de monossulfato [182] dentro do poro apresentado na Figura 4.10*j*.

Na Figura 4.11 são apresentados os perfis térmicos das pastas de referência (PR) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

Observa-se nos perfis térmicos, para todas as idades e em ambos os regimes de cura, a existência de dois picos no DTG. O primeiro pico encontra-se na faixa de temperatura de 40 a 150 °C, sendo composto pela sobreposição de diferentes decomposições. Aproximadamente de 40 a 150 °C, ocorre principalmente à remoção da água livre

residual e perda de água quimicamente combinada das fases C-S-H e etringita. Na faixa de 150 a 180 °C tem-se a decomposição de fases como monocarboaluminato e monossulfoaluminato de cálcio hidratado [183]. O segundo pico encontra-se no intervalo de temperatura de 400 a 500 °C e corresponde à perda de massa devido à desidroxilação da portlandita [12,156].

Além desses, tem-se o pico observado próximo à 700 °C, devido à decomposição da calcita, $CaCO_3$, e/ou outras fases carbonatadas [8,184].

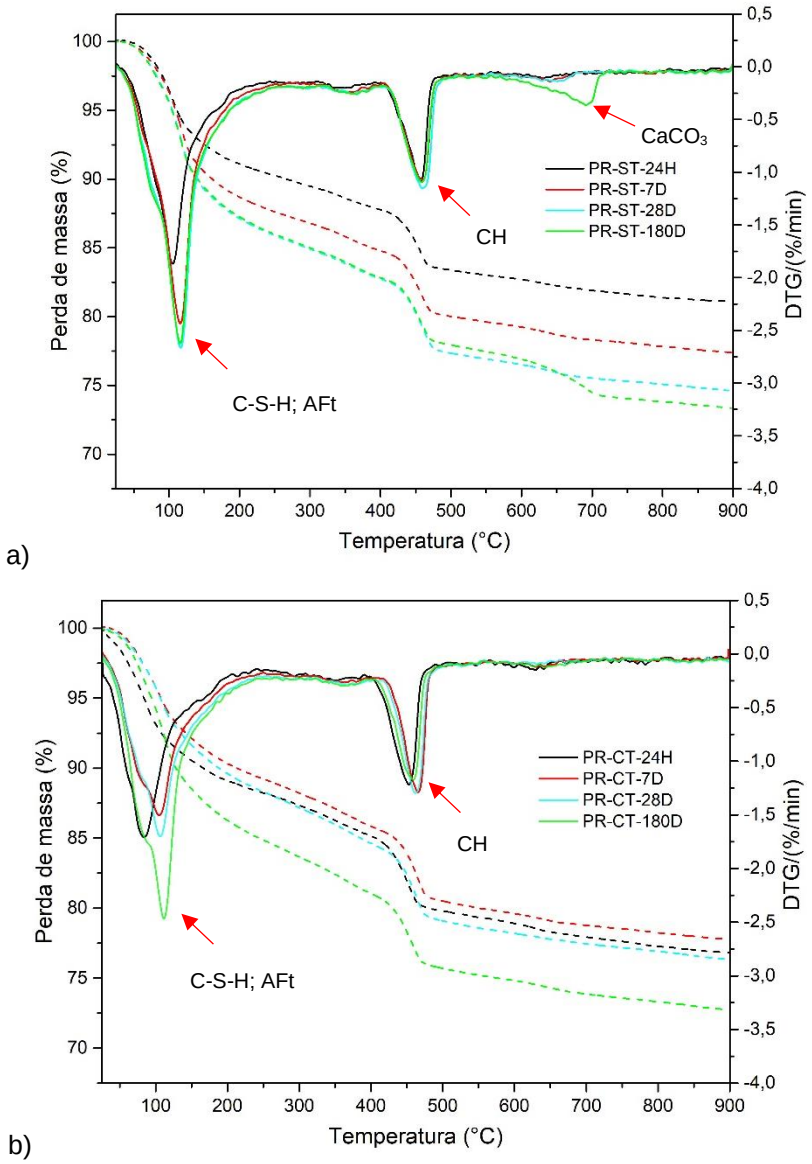


Figura 4.11 – Perfis térmicos das pastas de referência (PR) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT).

Na Figura 4.12 são apresentados os espectros das pastas de referência (PR), nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b), respectivamente.

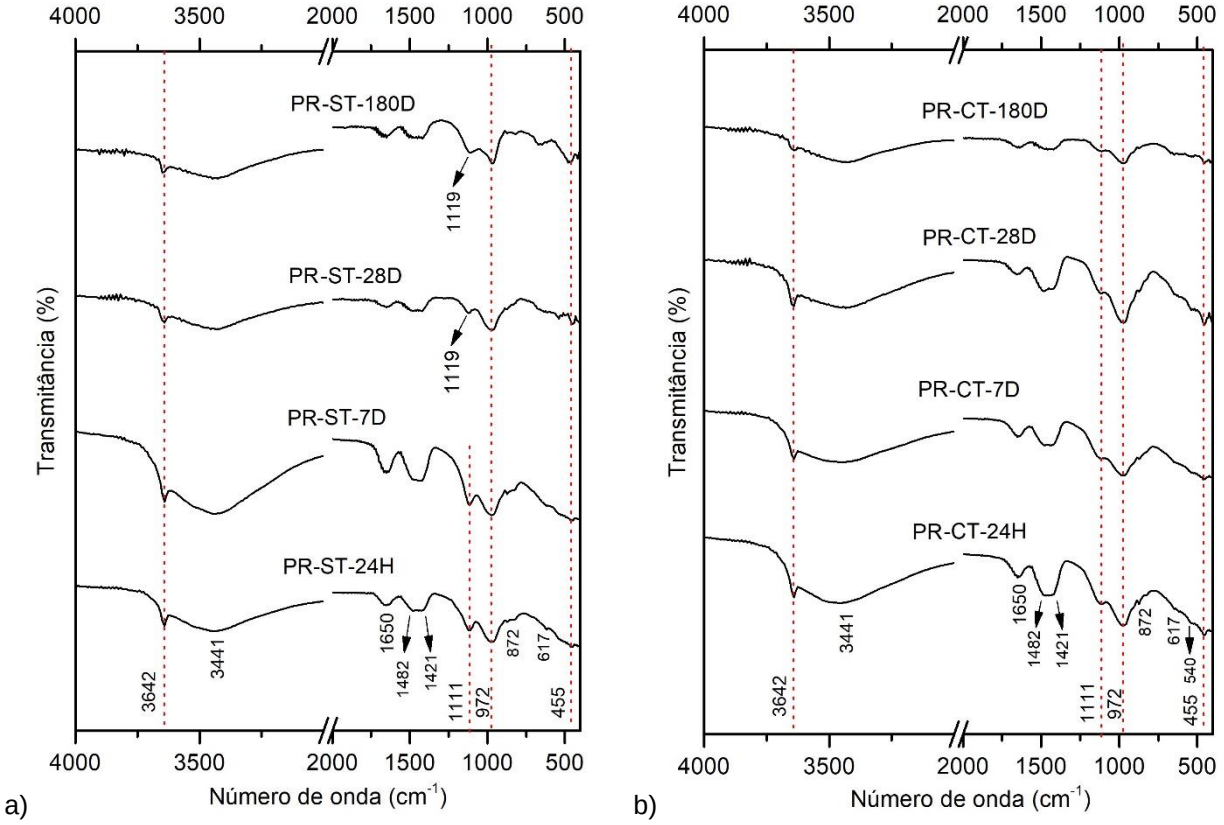


Figura 4.12 - Gráficos de FTIR das pastas de referência (PR). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT.

Analisando os espectros, nota-se uma banda estreita em 3642 cm^{-1}, atribuída à vibração de estiramento do hidróxido (-OH) da portlandita [12,185].

A banda de absorção larga e fraca identificada por volta de 3441 cm^{-1} é devido aos estiramentos simétricos e assimétricos O-H da água adsorvida nos produtos de hidratação do C-S-H e de sulfoaluminatos [183,185].

A banda em torno de 1650 cm^{-1} é decorrente de vibrações de deformação simétrica de moléculas H-O-H de água adsorvida do C-S-H e etringita [183,186].

As bandas na faixa de 1482, 1421 e 872 cm^{-1} são atribuídas aos estiramentos assimétricos e deformações simétricas C-O do grupo CO_3^{-2} como vibração do carbonato de cálcio, respectivamente [185].

As bandas observadas em torno de 1111 cm^{-1} e 617 cm^{-1} podem estar atribuídas à etringita e monossulfoaluminatos [183,185]. Nota-se que nos espectros sob cura térmica

(b), essas bandas estão mais alargadas, possivelmente devido à decomposição da etringita.

Nos espectros das pastas de 28 e 180 dias, sem tratamento térmico, observam-se bandas em 1119 cm^{-1}, que podem ser atribuídas ao estiramento Si-O do C-S-H mais polimerizado, sobrepondo as bandas do SO_4^{2-} . Segundo HIDALGO *et al.* [185], bandas largas em aproximadamente 1110 – 1130 cm^{-1}, podem ser atribuídas ao C-S-H com Ca/Si < 1,4, sobrepondo a banda principal da etringita. A existência dessas bandas em 1119 cm^{-1} foi verificada em todas as pastas (PR, PNS, PNMK e PNS+NMK), aos 28 e 180 dias, no regime de cura sem tratamento térmico.

As bandas verificadas em 972 cm^{-1} são devido ao estiramento assimétrico das vibrações Si-O do tetraedro SiO_4^{4-} presente na fase C-S-H [185,186], sofrendo grande influência a depender da razão Ca/Si.

Nos espectros sob cura térmica surge uma banda em 540 cm^{-1}, que pode estar relacionada às vibrações de estiramento de grupos Al-O, referentes à octaedros AlO_6 de sulfoaluminatos hidratados.

A banda em 455 cm^{-1} pode estar atribuída, ao mesmo tempo, às vibrações de flexão associadas às ligações O-Si-O no gel C-S-H e C_3S em relação ao cimento anidro [183]. ZHAO et al. [187] atribuíram as bandas na faixa de 533-451 cm^{-1} aos modos de deformação e flexão O-Si-O dos tetraedros de SiO_4.

4.2.2. Pasta com adição de nanosílica (PNS)

Na Figura 4.13 são apresentados os difratogramas das pastas com adição de nanosílica (PNS) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b). As denominações e referências das fases foram apresentadas na Tabela 5, anteriormente.

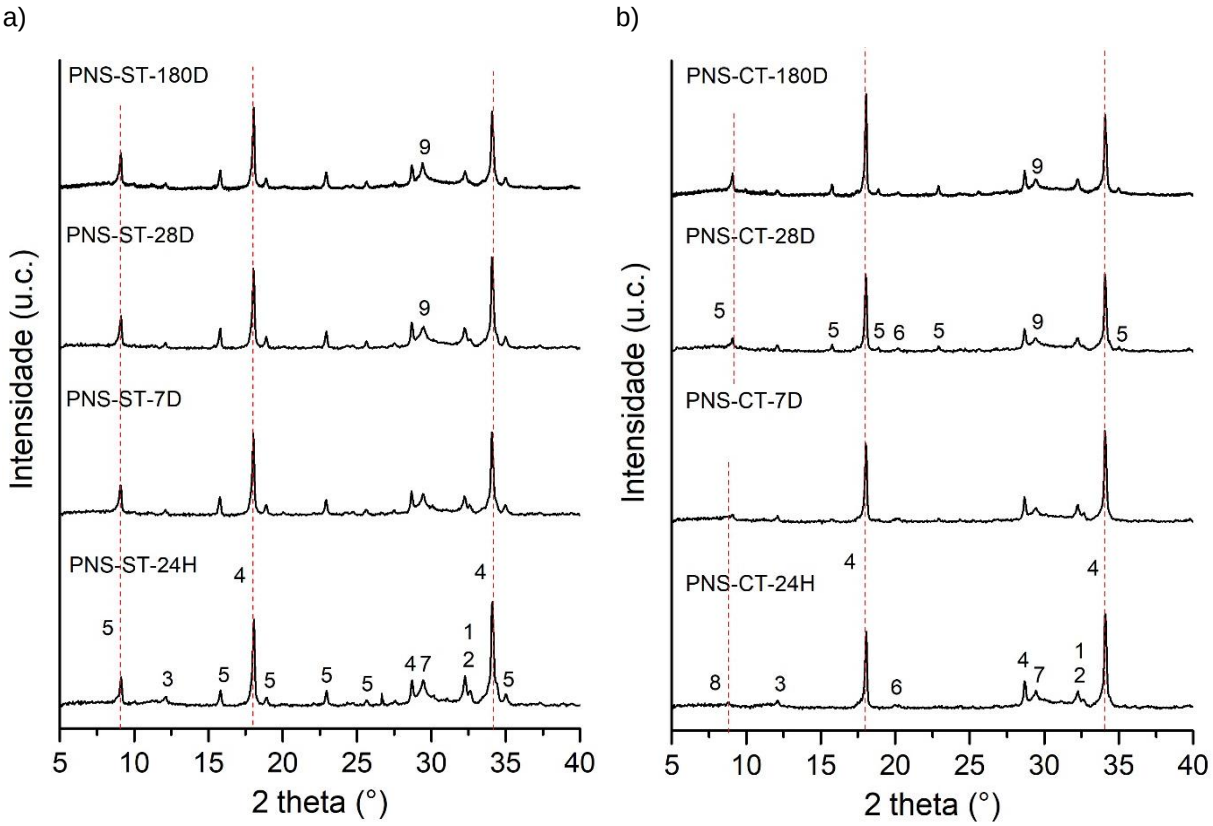


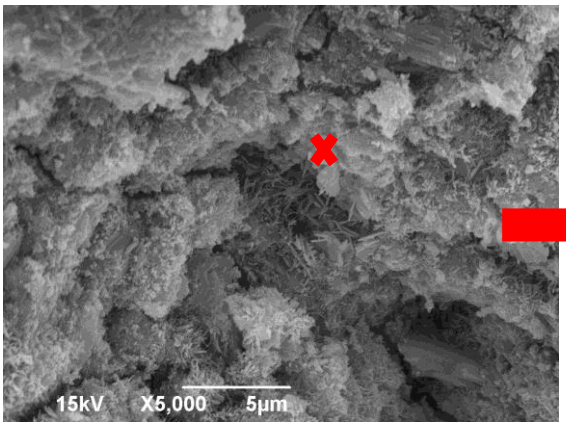
Figura 4.13 - Difratogramas das pastas com adição de nanosílica (PNS) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H.

As pastas com adição de nanosílica apresentaram as mesmas fases das pastas de referência, porém o comportamento das pastas com o tempo foi diferente, como será explicado a seguir. Não foi observado aumento nos picos de portlandita (17,97°; 34,06°) com o avanço da idade, nem em relação ao procedimento de cura térmica. Uma das razões para isso, pode ser a característica pozolânica dessa adição, que tende a reagir com os compostos de $Ca(OH)_2$. Apesar da solubilidade da portlandita ser diminuída com o aumento da temperatura, como já mencionado, existe um favorecimento das reações pozolânicas com a elevação da temperatura [156,188]. Também devido à característica pozolânica da NS, apareceram picos de base alargada (29,36°) na região dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H).

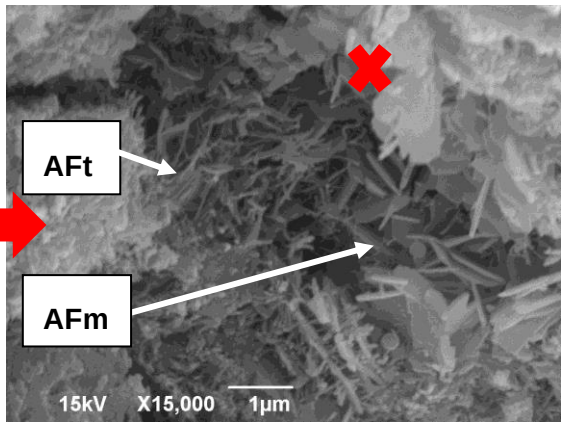
De igual modo às pastas de referência, observou-se a existência dos picos de etringita em todas as pastas com nanosílica sem tratamento térmico (9,13°; 15,81°; 18,94°; 22,90°), e a ausência de picos de etringita nas pastas sob cura térmica até 7 dias, notando-se picos de monossulfatos. Entretanto, nos difratogramas a partir de 28 dias, sob cura térmica, os picos de etringita aparecem devido à DEF. Pode-se afirmar, de fato, que nesse tempo houve a formação da etringita tardia, pois nas pastas sob cura térmica não foram vistos picos característicos de etringita nas idades iniciais (até 7 dias),

apenas de monossulfato, conforme mecanismo de ocorrência da patologia. Assim, esses picos só apareceram em idades posteriores (28 dias), caracterizando DEF. Esses resultados foram confirmados por imagens obtidas por MEV, apresentadas a seguir.

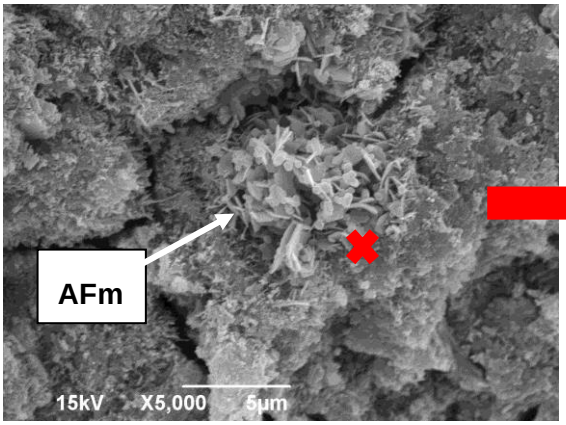
Na Figura 4.14 tem-se as imagens de MEV das pastas com adição de nanosílica sob cura térmica (PNS-CT), nas idades de 28 e 180 dias. Notou-se a presença de fases semelhantes à monossulfoaluminatos (Figura 4.14*b,d,j*), formação de etringita tardia tipo bola dentro de poros (Figura 4.14*f*), bem como envolvida na pasta (Figura 4.14*g*), sempre com presença de portlandita (CH) nas proximidades.



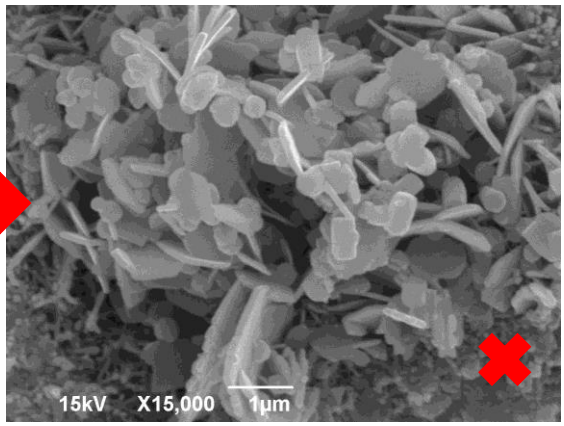
a) PNS-28D



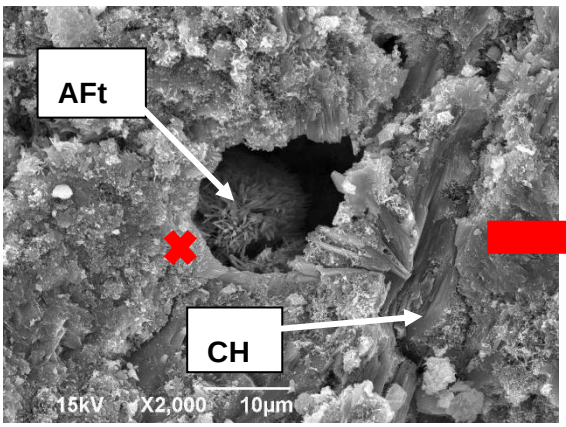
b) PNS-28D



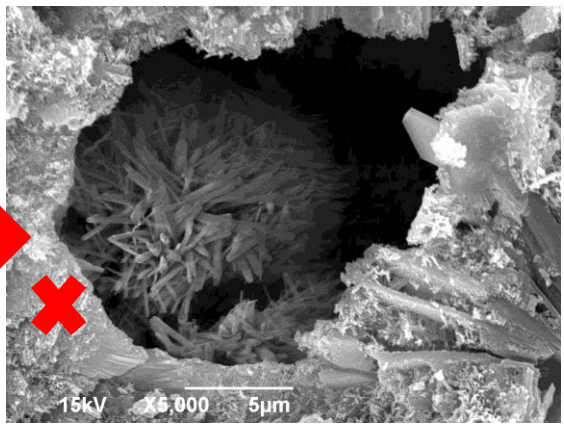
c) PNS-28D



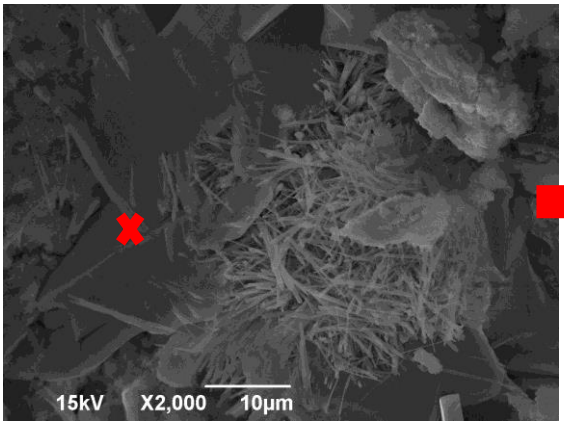
d) PNS-28D



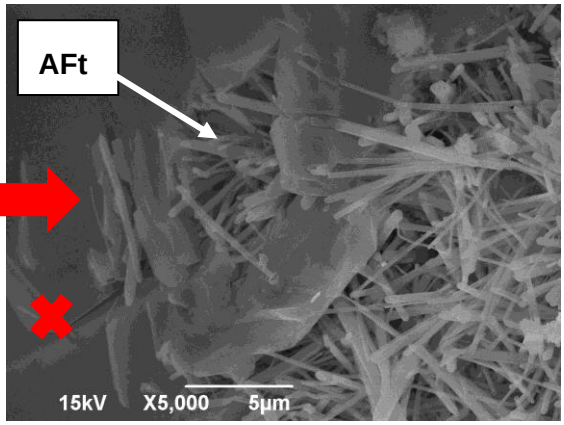
e) PNS-180D



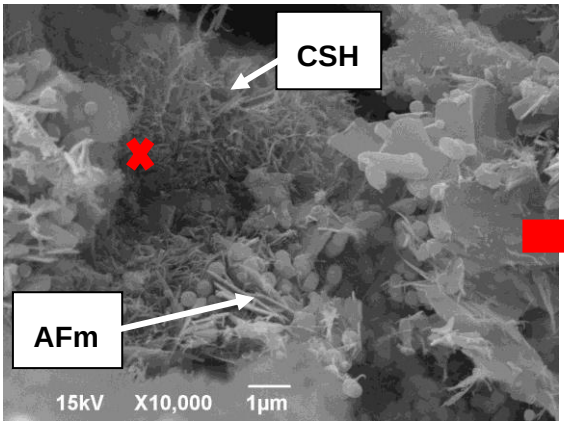
f) PNS-180D



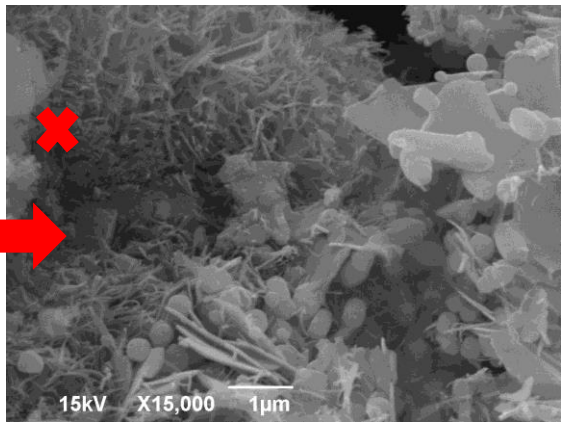
g) PNS-180D



h) PNS-180D



i) PNS-180D



j) PNS-180D

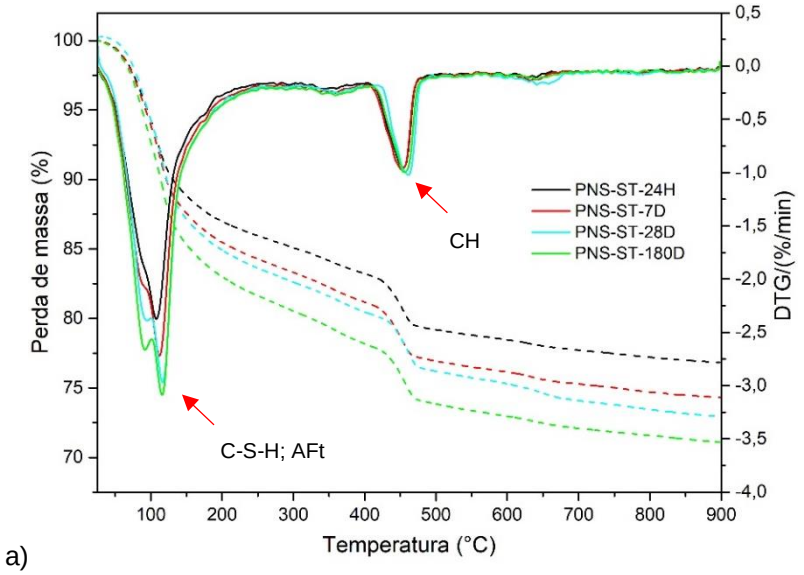
Figura 4.14 - Imagens de MEV para PNS sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias.

Na Figura 4.15 são apresentados os perfis térmicos das pastas com adição de nanosílica (PNS) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

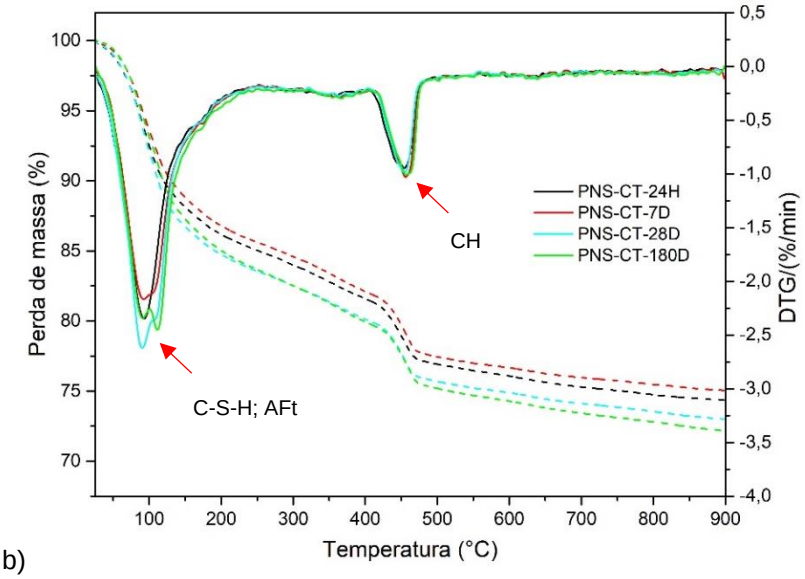
De forma análoga à pasta de referência (PR), o DTG da pasta com nanosílica (PNS) apresenta dois picos principais, correspondendo o primeiro à remoção da água livre e decomposição das fases C-S-H e etringita (40 - 150 °C) e o segundo à desidroxilação da portlandita (400 – 500 °C). Nota-se, no entanto, que a presença da NS promoveu aumento dos picos na região de decomposição do C-S-H e etringita, em relação à pasta de referência. Isso ocorreu, possivelmente, devido ao C-S-H adicional formado a partir da inserção da NS na matriz, conforme esquema da Figura 2.6.

Observou-se que os picos da desidroxilação de portlandita (400 – 500 °C) permaneceram praticamente constantes com o avanço da idade, possuindo menores áreas quando comparados aos mesmos picos na pasta de referência, indicando a característica pozolânica da NS.

Os resultados quantitativos de perda de massa referentes à esses picos serão apresentados no tópico 4.3, juntamente com as demais composições de pastas cimentícias estudadas nessa tese.



a)



b)

Figura 4.15 – Perfis térmicos das pastas com adição de nanosílica (PNS) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT).

Na Figura 4.16 são apresentados os espectros da pasta com adição de nanosílica (PNS), nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b), respectivamente.

Os espectros das pastas com nanosílica apresentam bandas semelhantes aos de PR e que já foram referenciadas anteriormente. Logo, para não ficar repetitivo, serão discutidas aqui as bandas principais na região dos silicatos e sulfoaluminatos hidratados, de maior relevância para o tema em questão.

Como a inserção de NS às pastas promoveu um aumento de C-S-H, nota-se uma maior intensidade nas bandas em 972 cm^{-1}, devido ao estiramento assimétrico das vibrações Si-O do tetraedro SiO_4^{4-} presente nessa fase [185,186].

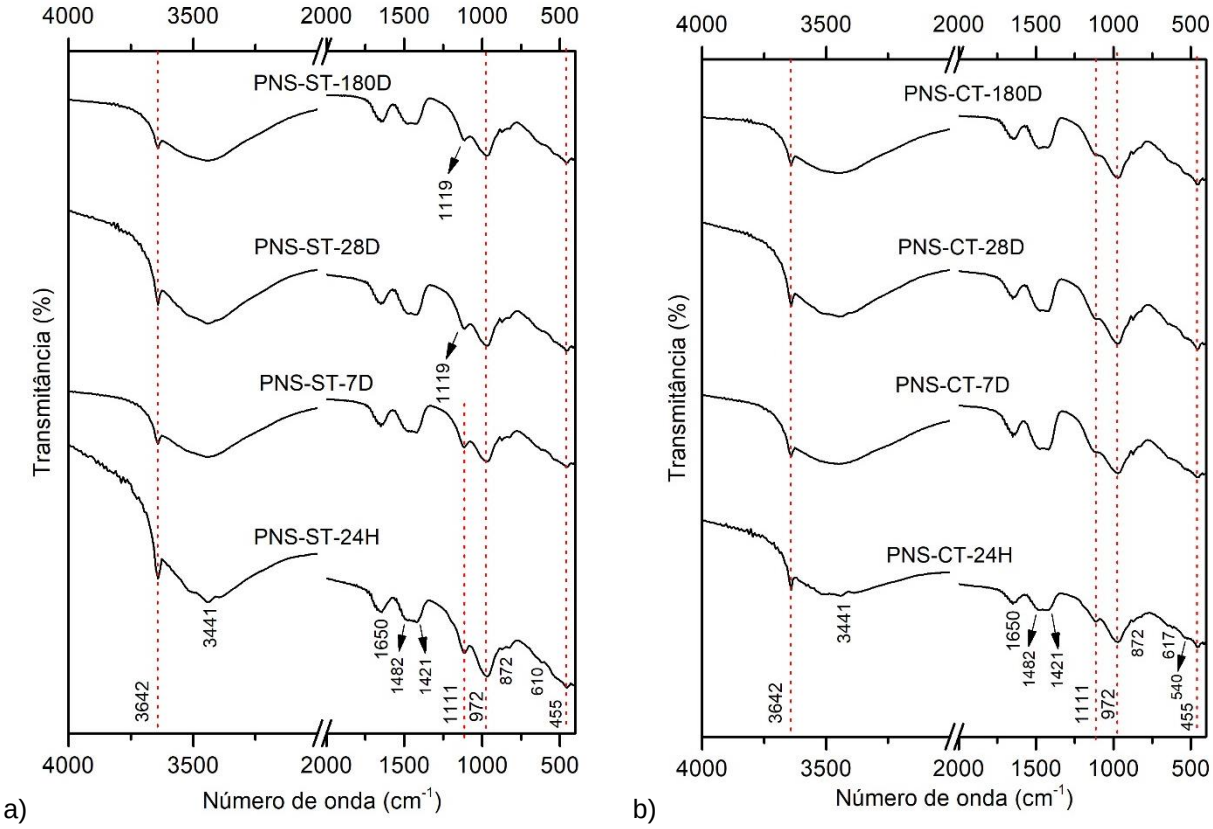


Figura 4.16 - Gráficos de FTIR das pastas com adição de nanosílica (PNS). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT.

As bandas observadas em torno de 1111 cm^{-1} e 617 cm^{-1} podem estar atribuídas à etringita e monossulfoaluminatos [183,185]. Nota-se que nos espectros das pastas sob cura térmica (b), essas bandas estão mais alargadas, e neste caso, possivelmente existem duas razões: a decomposição da etringita em decorrência da elevação de temperatura do ciclo térmico, bem como à possível formação de C-S-H adicional em decorrência da inserção de NS. Isso porque bandas largas em aproximadamente 1110 – 1130 cm^{-1}, podem ser atribuídas às vibrações Si-O do C-S-H, sobrepondo a banda principal da etringita [185,189].

4.2.3. Pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK)

Na Figura 4.17 são apresentados os difratogramas de raios-X das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

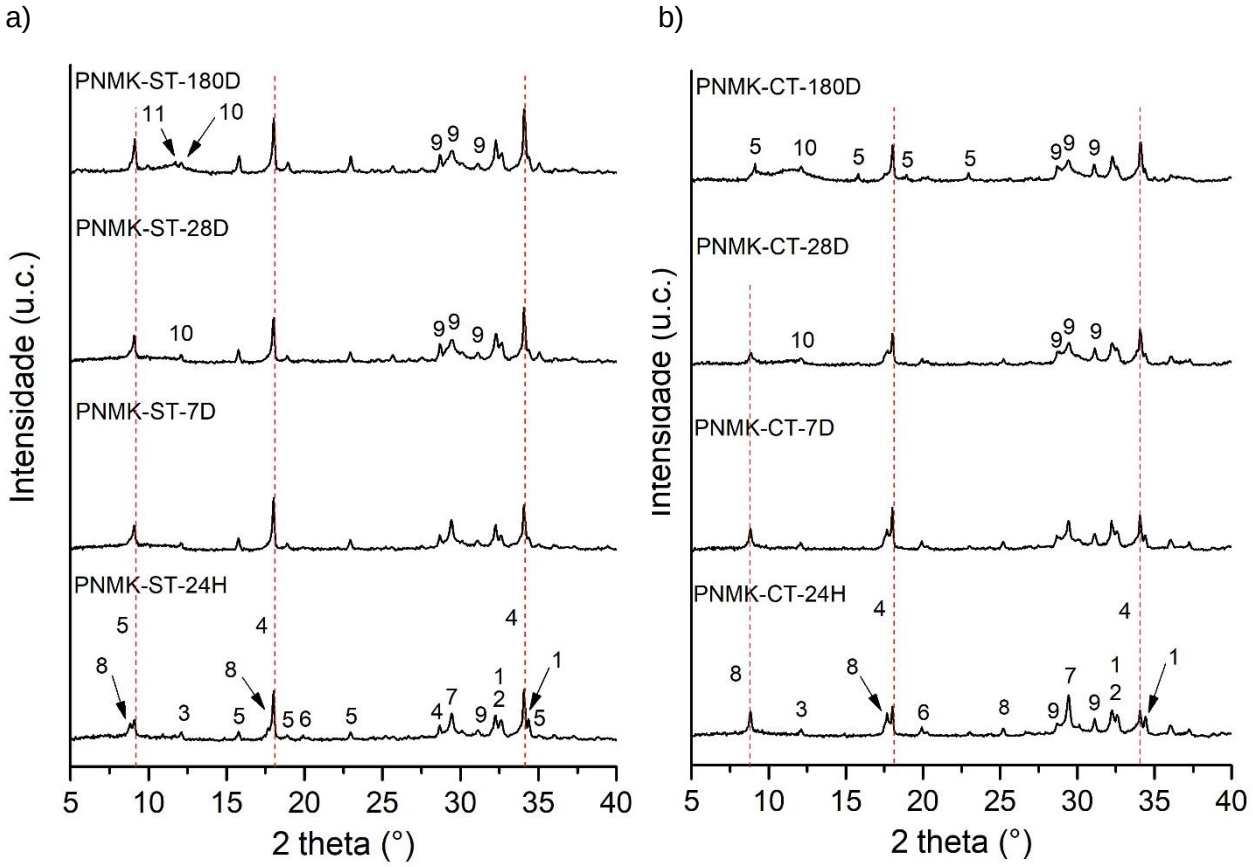


Figura 4.17 - Difratogramas das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H; 10- C-A-S-H; 11- Monocarboaluminato.

As pastas com adição de nano-metacaulim apresentaram além das fases já vistas nas pastas de referência, outras fases relacionadas à hidratação cimentícia: silicoaluminato de cálcio hidratado - *gismondine* (C-A-S-H): 12,14°; óxido de sulfoaluminato de cálcio hidratado ou monossulfoaluminato (C-A-O-Š-H): 8,64°;17,33° e óxido de carboaluminato de cálcio hidratado ou monocarboaluminato (C-A-O-C-H): 11,67°. A presença dessas fases também pôde ser confirmada nos resultados de DTG, onde foram observados ombros na faixa de temperatura entre 150 - 180 °C, podendo indicar a perda de massa relacionada à decomposição de monossulfoaluminatos [190], bem como de hidratos com alumina, como C-A-H, C-A-S-H e carboaluminatos [68,191].

Além disso, nota-se que essas pastas apresentaram maiores picos de monossulfoaluminatos de cálcio hidratados (AFm), em relação às pastas de referência (PR) e às pastas com nanosílica (PNS). Isso se deve à presença de alumina na composição química do nano-metacaulim, que provavelmente aumenta a relação Al_2O_3/SO_3 da solução e favorece a precipitação de monossulfato [114,134,135]. A presença de AFm pôde ser confirmada por DTG (ombros/picos próximos à 180°C) e

imagens obtidas por MEV, onde vê-se placas hexagonais, a maioria de dimensões nanométricas.

Esse favorecimento de formação de fases de silicatos / sulfatos / carbonatos de cálcio hidratados com incorporação de Al^{3+} na estrutura (C-A-S-H; C-A-O-Š-H; C-A-O-C-H) ocorre devido ao aumento da disponibilidade de íons aluminato a partir da hidrólise do nano-metacaulim [61], que é composto por 50,44% de Al_2O_3 (Tabela 2). Outros autores também verificaram a formação de compostos hidratados com Al a partir da incorporação de metacaulim: MORSY et al. [66]; GHODDOUSI et al. [67]; DIADAMONY et al. [68]; JAMSHEER et al. [69].

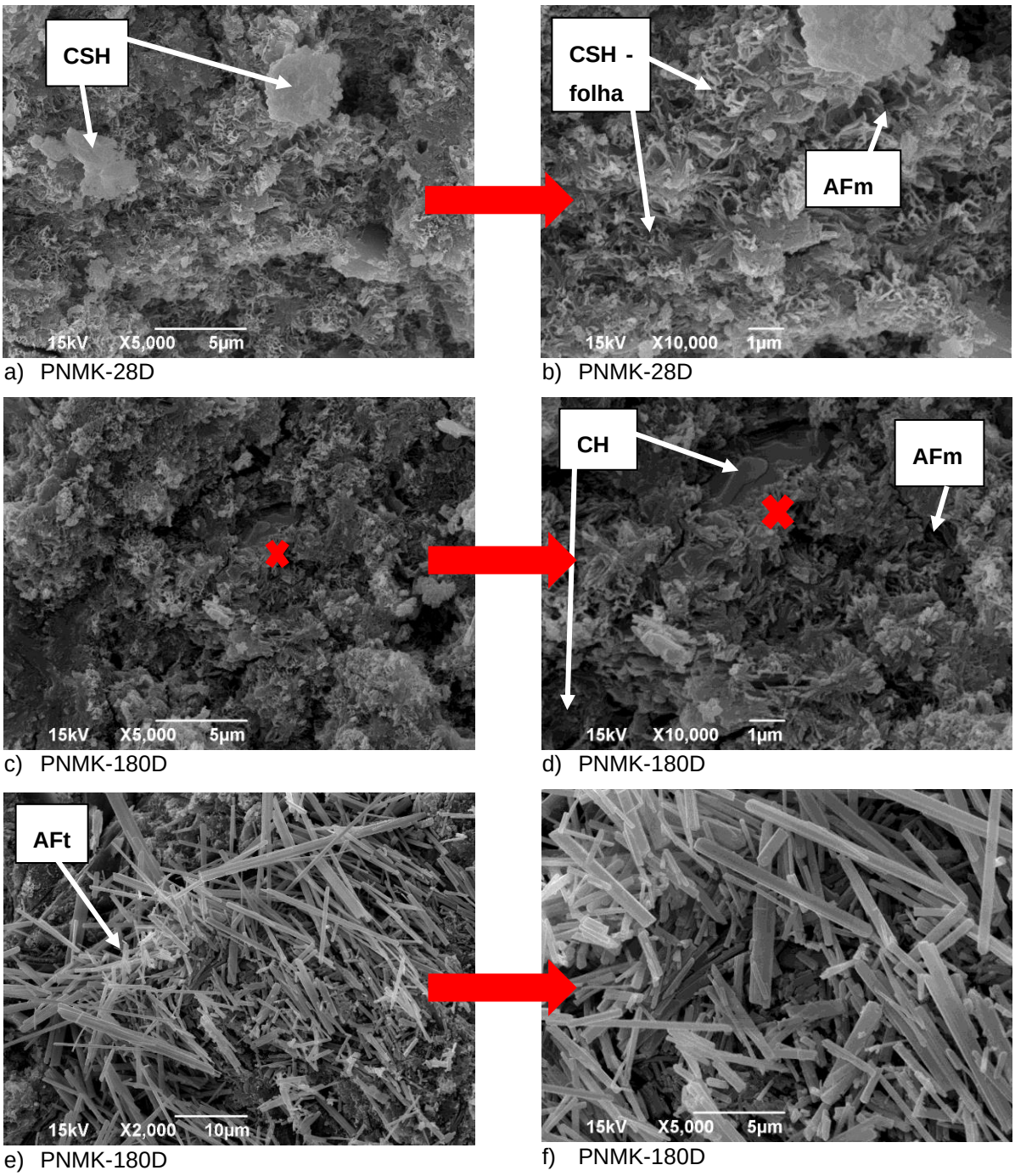
O surgimento dessas fases hidratadas podem trazer benefícios quanto às propriedades mecânicas e de durabilidade da microestrutura, pois um maior número de hidratos favorece o refinamento de poros, já observado por diversos pesquisadores [69,192–197].

Em relação à fase portlandita, verifica-se, de uma forma geral, uma grande redução na intensidade dos picos (17,97°; 34,06°), quando comparados à PR e PNS, com apenas 24 horas de hidratação. Isso demonstra elevada atividade pozolânica do NMK para o teor de incorporação utilizado (10%), tanto para o regime sem tratamento térmico (ST) quanto para cura térmica (CT). Entretanto, nas pastas sob cura térmica, nota-se maior redução dos picos de portlandita, devido aceleração da reação pozolânica com a elevação da temperatura [156,188].

Em relação aos picos de etringita, observou-se a presença deles em todas as idades nas pastas sem tratamento térmico (9,13°; 15,81°; 18,94°; 22,90°), como esperado. Nas pastas sob cura térmica, houve a ausência dos picos de etringita até 28 dias, comportamento distinto do observado nas pastas já analisadas: PR e PNS. Para PNMK, os primeiros picos de etringita, provenientes da DEF, foram vistos apenas nos difratogramas com 180 dias de hidratação e com menores intensidades quando comparados à PR e PNS. Esse resultado está de acordo com as imagens de MEV, onde não foram observados cristais de etringita tardia nas pastas sob cura térmica com 28 dias, apenas com 180 dias.

Logo, observou-se que o uso de NMK postergou a formação da etringita tardia. Isso pode estar relacionado ao seu maior teor de alumina, diminuindo a razão SO_3/Al_2O_3 da matriz, favorecendo a precipitação de monossulfoaluminato e carboaluminatos. NGUYEN et al. [9] estudaram a influência da adição de metacaulim (MK) na DEF e observaram que o teor de 10% MK não foi suficiente para eliminar a expansão das argamassas a longo prazo, porém atrasou significativamente o início da expansão.

Na Figura 4.18 tem-se as imagens de MEV das pastas com adição de nano-metacaulim sob cura térmica (PNMK-CT), nas idades de 28 e 180 dias. Nota-se a presença de fases com morfologias semelhantes à portlandita (CH); monossulfoaluminato hidratado de cálcio (AFm); bem como fase semelhante à etringita (AFt) e C-S-H.



a) PNMK-28D
b) PNMK-28D
c) PNMK-180D
d) PNMK-180D
e) PNMK-180D
f) PNMK-180D

Figura 4.18 - Imagens de MEV para PNMK sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias.

As pastas com adição de NMK sob cura térmica, aos 28 dias de hidratação, foram as únicas que não apresentaram formação de etringita tardia nessa idade, como já mencionado. Isso ocorre, possivelmente, devido à redução da razão S/Al, que favorece a formação de monossulfato (AFm), sendo vista fase semelhante na Figura 4.18*b*.

Verifica-se a presença de fase C-S-H predominantemente tipo folha, em 28 e 180 dias, sugerindo silicoaluminatos de cálcio hidratados (C-A-S-H), possivelmente com maiores razões Si/Ca e Al/Ca, conforme relatado por [13,71]. Esse tipo de morfologia é relacionado na literatura por proporcionar menor interconectividade dos poros, diminuindo a permeabilidade da matriz [71].

Aos 180 dias, verifica-se, também, a presença de portlandita (CH) e monossulfoaluminatos (Figura 4.18*d*), bem como de agulhas de etringita tardia (Figura 4.18*f*).

Na Figura 4.19 são apresentados os perfis térmicos das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

Nas pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK), foram verificados um pico e um ombro na faixa de temperatura de 40 - 200 °C. Nessa região existem sobreposições de diferentes eventos de decomposição. Aproximadamente de 40 a 150 °C, ocorre um pico principalmente devido à remoção da água livre residual e perda de água quimicamente combinada das fases C-S-H e etringita. Na faixa de 150 a 200 °C, representado no perfil através de um ombro, tem-se a decomposição de fases como monocarboaluminato, monossulfoaluminato [183,190] e C-A-S-H (silicoaluminatos de cálcio hidratados) [68,191].

Além disso, esse ombro também pode estar relacionado à decomposição de parte cristalina do C-S-H, uma vez que a decomposição da parte amorfa ocorre geralmente abaixo de 100 °C [68]. Esses resultados estão de acordo com os obtidos por DRX, uma vez que foram observados nos difratogramas de PNMK o surgimento de discretos picos de C-A-S-H; picos de monossulfato e de monocarboaluminato.

A incorporação do Al no C-S-H é favorecida pela presença de nano-metacaulim, pois através do seu processo de hidrólise há um aumento da concentração de íons aluminato na solução, como explicado na discussão dos resultados de DRX. A depender da concentração de íons sulfato na solução, os íons Al^{3+} tenderão a substituir o silício na estrutura do C-S-H [51,70], além de também formar monossulfato. MORSY et al. [66] observaram uma redução nas áreas dos picos de portlandita nos termogramas, e um aumento nas áreas dos picos correspondentes ao C-S-H, C_2ASH_8 (hidrato *gehlenite*) e

C_3ASH_6 (hidrogranada), à medida que aumentava o teor de incoporação de nano-metacaulim.

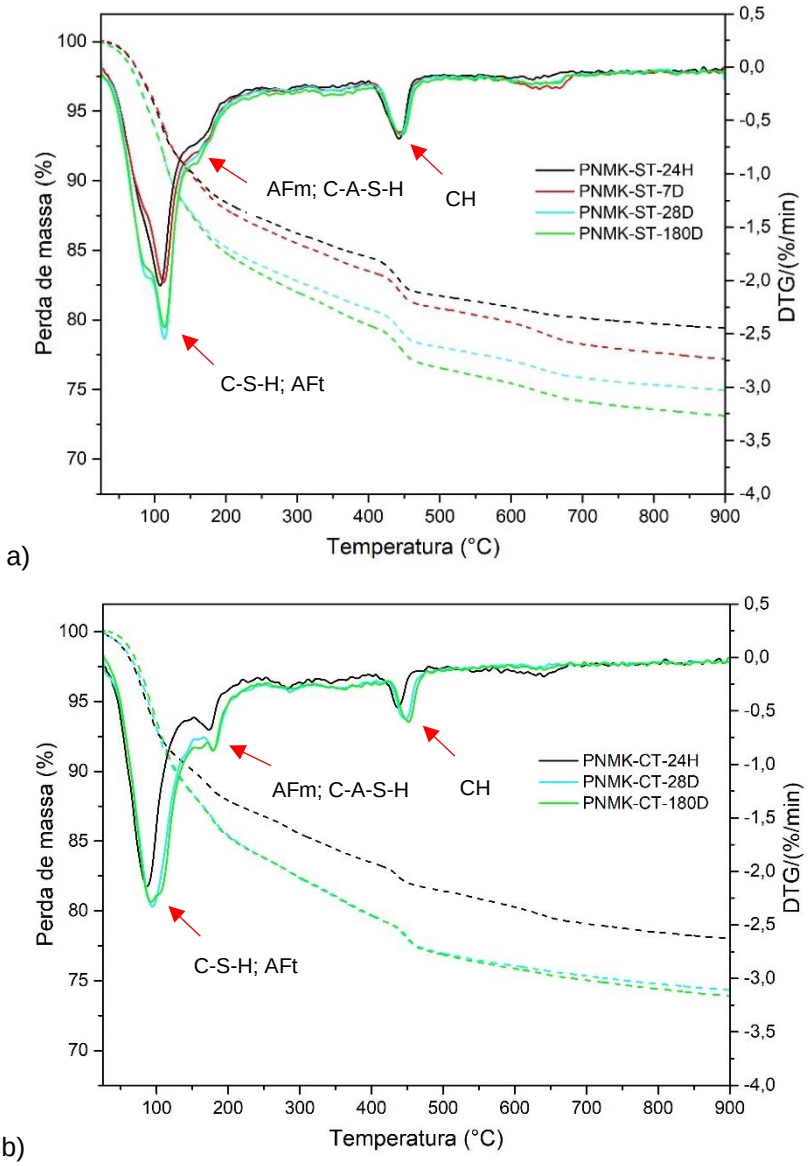


Figura 4.19 – Perfis térmicos das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) em 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT).

Nota-se que as áreas dos picos relacionado à desidroxilação da portlandita (400 – 500 °C) reduziram bastante em relação à PR e PNS, indicando que houve consumo dessa fase pelos compostos silicoaluminosos do nano-metacaulim (NMK). Essa redução pode ser vista de forma mais acentuada nos DTGs das pastas sob cura térmica, devido a aceleração das reações pozolânicas, desde 24 horas de hidratação.

ILIĆ et al. [156] testaram a atividade pozolânica do metacaulim (MK) sob cura de referência, à temperatura ambiente, e cura em autoclave. Os autores notaram que o teor de portlandita diminuiu significativamente nas pastas com adição de MK sob cura em

autoclave, e a quantidade de C-S-H aumentou proporcionalmente, concluindo que pressão e temperatura elevadas aceleraram a hidratação e a reação pozolânica dos compostos.

Como nesta tese o teor de substituição parcial de NMK foi de 10%, em relação ao cimento Portland, seria natural haver uma redução na quantidade de hidróxido de cálcio, uma vez que este é um produto da hidratação cimentícia. Porém, a reação pozolânica torna-se superior, comprovadamente pela formação de mais hidratos de silicatos e carboaluminatos, devido à reção entre o NMK e a portlandita presente.

Ao estudar o perfil térmico de pastas de cimento com adição de metacaulim, ANDRADE et al. [12] encontraram redução na quantidade de portlandita, principalmente a partir de 7 dias de hidratação. Segundo os referidos autores, esse resultado já era esperado considerando que essas pastas continham menos cimento; entretanto, o principal fator responsável pela redução foi a atividade pozolânica.

Devido o metacaulim utilizado nesta tese possuir dimensões nanométricas, a atividade pozolânica já foi observada com 24 h, pois sabe-se que um dos fatores que influencia a pozolanicidade é o tamanho das partículas da adição mineral [59,60].

Na Figura 4.20 são apresentados os espectros de infravermelho das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b), respectivamente.

Os espectros de PNMK apresentaram bandas semelhantes às pastas anteriores (PR e PNS) em 3642, 3441, 1650, 1482, 1421, 1111, 972, 617 e 455 cm^{-1} portanto com as devidas atribuições já feitas anteriormente. Entretanto, as bandas que surgiram ou que sofreram alterações serão discutidas a seguir.

Como já foi visto e discutido nas outras técnicas utilizadas, a presença da alumina na composição do NMK favoreceu a formação de monossulfatos, bem como à entrada de Al na estrutura do C-S-H, formando C-A-S-H. Isso é reforçado pelos resultados de FTIR para essas pastas. Verifica-se que surgiu uma nova banda em 770 cm^{-1}, atribuída à vibração de flexão de Si-O-Al de C-A-S-H [198,199]. Outras duas bandas surgiram, relacionadas à C-A-S-H, C-A-H e AFm: 525 cm^{-1} e 422 cm^{-1}, atribuídas às vibrações de flexão de Al-O-Al e O-Al-O, respectivamente [71,198]. Nota-se, também, que essas bandas se acentuam nas pastas sob cura térmica, justamente devido ao aumento da temperatura, que favorece a formação de compostos AFm. Esses resultados estão de acordo com DRX e DTG para as pastas sob cura térmica, onde foi constatada maior presença de AFm.

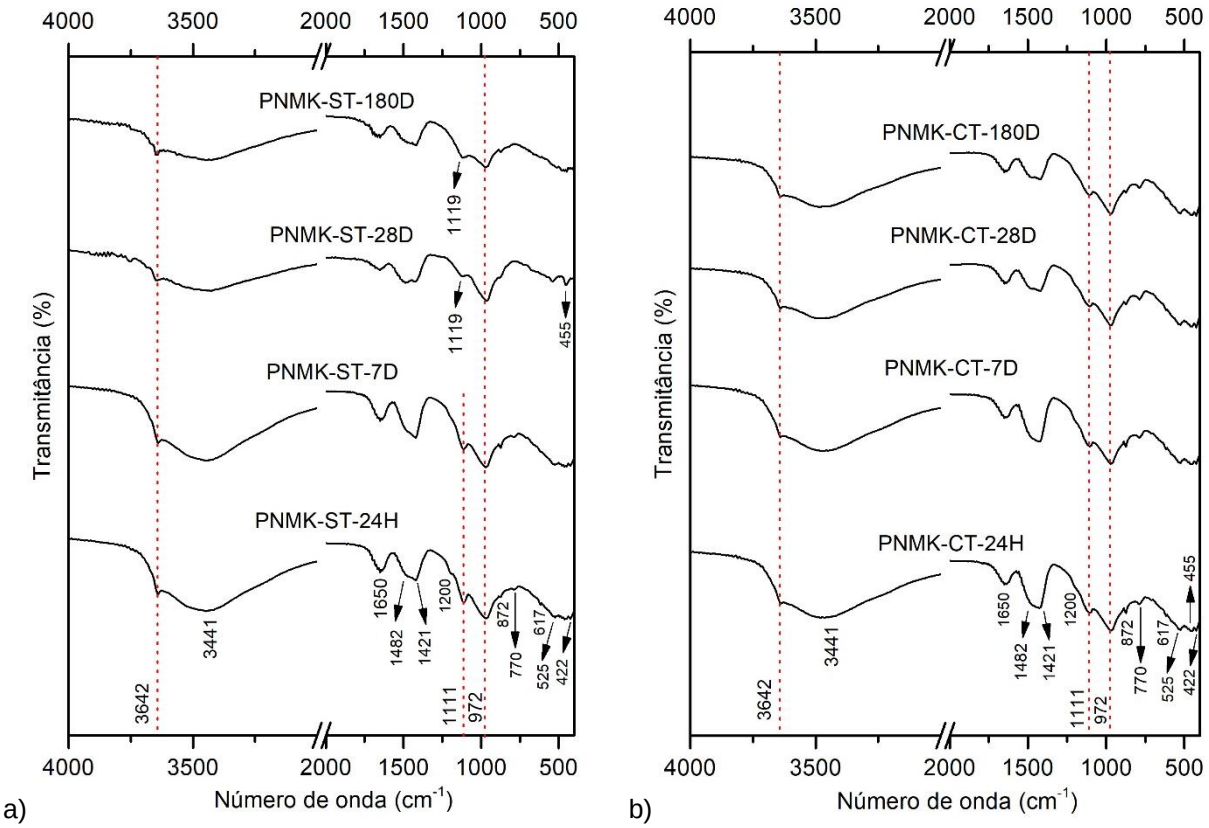


Figura 4.20 - Gráficos de FTIR das pastas com adição de nano-metacaulim (PNMK). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT.

Nota-se, nos espectros para ST e CT, que surgiu um ombro em aproximadamente 1200 cm^{-1}. Esse ombro pode estar relacionado à presença de C-S-H com maior grau de polimerização, como a tobermorita [200]. ZHAO et al. [187] atribuíram a banda em 1202 cm^{-1} à vibrações de estiramento Si-O geradas por sítios Q^3 de silício, específicos para tobermorita.

De acordo com CHEN *et al.* [201], uma característica importante das estruturas de tobermorita é a sua capacidade de variar em composição, grau de polimerização e extensão da cristalinidade, mantendo as características essenciais da estrutura da camada composta. Quando os silicatos de cálcio (C_3S e C_2S) reagem à temperatura ambiente em suspensão aquosa diluída, produzem uma versão imperfeita da tobermorita, chamada de C-S-H, com padrão de difração de raios-X em bandas alargadas e, por vezes, uma ampla reflexão basal, sugerindo um material com uma ordem pouco mais do que bidimensional. Essas mudanças permitem variações na relação Ca/Si, variando de 0,67 a 1,5 e isso implica diretamente na cristalinidade observada do C-S-H.

Quando se observa o padrão de DRX da tobermorita (referência 00-010-0374), nota-se que os principais picos dessa fase (9,13°; 18,35° e 29,36°) fazem sobreposição com

picos de fases existentes (ver Tabela 5), como etringita (9,13° e 18,94°); Portlandita (aprox. 18°) e calcita (29,36°), dificultando uma análise precoce da existência de tobermorita apenas observando os resultados de DRX.

4.2.4. Pasta com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK)

Na Figura 4.21 são apresentados os difratogramas de raios-X das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

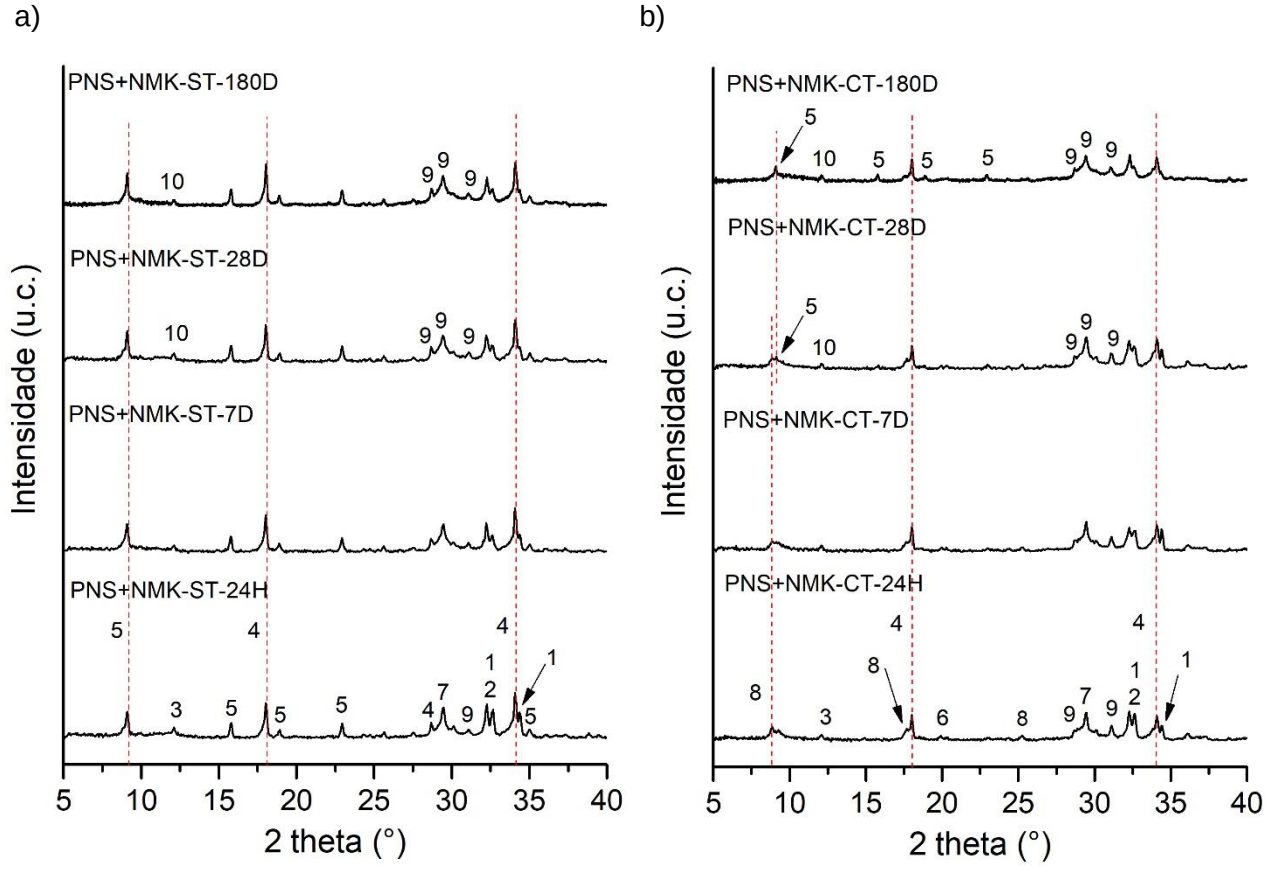


Figura 4.21 - Difratogramas das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) em 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias. a) Sem tratamento térmico (ST); b) Cura térmica (CT). Legenda: 1- alita; 2-belita; 3- C_4AF; 4 – portlandita; 5- etringita; 6- Monossulfato (AFm); 7 – calcita; 8 – Hidroxi-AFm; 9- C-S-H; 10- C-A-S-H.

As pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim foram as que apresentaram maiores reduções nas intensidades dos picos de portlandita (17,97°; 34,06°), em relação a todas as demais pastas, para todas as idades e regimes de cura, sendo que esse feito já foi notório com apenas 24 h de hidratação. Notou-se, também, o surgimento de mais picos na região dos silicatos de cálcio hidratados (28° - 32°), alguns apresentando bases mais alargadas (28,68°), devido ao C-S-H adicional formado

pela reação pozolânica. As quantidades de portlandita foram quantificadas por DTG e serão expostas no tópico de avaliação da pozolanicidade das adições.

Segundo ANDRADE *et al.* [12], o uso de metacaulim e nanosílica em conjunto produz um efeito de sinergia sobre a pasta cimentícia. Resultados obtidos demonstram o alto potencial das misturas de cimento ternária (cimento + nanosílica + metacaulim) para a confecção de materiais cimentícios de elevada performance. O fato de haver menores picos de portlandita e mais picos de fases de silicatos hidratadas nos difratogramas de PNS+NMK, quando comparadas às pastas com adição isolada de NS e do NMK, indica que houve um melhoramento microestrutural da matriz cimentícia, tornando-a, provavelmente, mais densificada.

Em relação à presença de portlandita nas pastas, sabe-se que a elevação da temperatura reduz a solubilidadade do $Ca(OH)_2$ [156,188]. Porém, nas pastas sob cura térmica, foram encontrados picos de menores intensidades relacionados à esta fase, comportamento semelhante ao que ocorreu nas pastas com adição isolada de nano-metacaulim. Isso pode ter ocorrido devido ao favorecimento da reação pozolânica pelo aumento da temperatura, fazendo com a nanosílica e nano-metacaulim consumissem o hidróxido de cálcio presente na matriz, para formação de mais compostos de silicatos e silicoaluminatos de cálcio hidratados.

Outra característica importante é que os picos de $Ca(OH)_2$ não aumentaram de intensidade com o tempo até a idade analisada de 180 dias, indicando que com 24 horas de hidratação, a inserção conjunta de NS+NMK conseguiu controlar o teor de portlandita na matriz. Essa característica pode promover uma microestrutura com melhores propriedades, principalmente no que tange à durabilidade contra ataque de íons sulfato, onde procura-se uma matriz com menor permeabilidade e quantidade reduzida de portlandita [6,8,68].

Notou-se, também, o aparecimento de um pico em 12,14°, que pode estar relacionado à fase *Gismondine* ($CaAl_2Si_2O_8$. $4H_2O$), tipo de C-A-S-H, também observada nas pastas com adição isolada de NMK. Nos gráficos de DTG dessas pastas surgem ombros na faixa de temperatura entre 150 - 180 °C, que podem estar atribuídos à presença dessa fase [68,191]. Além disso, esses resultados são confirmados nos espectros de FTIR, com bandas / ombros relacionados à vibrações de grupos Si-O-Al e Al-O-Al de C-A-S-H e AFm.

Alguns pesquisadores que utilizaram adições pozolânicas com presença de alumina na composição química, como cinzas volantes e metacaulins, observaram a formação da fase *gismondine*. A presença da *gismondine* foi relatada em sistemas cimentícios, com

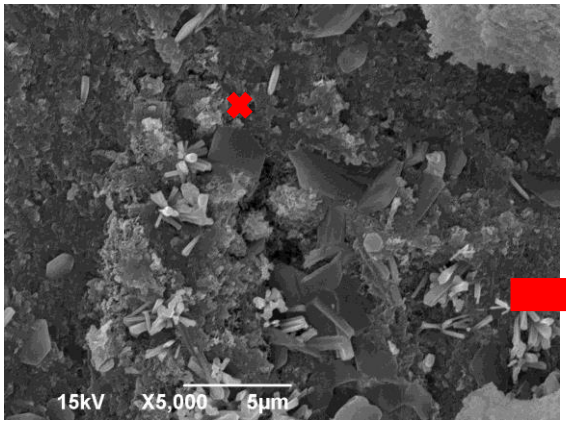
adições pozolânicas, de altas razões Al/Ca [202,203], alto pH inicial [73] e dissolução rápida de Si e Al dos precursores. Em princípio, a *gismondine* é identificada como um hidrato termodinamicamente estável e pode ser precipitada à temperatura ambiente, a partir da reação de C_2S ou C-S-H com o AH_3 liberado, ou outro aluminato de cálcio no processo de hidratação. A morfologia da *gismondine* se assemelha a um empilhamento em forma de coroa [73].

JAMSHEER et al. [69] avaliaram a adição conjunta de nanosílica (NS) e metacaulim (MK) e verificaram por DRX, que a adição de MK junto com NS (ambas amorfas), a partir da reação com o cimento Portland, facilitou a formação da fase *Wairakite* ($CaAl_2Si_4O_{12}.2H_2O$), tipo de C-A-S-H. Os autores verificaram que a adição de MK levou a várias mudanças de fase nos C-S-H / C-A-S-H, com diferentes arranjos de Si e Al, e a partir da análise de RMN ^{29}Si, verificou-se que houve aumento no comprimento médio da cadeia de silicatos, contribuindo para um maior grau de polimerização. Além disso, a adição de MK, que tinha maior teor de alumina (44% em massa), influenciou o gel C-S-H no estágio inicial de hidratação, formando géis C-A-S-H. Os autores também verificaram que a adição conjunta NS+MK promoveu densificação da matriz cimentícia, sendo a composição com 2%NS + 8% MK a que proporcionou menor volume de poros.

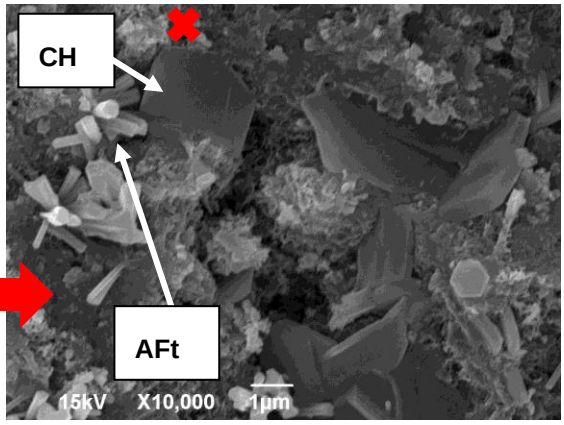
Em relação à fase etringita, nos difratogramas sem tratamento térmico, foram vistos os picos característicos desta fase em todas as idades, como esperado. Nos difratogramas das pastas sob cura térmica, houve ausência dos picos de etringita até 7 dias, observando-se apenas picos de monossulfoaluminatos (AFm), com presença confirmada por DTG (ombros/picos próximos à 180°C) e imagens por MEV. Porém, no difratograma com 28 dias de hidratação, pôde-se perceber o surgimento do principal pico da etringita (9,13°), correspondendo à etringita neoformada (DEF), que tornou-se mais proeminente com 180 dias de hidratação.

Esses resultados estão de acordo com imagens obtidas por MEV, onde foram vistos cristais de etringita neoformada cobrindo parcialmente grandes poros, aos 28 dias (Figura 4.22*g*); sendo que aos 180 dias esses cristais de etringita preenchiam totalmente os grandes poros (Figura 4.22*i*). Nos poros menores, foram vistos sob forma de cristais massivos de etringita (Figura 4.22*n*).

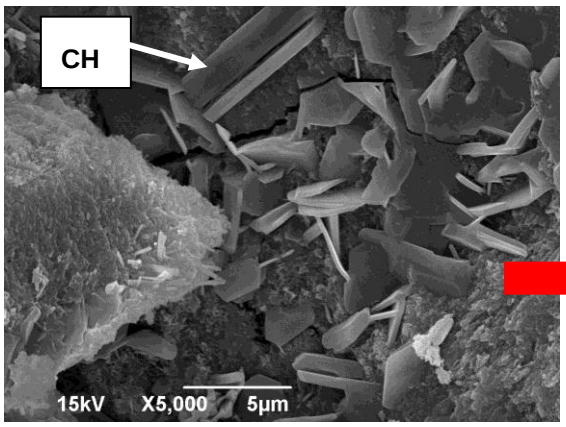
Nas micrografias das pastas com adição conjunta PNS+NMK sob cura térmica (Figura 4.22), nota-se a presença de morfologias sugestivas de fases como portlandita, monossulfatos, etringita e C-S-H predominantemente tipo folha.



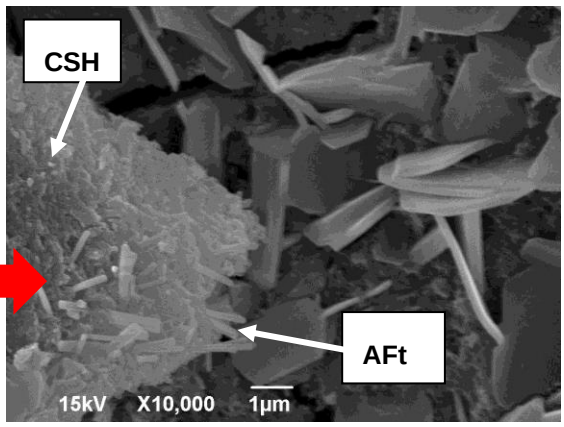
a) PNS+NMK-28D



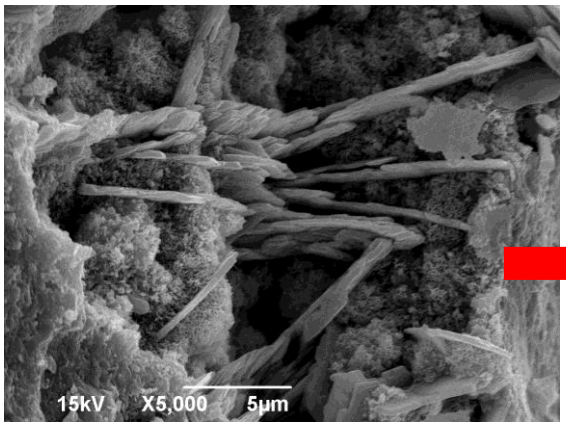
b) PNS+NMK-28D



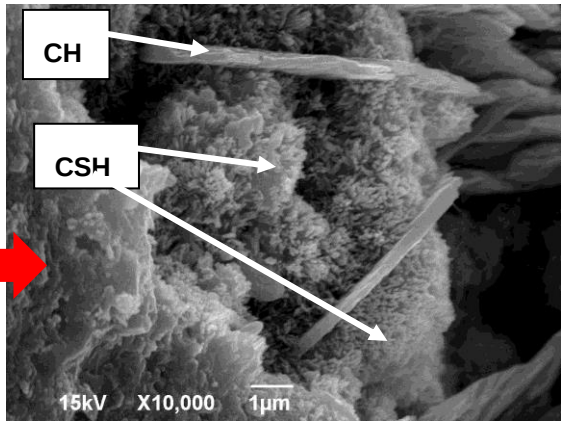
c) PNS+NMK-28D



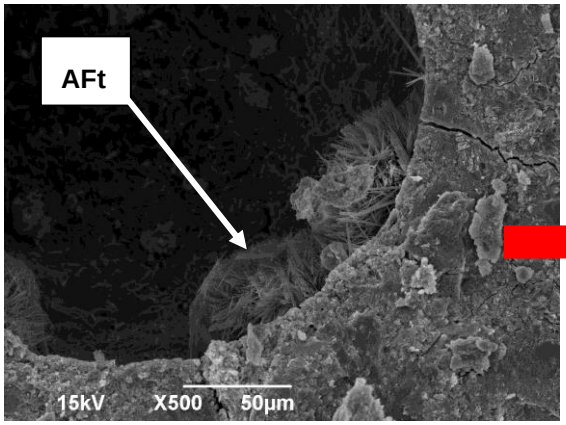
d) PNS+NMK-28D



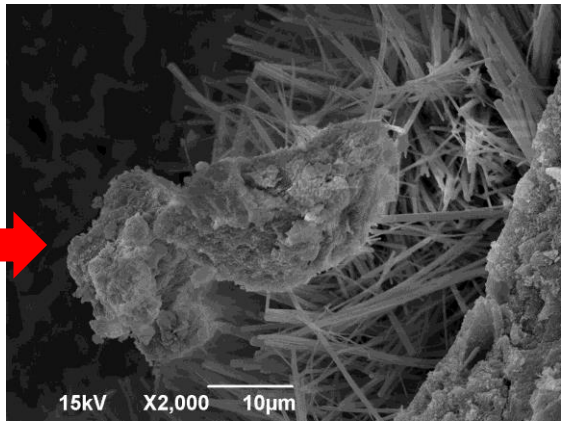
e) PNS+NMK-28D



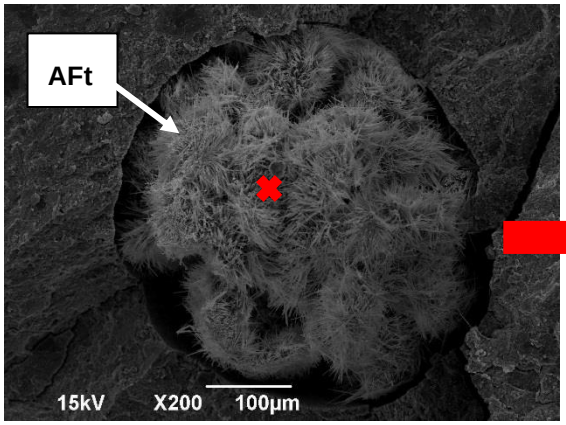
f) PNS+NMK-28D



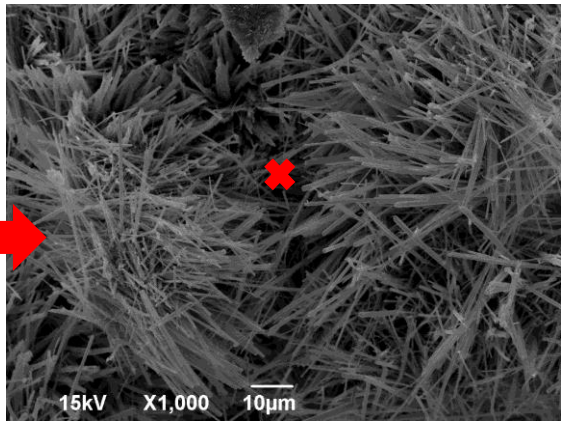
g) PNS+NMK-28D



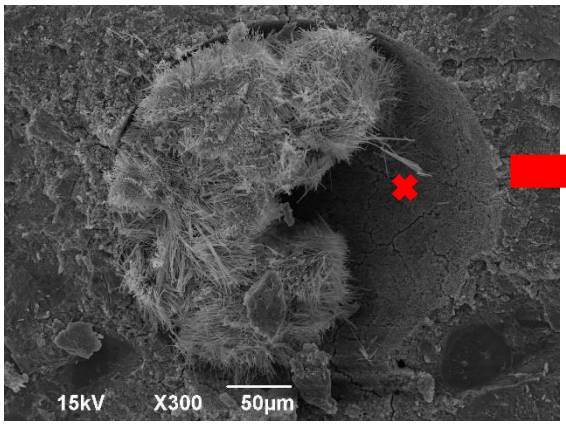
h) PNS+NMK-28D



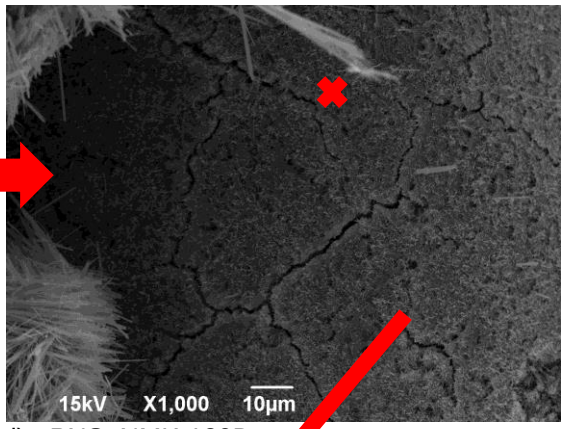
i) PNS+NMK-180D



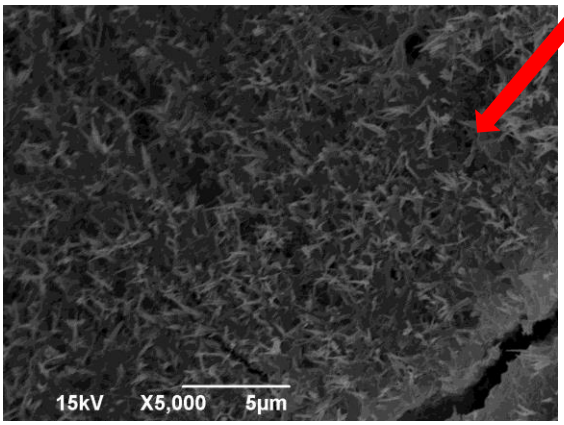
j) PNS+NMK-180D



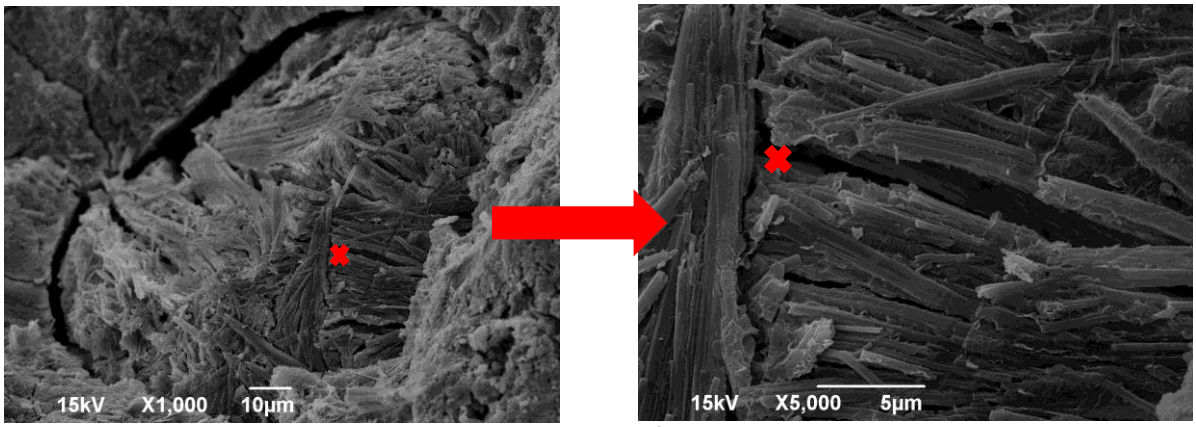
k) PNS+NMK-180D



l) PNS+NMK-180D



m) PNS+NMK-180D



n) PNS+NMK-180D o) PNS+NMK-180D

Figura 4.22 - Imagens de MEV para PNS+NMK sob cura térmica nas idades de 28 e 180 dias.

Com 28 dias de hidratação, verificam-se placas hexagonais de portlandita (Figura 4.22*b,c*) com morfologia distinta devido ao rápido consumo pelas reações pozolânicas, bem como pelas alterações de temperatura do ciclo térmico [182]. Também, na Figura 4.22*f*, notam-se placas de CH morfologicamente alteradas devido ao consumo pelas reações com NS e NMK, fincadas num C-S-H tipo folha.

Na Figura 4.22*d*, notam-se agulhas de etringita encapsuladas em C-S-H tipo amorfo. Segundo Glasser et al. [204], quando a concentração de aluminato solúvel na solução é menor que a de sulfato, ela limita o potencial de precipitação direta de etringita por um processo de solução contínua, longe de uma fonte de aluminato. Portanto, a presença da fase AFm serve como “hospedeira”, fornecendo uma rica fonte de íons Ca e Al, e favorece a nucleação de cristais de etringita tardia, que crescem conforme os íons de sulfato se tornam disponíveis por difusão. A etringita que se forma a partir da fase AFm é ocluída em "produtos C-S-H internos densos".

Na Figura 4.22*g*, tem-se um poro com aglomerados de cristais de etringita neoformados (tipo bola) em sua borda interna, aos 28 dias de hidratação.

Na Figura 4.22*i*, tem-se um poro cheio de cristais neoformados de etringita tipo bola. Enquanto na Figura 4.22*k* tem-se um poro parcialmente preenchido por cristais de etringita tardia e na Figura 4.22*m* tem-se a imagem ampliada do fundo desse poro, onde nota-se a existência de cristais submicrométricos de etringita tardia sendo formados.

Na Figura 4.22*n* nota-se um poro com agulhas de etringita tardia de aspecto massivo e comprimido. MELO [182] encontrou cristais de etringita com morfologia massiva e triangular em poros menores (10 µm a 20 µm), sugerindo uma fusão de vários cristais de comprimentos variados.

Nas pastas com adição conjunta PNS+NMK foram observados dois tipos de etringita: tipo bola em poros maiores (também observada em PR e PNS) e tipo massiva em poros menores. De acordo com RASHIDI et al. [4] e GU et al. [104] a etringita massiva formada em poros menores é a responsável pelo mecanismo de expansão por DEF.

Na Figura 4.23 são apresentados os perfis térmicos das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b).

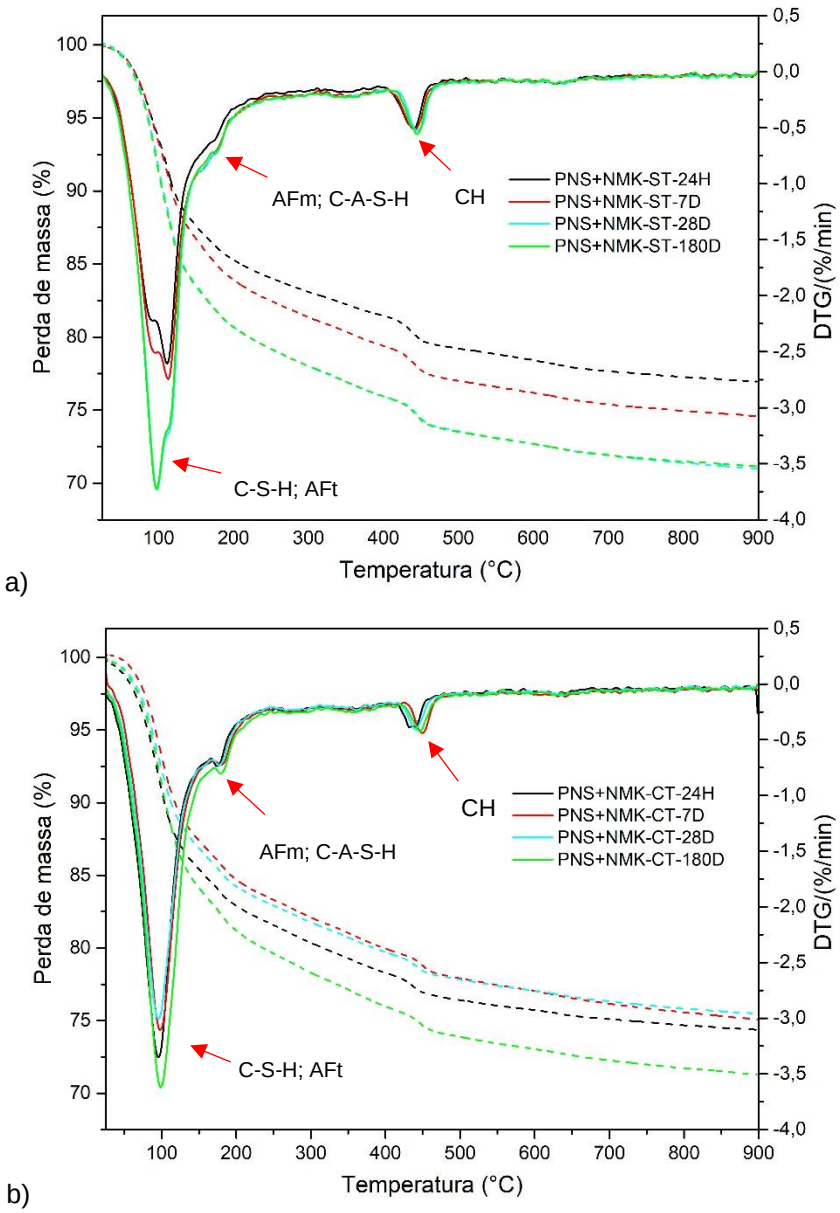


Figura 4.23 – Perfis térmicos das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK). a) Sem tratamento térmico (ST); b) Sob cura térmica (CT).

Os perfis térmicos das pastas com adição conjunta PNS + NMK foram semelhantes aos perfis da pasta com adição isolada de nano-metacaulim, que apresentavam um ombro

na região de 150 a 180 °C. Assim, foram verificados um pico e um ombro na faixa de temperatura de 40 - 200 °C. Como já explicado, nessa região existem sobreposições de diferentes eventos de decomposição: pico na região de 40 a 150°C está associado à remoção da água livre e perda de água quimicamente combinada das fases C-S-H e etringita; ombro na região de 150 a 200 °C devido à decomposição de fases como monossulfoaluminato [183,190], C-A-S-H [68,191] e parte cristalina do C-S-H [68].

Sabe-se que o aumento da concentração de Al na solução, a partir da hidrólise do NMK, favorece a formação de monossulfoaluminato, bem como de C-A-S-H. A tendência de formação de compostos C-A-S-H na presença de ambas as adições (NS+NMK) é aumentada, devido a baixa razão Ca/Si do C-S-H pela presença da nanosílica. Isso favorece a substituição do Si por Al na estrutura do C-S-H [10,71]. Esses estão de acordo com os espectros de FTIR, onde observaram-se bandas relacionadas ao C-A-S-H mais acentuadas do que nas pastas com adição isolada de NMK.

Nota-se que as áreas dos picos relacionado à desidroxilação da portlandita (400 – 500 °C) reduziram em relação às outras composições de pastas, mas principalmente em relação à PR e PNS. Isso demonstra que essas adições em conjunto apresentaram a maior atividade pozolânica, observada dentre todas as pastas, para todas as idades e regimes de cura. Entretanto, nas pastas submetidas à cura térmica, essa atividade foi mais pronunciada, possivelmente devido a aceleração das reações pozolânicas [156], desde 24 horas de hidratação. Em decorrência dessa atividade pozolânica intensificada, os picos referentes à decomposição de silicatos, silicoaluminatos e sulfoaluminatos hidratados (região entre 40°- 200° C) também aumentaram em relação às demais pastas. As quantificações serão apresentadas no tópico de pozolanicidade.

Na Figura 4.24 são apresentados os espectros das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK) nas idades de 24 horas, 7 dias, 28 e 180 dias, sem tratamento térmico - ST (a) e sob cura térmica - CT (b), respectivamente.

Os espectros de PNS+NMK apresentaram as mesmas bandas dos espectros PNMK (adição isolada de NMK), com variação apenas da intensidade das mesmas. É notório como a presença de NMK influenciou de forma determinante os produtos da hidratação da matriz cimentícia nas pastas com adição conjunta. Evidentemente, o teor de incorporação utilizado foi de 10% (cinco vezes maior que o da NS), mas além disso a presença da alumina fez com que compostos como C-A-S-H e AFm fossem formados em maior quantidade. Sabe-se que o teor da adição pozolânica irá afetar a cinética das reações por alterar a razão molar entre os principais íons Al/Ca; Al/S; Ca/Si.

A presença de AFm é mais pronunciada nas pastas com adição isolada de NMK (ver detalhe na Figura 4.35); enquanto a formação de C-A-S-H é favorecida nas pastas com adição conjunta, pois a presença da NS diminui a razão Ca/Si do C-S-H, favorecendo a entrada de Al no lugar do Si na estrutura do C-S-H. Justamente, devido a isso, notam-se as bandas em 770 cm^{-1}, atribuída à vibração de flexão de Si-O-Al de C-A-S-H [198,199] e 525 cm^{-1}, atribuída à vibração de flexão de Al-O-Al de C-A-S-H e AFm [71], mais acentuadas em PNS+NMK do que em PNMK.

É importante notar que o papel da alumina pode afetar a nanosílica, pois as áreas de superfície, o tamanho das partículas e a composição química da alumina e da nanosílica podem ter um efeito significativo como pequenas sementes a partir das quais haverá a nucleação de C-S-H e C-A-S-H [69].

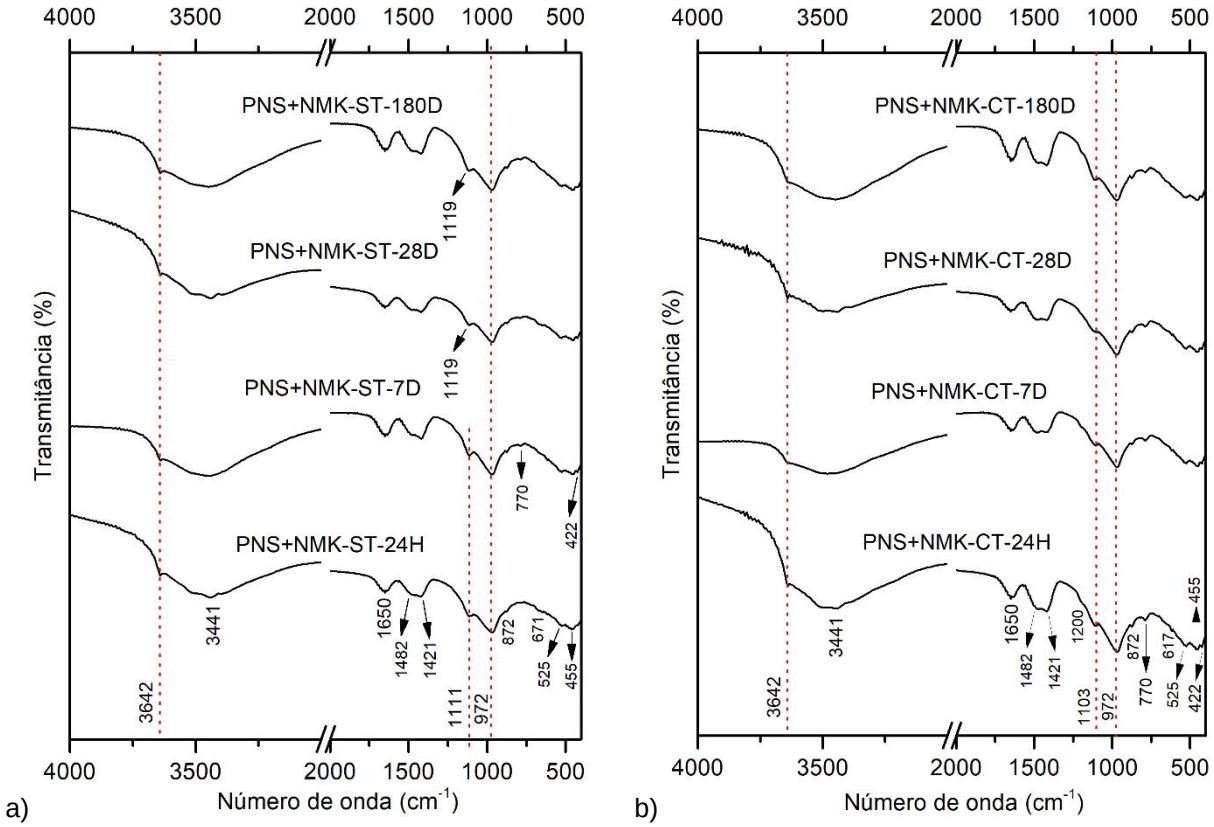


Figura 4.24 - Gráficos de FTIR das pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK). a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT.

4.3. Avaliação da pozolanicidade das adições

O objetivo deste tópico é dar destaque às regiões dos perfis térmicos das pastas, que podem estar relacionadas à atividade pozolânica, como os picos de decomposição da portlandita e dos compostos de silicatos e silicoaluminatos de cálcio hidratados, por

exemplo. Inicialmente, serão apresentados recortes dos DTGs de todas as pastas nas regiões de 400 – 500 °C (desidroxilação da portlandita) e 25 a 200 °C (decomposição de C-S-H, AFt, AFm, Mc e C-A-S-H), a fim de comparar o aspecto do pico de decomposição e temperaturas relacionadas.

Posteriormente, iremos apresentar a quantificação das áreas desses picos para avaliação da atividade pozolânica da nanosílica e nano-metacaulim, adicionados isoladamente e em conjunto, em relação à pasta de referência. Essa metodologia tem sido adotada por diferentes autores, ao longo do tempo [8,12,67,68,155–158].

Da Figura 4.25 a Figura 4.28 são apresentados detalhes dos DTGs comparando todas as composições de pastas cimentícias no intervalo de temperatura de 350 a 550 °C. Neste intervalo, existe o pico da desidroxilação da portlandita por volta de 440° C, e considera-se que as pastas que exibiram menores áreas de picos, apresentam menor quantidade de portlandita na matriz. Essa redução na quantidade de portlandita pode ocorrer, principalmente, por dois motivos: consumo do hidróxido de cálcio devido a atividade pozolânica das adições NS e NMK; e/ou pela baixa precipitação do $Ca(OH)_2$, devido a elevada reatividade das adições, quando a sílica e alumina de NS e NMK reagem com os íons cálcio para formar compostos de silicoaluminatos de cálcio hidratados, diminuindo a formação de $Ca(OH)_2$.

Verifica-se, na idade de 24 h (Figura 4.25) que os menores picos relacionados à decomposição da portlandita foram da pasta PNS+NMK, tanto para ST (a) quanto para CT (b), demonstrando elevada atividade pozolânica dessas adições em conjunto, com apenas 1 dia de hidratação.

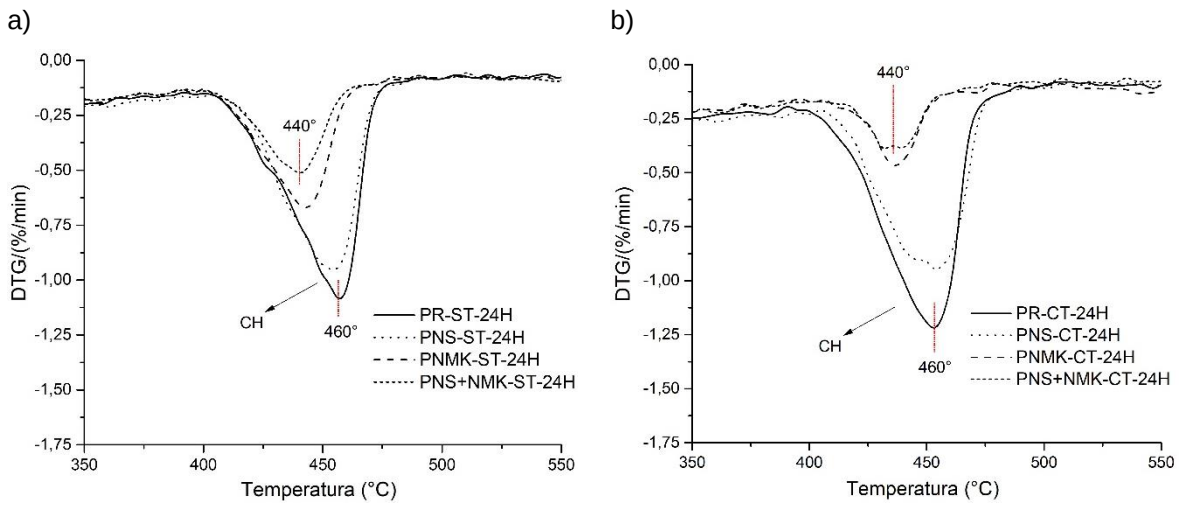


Figura 4.25 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 24 horas. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita).

De forma notória, verifica-se que a presença de nano-metacaulim, em ambos os regimes de cura, é a grande responsável pelo consumo de portlandita nas pastas com adição conjunta (PNS+NMK). Afirma-se isso pois a pasta com adição isolada de NMK (PNMK) já apresentou uma grande redução na quantidade de portlandita em relação à pasta com adição isolada de nanosílica (PNS) e à pasta de referência (PR). Nota-se, também, que na presença do NMK, esse efeito é mais pronunciado nas pastas sob cura térmica (b), devido ao favorecimento das reações pozolânicas pelo aumento de temperatura [156,188], já mencionado algumas vezes.

A pasta de referência, tanto para ST quanto CT, apresentou os maiores picos de decomposição da portlandita, demonstrando haver maior quantidade desse hidrato, que já era esperado, devido a ausência de adição pozolânica. Entretanto, na pasta de referência sob cura térmica, a área do pico foi maior, devido à menor solubilidade da portlandita com o aumento da temperatura, sendo observado esse comportamento para todas as idades (conforme visto também nos resultados de DRX).

Para as idades de 7, 28 e 180 dias, Figura 4.26 a Figura 4.28, observa-se o mesmo comportamento da idade de 24 h. As pastas PNS+NMK apresentaram os menores picos relacionados à decomposição de fase portlandita, tanto para ST (a) e CT (b), sendo menores ainda nas pastas sob cura térmica. Em contrapartida, as pastas sem adição (PR) tiveram as maiores áreas para os dois regimes de cura, sendo mais acentuada (maior área) no regime de cura térmica, devido à menor solubilidade da portlandita com o aumento da temperatura.

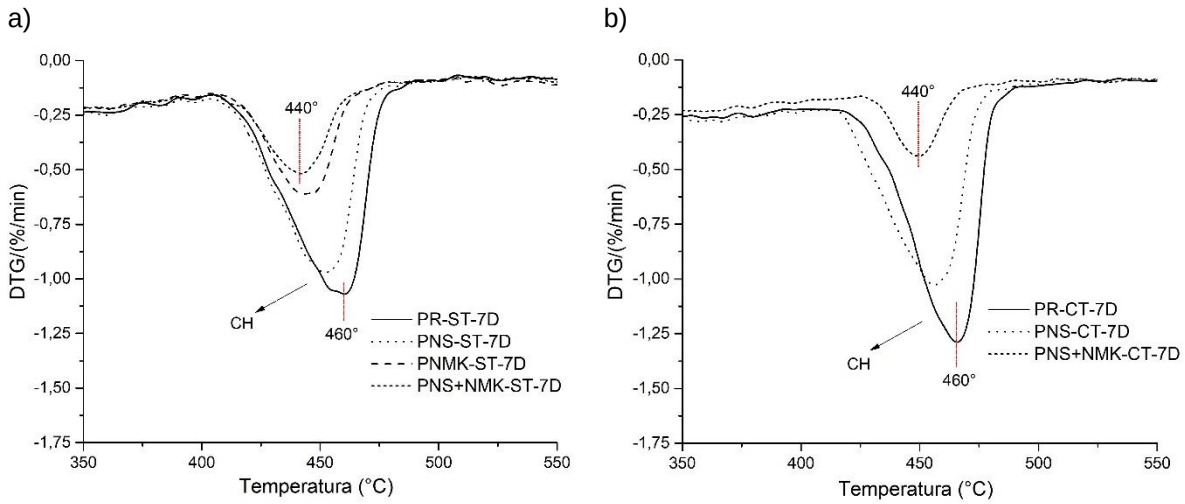


Figura 4.26 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 7 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita).

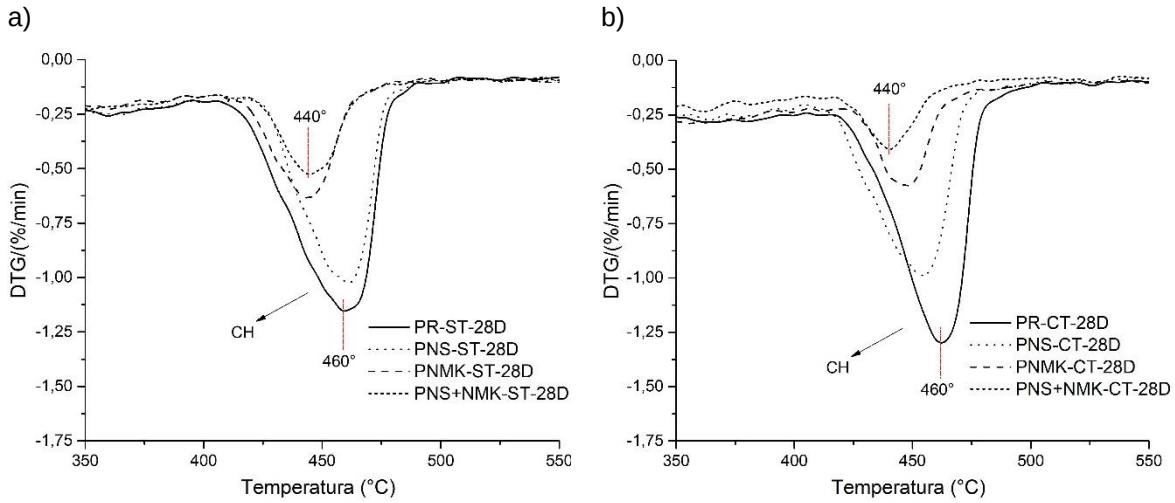


Figura 4.27 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 28 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita).

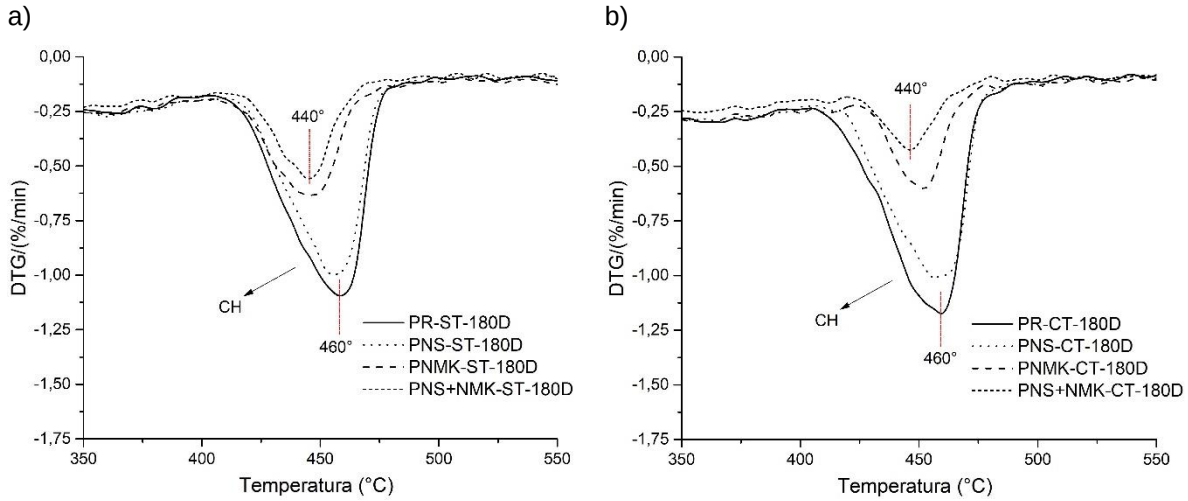


Figura 4.28 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 350 a 550 °C em 180 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: CH – hidróxido de cálcio (portlandita).

Na Figura 4.29 à Figura 4.32 são apresentados detalhes dos DTGs, comparando todas as composições de pastas cimentícias, nas idades de 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias, para os dois regimes de cura: sem tratamento térmico (ST) e com cura térmica (CT), no intervalo de temperatura de 25 a 200 °C. Essa faixa de temperatura indica a decomposição principalmente das fases C-S-H e etringita (25 a 150 °C) e C-A-S-H, monossufato (AFm) e monocarbonato (Mc) na faixa de 150 a 200 °C.

Na idade de 24 h (Figura 4.29), tanto para ST (a) quanto para CT (b), a pasta que apresentou as menores áreas de pico foi a pasta de referência (PR), indicando menor quantidade de hidratos na região analisada. Em contrapartida, a pasta com adição conjunta PNS+NMK apresentou maiores áreas relacionadas à decomposição de hidratos cimentícios, indicando maior grau de hidratação da matriz.

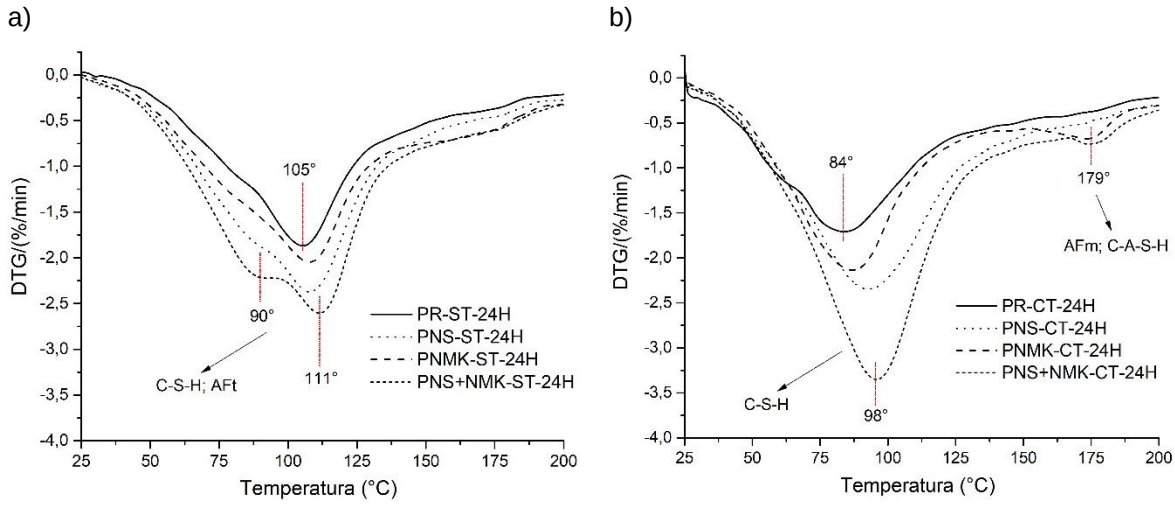


Figura 4.29 -Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 24 horas. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato.

Na Figura 4.29*a* notam-se duas regiões de decomposição, uma em torno de 90 °C, possivelmente relacionada à decomposição do C-S-H gel e outra na faixa de 100 - 120 °C, devido à decomposição da etringita.

Verifica-se que o procedimento de cura térmica promoveu grandes mudanças nos picos na faixa de temperatura analisada (Figura 4.29*b*). Sabe-se que o aumento da temperatura promove uma queda na estabilidade termodinâmica da etringita em favor do monossulfato [205] e que, além disso, nos resultados de DRX desta tese não foram verificados picos da etringita nas pastas sob cura térmica com 24 horas, independentemente da composição da pasta. Logo, provavelmente, os picos de decomposição vistos na Figura 4.29*b* estão relacionados à fase C-S-H e, corroborando com isso, surge o pico de decomposição de fases monossulfato em aproximadamente 180 °C. Esse monossulfato é oriundo da dissolução da etringita primária e o pico gerado é visto somente nas pastas com adição de NMK (PNMK e PNS+NMK), pois a alumina presente no nano-metacaulim favorece a formação de fases AFm na matriz [190].

Na idade de 7 dias (Figura 4.30), observou-se comportamento semelhante em relação à idade de 24h, onde nas pastas sob CT (Figura 4.30*b*) os picos observados são relacionados à decomposição do C-S-H e AFm (179 °C). Esses resultados estão de acordo com os de DRX, pois não foram vistos os picos característicos de etringita nas pastas sob cura térmica com 7 dias, independentemente da composição. Entretanto, nota-se uma diferença entre os picos de decomposição da pasta de referência, sob cura térmica, nas idades de 24 h e 7 dias, com aumento de temperatura. Isso pode ter ocorrido, provavelmente pelo início do processo de recristalização da etringita tardia.

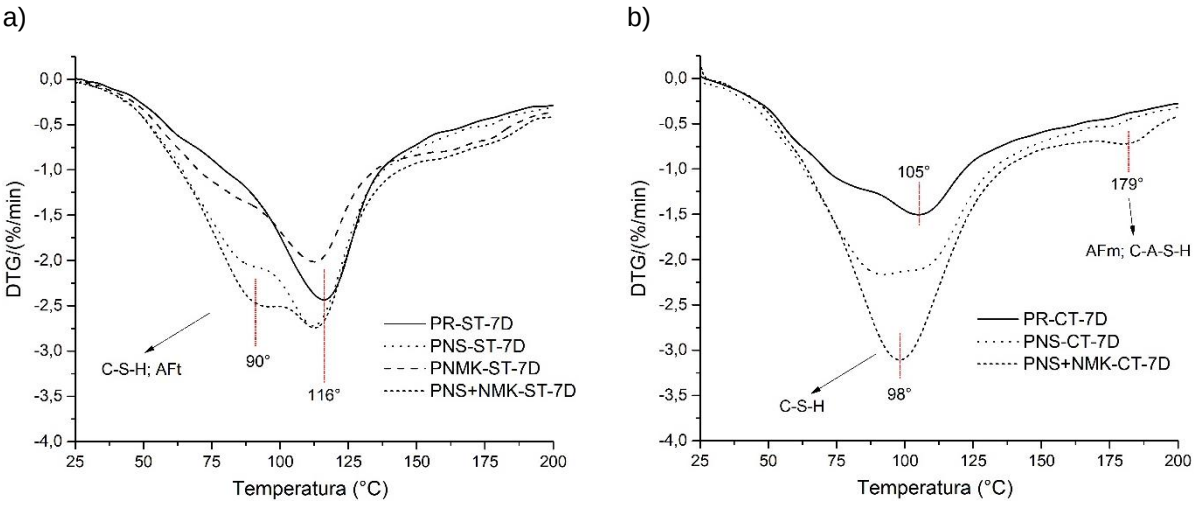


Figura 4.30 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 7 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato.

Nas idades de 28 dias (Figura 4.31) e 180 dias (Figura 4.32), os comportamentos dos picos foram semelhantes. Nas pastas sem tratamento térmico (Figura 4.31*a* e Figura 4.32*a*), têm dois picos principais: um na faixa de 85 – 100 °C, possivelmente devido à decomposição do C-S-H gel, e outro de 100 – 120 °C, possivelmente devido à decomposição da etringita. Além desses, verifica-se a existência de dois ombros, um em 160 °C e outro próximo à 180 °C, possivelmente devido à decomposição de monocarbonatos, monossulfatos [183,190] e C-A-S-H [68,191], além de C-S-H com maior grau de cristalinidade [68].

Nas pastas de referência (PR) e com adição de nanosílica (PNS), aos 28 dias, sob cura térmica (Figura 4.31*b*), nota-se um pico em aproximadamente 105 °C, devido à decomposição da etringita tardia. Nessas pastas (PR e PNS) com 180 dias, sob cura térmica (Figura 4.32*b*), esse pico ocorreu em torno de 112 °C. Nos DRX dessas pastas (PR e PNS), aos 28 e 180 dias, a presença de DEF foi confirmada pelo aparecimento dos picos característicos de etringita, bem como nas imagens de MEV foram verificados cristais de AFt.

Entretanto, a pasta com adição conjunta PNS+NMK, que também apresentou picos de etringita nos DRX aos 28 e 180 dias, com presença confirmada em imagens obtidas por MEV, em ambas as idades, não apresentaram na Figura 4.31*b* e Figura 4.32*b* o pico de decomposição da etringita. Nesse caso, possivelmente, pode ter havido uma sobreposição dos picos de decomposição de C-S-H e AFt.

LEKLOU et al. [128] verificaram que as curvas DTG das argamassas com elevada expansão por DEF apresentavam um pico suplementar observado a cerca de 105 °C, podendo ser atribuído à evaporação da água da fase AFt formada. De acordo com

TAYLOR [27], a maior taxa de perda de massa da etringita ocorre entre 90 - 120° C e do C-S-H entre 100 - 125 °C, com essa temperatura muito dependente da razão Ca/Si.

No caso das pastas com adição isolada de NMK, nenhuma outra técnica apontou a formação de DEF aos 28 dias e, na Figura 4.31*b,* não foi visto pico para decomposição de AFt. Entretanto, na Figura 4.32*b* (180 dias - CT) o aspecto do pico de PNMK muda, surgindo um ombro em aproximadamente 110 °C, possivelmente pela decomposição da etringita. Isso está de acordo com os resultados de DRX, onde foram vistos picos de etringita, e imagens de MEV, aos 180 dias, mostrando cristais neoformados de etringita.

Outra coisa a ser notada, mais uma vez, é o favorecimento à formação de C-A-SH e AFm nas pastas com adição de NMK para os dois regimes de cura, com picos em torno de 160 e 180 °C, para 28 e 180 dias de hidratação.

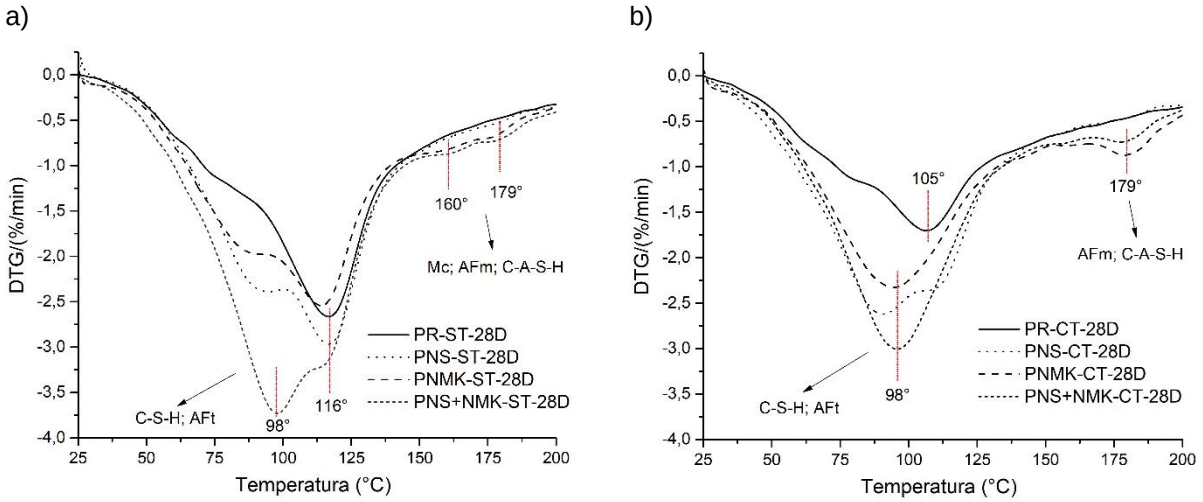


Figura 4.31 – Detalhe do DTG na faixa 25 a 200 °C em 28 dias. a) Sem tratamento térmico - ST; b) Cura térmica - CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato; Mc – monocarboaluminato.

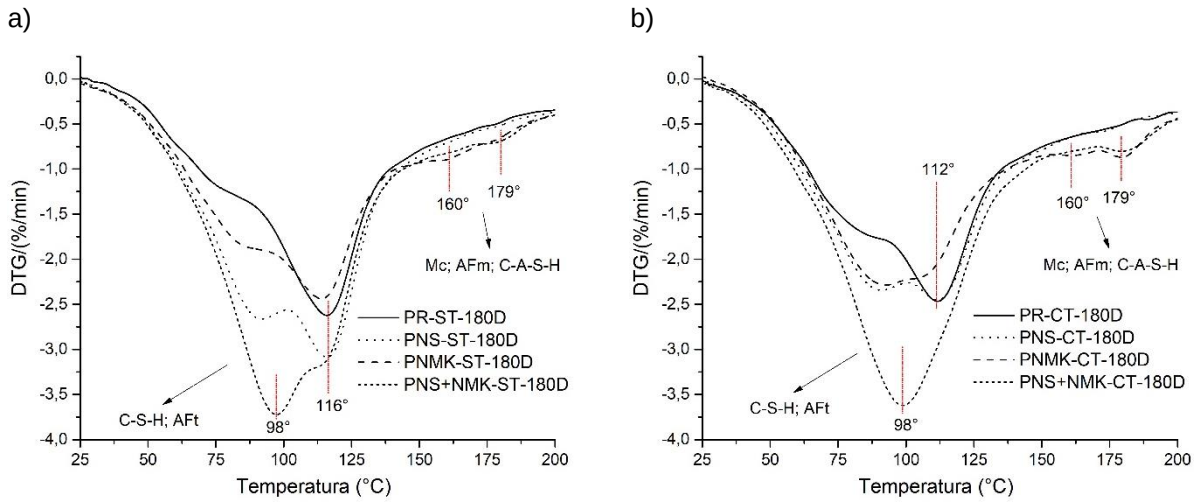


Figura 4.32 – Detalhe do DTG na faixa de temperatura 25 a 200 °C em 180 dias. a) ST; b) CT.

A Figura 4.33 apresenta o gráfico de barras com as quantidades de fase portlandita (%), presente em todas as pastas, na faixa de temperatura de 400 a 500 °C, sem tratamento térmico - ST (a) e com cura térmica - CT (b), nas idades de 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias, utilizando a equação (18).

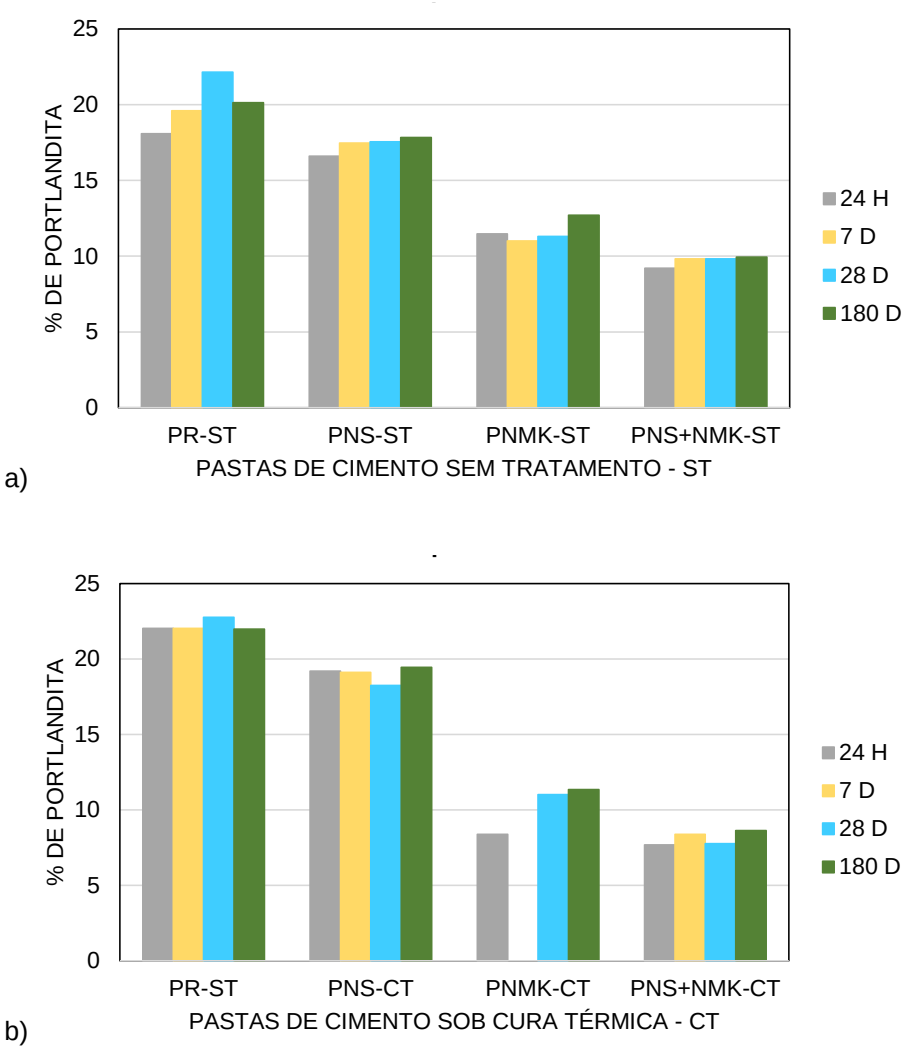


Figura 4.33 – Porcentagem de portlandita presente em cada pasta (intervalo de temperatura de 400 a 500 °C) em diferentes idades. a) ST; b) CT.

Verifica-se, pelas perdas de massa analisadas, maiores quantidades de portlandita nas pastas de referência para todas as idades e regimes de cura, como já esperado, devido à ausência de adição pozolânica. Dentre as pastas com adição pozolânica, a que apresentou as maiores quantidades de fase portlandita foi a pasta com adição de nanosílica (PNS), tanto para ST (a) quanto CT (b), indicando menor reatividade nesse sentido, para o teor de incorporação utilizado (2% NS).

Nota-se que as pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim (PNS+NMK), independentemente da idade e do regime de cura, foram as que

apresentaram maior característica pozolânica no sentido de consumir a fase portlandita e/ou diminuir sua precipitação, pelo consumo de íons cálcio. Além disso, quando se comparam as barras nas diferentes idades para PNS+NMK (em ambos os regimes de cura), verifica-se que existiu uma estabilização da quantidade de $Ca(OH)_2$ desde 24 h até 180 dias. Isso demonstra a elevada reatividade desse sistema nas primeiras 24 h.

Esse efeito pode ser atribuído em maior grau à presença do NMK, pois ele isoladamente já demonstrou essa maior atividade pozolânica do que a NS, seja pela própria composição química ou pelo teor utilizado (cinco vezes maior que o de NS).

A Figura 4.34 apresenta o gráfico de barras com as perdas de massa (%) referentes à decomposição dos hidratos na faixa de temperatura de 40 a 200 °C, onde tem-se principalmente a decomposição de fases como C-S-H, etringita, monocarboaluminato, C-A-S-H e monossulfatos, sem tratamento térmico-ST (a) e com cura térmica-CT (b), nas idades de 24 h, 7 dias, 28 e 180 dias.

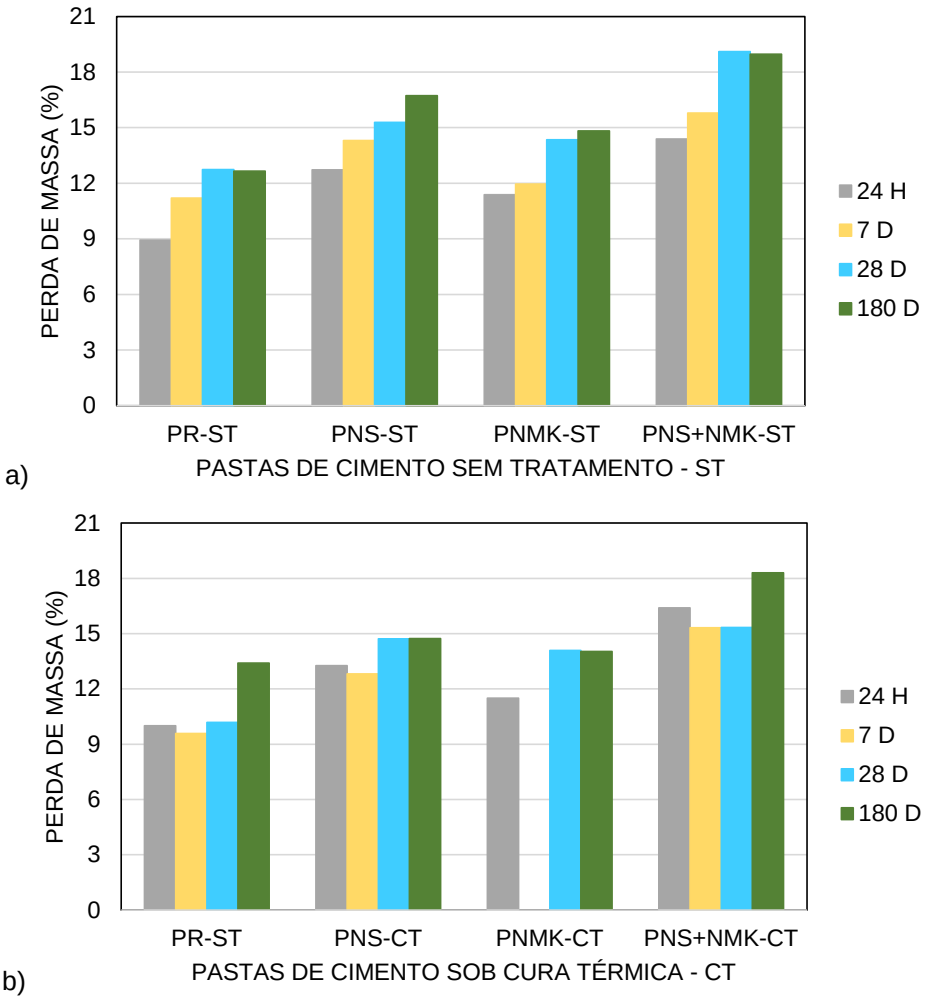


Figura 4.34 – Perda de massa de fases C-S-H; C-A-S-H; AFt; AFm e Mc. Faixa de temperatura de 40 a 200 °C em diferentes idades. a) ST; b) CT. Legenda: AFt – etringita; AFm – monossulfato; Mc – monocarboaluminato.

Nota-se que a pasta de referência (PR), para os dois regimes de cura (ST e CT) e em todas as idades, apresentou as menores perdas de massa na faixa de temperatura analisada. Em contrapartida, as pastas com adição conjunta (PNS+NMK) apresentaram as maiores perdas de massa, indicando que possuem as maiores quantidades de hidratos, em todas as idades e para ambos os regimes de cura.

Verifica-se, para todas as pastas sem tratamento térmico (Figura 4.34a), que existiu um aumento gradativo na perda de massa com o aumento da idade, natural da evolução das reações de hidratação. Esse comportamento foi alterado nas pastas sob cura térmica.

Dos resultados quantitativos expostos neste tópico, nota-se, claramente, que as pastas com adição conjunta de nanosílica e nano-metacaulim, independentemente da idade e do regime de cura, foram as que apresentaram maior característica pozolânica com maior consumo de portlandita e, concomitantemente, maior formação de fases hidratadas. Entretanto, deve-se destacar que a nanosílica e o nano-metacaulim tiveram ações distintas e complementares na melhoria microestrutural observada. Pelos resultados da Figura 4.33, nota-se que a presença do NMK é predominantemente responsável pelo consumo e/ou diminuição na precipitação de portlandita. Em contrapartida, na Figura 4.34 observa-se que a pasta com adição isolada de NS (PNS) apresenta maior formação de hidratos do que a pasta com adição de NMK, apesar do consumo maior de portlandita desta última e apesar do teor inferior de NS (5 vezes menor que o teor do NMK).

Pode-se dizer, então, que a NS (no teor estudado de 2%) aumenta o grau de hidratação da matriz por nucleação de pequenas sementes de C-S-H. O NMK atua com efeito preponderantemente químico (maior atividade pozolânica) no teor analisado de 10%.

Quando se analisa as duas adições em conjunto (PNS+NMK), nota-se efeito de sinergia, ao verificar os maiores consumos de portlandita, bem como as maiores formações de hidratos, para todas as idades e regimes de cura.

O fato das pastas com adição de nano-metacaulim isoladamente (PNMK) apresentarem a menor quantidade de fases hidratadas na faixa de 40 a 200 °C, pode estar atrelado ao aumento da alumina na solução, a partir de sua hidrólise, com efeito inibitório da hidratação da alita (C_3S). Isso tem sido relatado por alguns pesquisadores que utilizaram adições contendo alumina [24,39,47] e foi observado também nesta tese, como será discutido no tópico 4.4.2.

Esse efeito de retardo na hidratação da alita também foi verificado nas pastas com adição conjunta PNS+NMK, obviamente pela presença da adição com alumina (NMK).

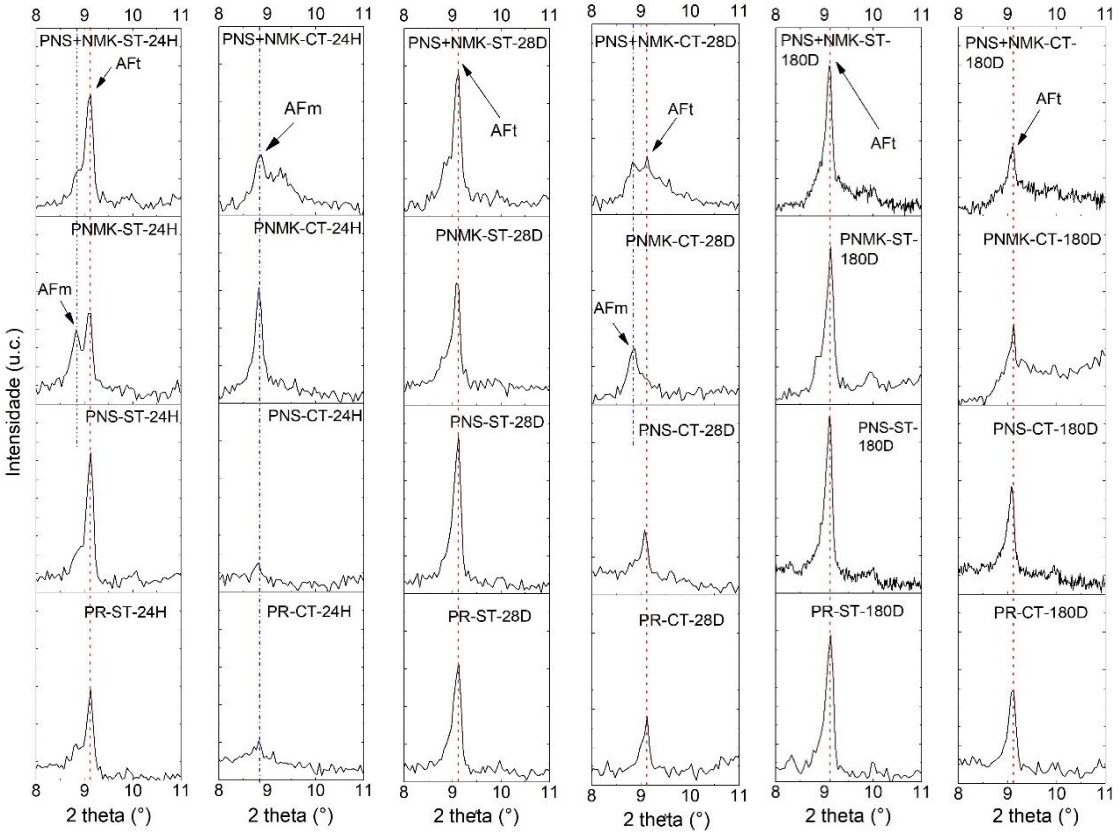
Entretanto, parece ser compensado pelo efeito de nucleação da nanosílica. Além disso, essas adições em conjunto promovem redução na razão Ca/Si do C-S-H (pela presença da nanosílica) e podem favorecer a entrada de Al (oriundos do NMK), com formação de mais fases C-A-S-H.

4.4. Considerações finais

Analisando os resultados obtidos à luz da revisão bibliográfica realizada, alguns pontos são trazidos à discussão.

4.4.1. Influência das adições de nanosílica e nano-metacaulim sobre a formação de etringita tardia (DEF)

Este tópico será utilizado para destacar a região dos principais picos dos sulfoaluminatos de cálcio hidratados nos DRX: etringita (9,13°) e monossulfoaluminatos (8,64°; 9,93°) das pastas de todas as composições. Para isso, foram feitos recortes nos difratogramas na região de 8 a 11° (2θ) e apresentados na Figura 4.35.



a) ST – 24 H b) CT – 24 H c) ST – 28 D d) CT – 28 D e) ST – 180D f) CT – 180D

Figura 4.35 - Detalhe dos difratogramas na região da etringita - AFt e monossulfato - AFm (2θ - 8 a 11°). ST – sem tratamento térmico; CT – com cura térmica.

Durante a discussão dos resultados, foi comentado que a presença da alumina na composição química do nano-metacaulim influenciou os produtos de hidratação, tanto da pasta com adição isolada PNMK, quanto de PNS+NMK. Observando-se a Figura 4.35*b*, 24 h – cura térmica, nota-se, claramente, que o NMK favorece a formação de fase monossulfato, com maior intensidade no pico característico dessa fase nas pastas PNMK.

Foi comentado também que PNMK foi a única pasta, aos 28 dias de hidratação sob CT, que não apresentou formação de etringita tardia. Isso pode ser verificado, de forma mais evidente, observando o detalhe da Figura 4.35*d*, onde as demais pastas apresentaram picos de AFt, sendo que a PNMK apresentou somente fase AFm. Entretanto, aos 180 dias sob cura térmica (Figura 4.35*f*), todas as pastas apresentaram picos característicos de etringita, devido à neoformação de cristais.

Quando se observam os picos de etringita tardia da pasta com adição de nanosílica (PNS) em relação à pasta de referência (PR) (Figura 4.35*d,f*), nota-se que a nanosílica (no teor e nas condições estudadas) não interferiu na formação da etringita tardia induzida pelo calor, aos 28 e 180 dias.

A adição de NMK isoladamente (PNMK) promoveu um retardo no início da formação da etringita tardia, aparecendo os primeiros picos no DRX apenas com 180 dias.

Entretanto, a presença da NS em conjunto com o NMK (PNS+NMK) provocou um comportamento distinto, com presença de DEF já aos 28 dias. Sabe-se que a presença de NS promove à diminuição da razão Ca/Si do C-S-H, favorecendo a substituição de Si por Al em sua estrutura [10,71]. Como isso provoca diminuição na razão Al/S da solução de poros, pode favorecer a precipitação da etringita. A etringita tardia foi vista nessas pastas com 28 dias de hidratação; sendo que as imagens de MEV, aos 180 dias, mostraram formação de etringita massiva em poros menores para essas pastas (Figura 4.22*n*), que está associada ao mecanismo de expansão por DEF [4,104].

Alguns pesquisadores têm defendido a utilização de adições pozolânicas como controle e/ou inibição da formação da etringita tardia, pelo consumo de portlandita [7–9,128]. Entretanto, a relação entre a atividade pozolânica e a formação de etringita tardia por cura térmica dá-se, principalmente de forma indireta, a depender da composição química e teor da adição utilizada, das concentrações de íons sulfato e aluminato na solução de poros, além da alcalinidade.

No caso dos resultados deste trabalho, eles apontam que a pasta com adição conjunta PNS+NMK apresentou elevada atividade pozolânica. Entretanto, não foi observada relação direta com a inibição ou melhoria da DEF, uma vez que foram observados

cristais massivos de etringita, apesar do menor conteúdo de portlandita. Observa-se que existe mais de um caminho reacional para formação da etringita, inclusive que não depende da presença de portlandita, como observado em estudo recente por DENG et al. [10]. Por exemplo, os compostos C-A-H (aluminatos de cálcio hidratados) formados nas pastas com presença de NMK e PNS+NMK (devido à alumina), na presença de sulfato de sódio, formam etringita, conforme equação (13). DENG et al. [10] relataram que a depender da concentração de sulfato, os compostos C-A-H são instáveis. Se a concentração for elevada (maior razão S/Al), mais íons sulfato irão se combinar com Ca^{2+} e Al^{3+} para formar etringita.

Deve-se considerar, também, que algumas imagens de MEV dos resultados obtidos nesta tese, apresentaram cristais de etringita tardia próximos às placas de portlandita (Figura 4.14*g*; Figura 4.22*b*), bem como imersos no C-S-H (Figura 4.22*d*), ambos são fonte de íons Ca^{2+} e a reação de formação pode ser topoquímica, sendo necessários mais estudos para compreensão do mecanismo.

No caso do metacaulim ou de adições pozolânicas contendo alumina, alguns autores defendem que elas podem contribuir com o aumento da alumina ativa em solução, que é um dos reagentes para a formação da etringita [10,11], conforme equações (3) e (8). Entretanto, essa influência ainda é controversa [10]. Nos resultados desse trabalho, observou-se que houve maior formação de fase monossulfoaluminato a partir da incorporação de NMK, muito provavelmente devido à elevação da razão Al/S promovida a partir da hidrólise dessa adição.

Sabe-se que a fase monossulfato é mais instável em temperatura ambiente do que a etringita. De modo que, quando a temperatura após a cura térmica diminui, se houver presença de umidade, a fase AFm pode reagir com íons sulfato e se converter em etringita em idades posteriores [205]. Isso ocorreu, pois aos 180 dias das pastas PNMK sob cura térmica, já não havia pico de AFm e sim de AFt.

Os benefícios trazidos pelo uso da nanosílica frente ao ataque de sulfatos estão relacionados às melhorias microestruturais com densificação e refinamento de poros [5,131]. Em contrapartida, a presença de NMK altera a concentração de um dos reagentes da equação de formação da etringita e monossulfato (íons aluminato), contribuindo diretamente no processo.

Além do tipo de adição utilizada, o conjunto das diferentes condições circundantes assume papel crucial. A questão é que a própria reação pozolânica pode favorecer a formação e estabilidade da etringita, pois ao consumir a portlandita, haverá uma redução no pH da solução de poro, diminuindo sua alcalinidade. O limite de estabilidade da

etringita cai com o aumento do teor de álcalis na solução de poro [205]. Segundo TAYLOR, FAMY e SCRIVENER [102], sob quaisquer condições, o pH alto favorece mais a presença do monossulfato do que de etringita, bem como quantidades relativamente altas de sulfato na solução do poro ou adsorvidas pelo C-S-H. A diminuição do pH acelera a liberação de íons sulfato adsorvidos no C–S–H nas idades iniciais, podendo favorecer a posterior ocorrência de DEF [107].

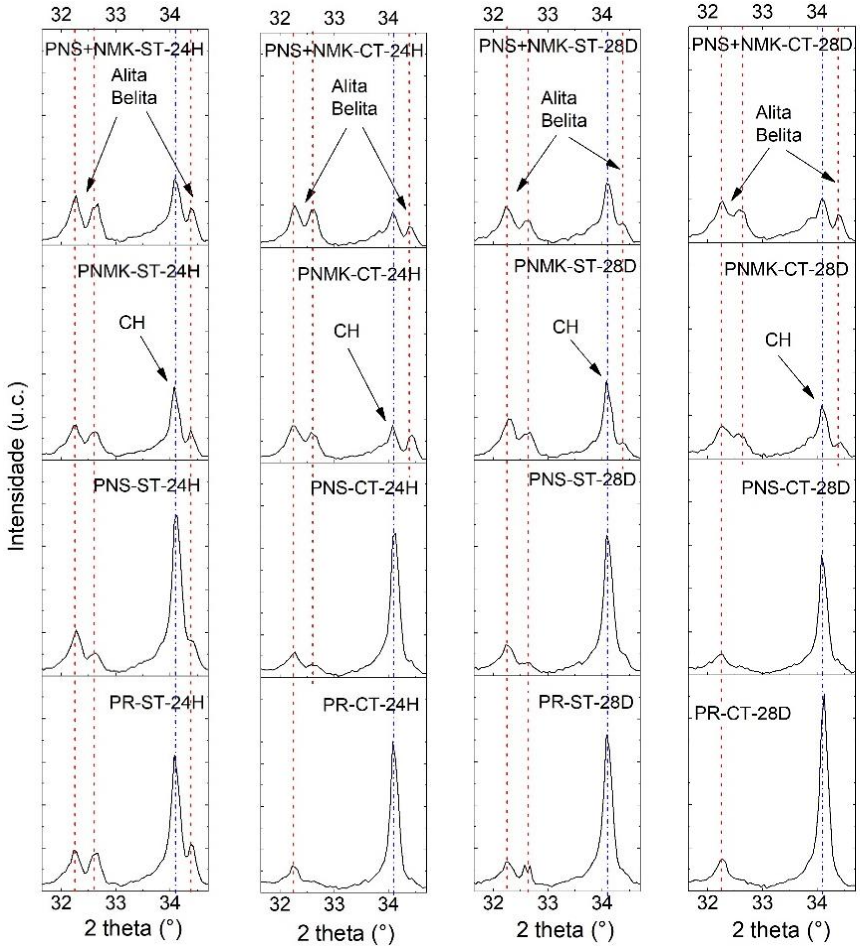
Nesta tese, a fonte de sulfato utilizada foi Na_2SO_4. Alguns autores relataram aumento na formação de etringita a partir do uso de sulfato de sódio [10,65,117,152]. Sabe-se que o Na_2SO_4 promove uma aceleração da dissolução da pozolana, pelo aumento do pH do sistema. Logo, mais alumina reativa, juntamente com íons sulfato estarão na solução de poros, podendo promover a DEF.

Além disso, a condição de cura utilizada nessa tese foi por imersão em água e sabe-se que esse tipo de cura favorece à DEF, devido à lixiviação dos álcalis [54,63].

A associação das condições utilizadas nesta tese: adição de sulfato de sódio, ciclo de cura térmica e, posterior, cura sob imersão, promoveu a DEF em todas as pastas a partir de 28 dias de hidratação. Entretanto, a pasta com adição isolada de NMK, postergou o início da DEF para 180 dias.

4.4.2. Influência do nano-metacaulim na hidratação da alita (C_3S)

O objetivo deste tópico é destacar a ação do nano-metacaulim sobre a hidratação do C_3S presente no cimento Portland. Para tal, na Figura 4.36 tem-se o recorte dos difratogramas de todas as pastas na região de 32 a 35° (2θ), onde estão os principais picos da alita – C_3S (32,22°; 32,77° e 34,44°) e belita – C_2S (32,16°; 32,59°). Nessa região também aparece o pico principal da portlandita - CH (34,06°).



a) ST – 24 H b) CT – 24 H c) ST – 28 D d) CT – 28 D

Figura 4.36 - Detalhe dos difratogramas na região da alita e belita (2θ - 32 a 35°), idades de 24 h e 28 dias, sem tratamento térmico (ST) e com cura térmica (CT)

Notou-se que a presença de NMK, tanto isoladamente quanto em conjunto com NS, promoveu um retardo na hidratação dos silicatos (alita e belita) do cimento Portland, principalmente nas pastas sob cura térmica - CT. Diversos autores que utilizaram MCS com alumina relataram retardo na hidratação da alita [36–39]; entretanto, as causas ainda não são bem estabelecidas [19,29]. A não ser que haja fonte de sulfato suficiente, o sistema se comportará como sub-sulfatado [25,35,74].

Não é objetivo desta tese discutir esse assunto, entretanto, devido ao problema observado ser compartilhado por diferentes autores na atualidade, sem ainda um entendimento amplo dos mecanismos associados, achou-se interessante trazer uma pequena discussão.

Para algumas adições pozolânicas, pode haver uma antecipação do pico referente à redissolução de C_3A na curva calorimétrica, indicando que houve um consumo mais rápido de íons sulfato da solução, sendo influenciado pela composição química (presença de alumina e álcalis), bem como elevada área superficial (reatividade acentuada que afeta os primeiros instantes da hidratação) [24,37,47].

São notórias as diferenças entre os picos da alita e belita nas pastas com adição de NMK, fazendo com que o sistema se comporte como sub-sulfatado.

De forma geral, os autores atribuem isso ao teor de alumina adicional presente na pozolana [35,47,74], fazendo com que exista alumina em excesso para a quantidade de sulfato do sistema, promovendo o esgotamento do sulfato e a reação de hidratação precoce do C_3A antes da reação principal da alita. Entretanto, ZUNINO e SCRIVENER [24] afirmaram que não é a composição o fator determinante, e sim a área de superfície específica das partículas pozolânicas. Ou seja, sistemas com adição de nano-calcário e nanosílica também poderiam ser sub-sulfatados, pois promoveriam a exaustão do sulfato no sistema com maior rapidez.

KAPELUSZNA et al. [36] estudaram a influência da adição da pozolana perlita expandida (PE), sobre o mecanismo de hidratação nas idades iniciais de cimento sintetizado a partir de quantidades combinadas de C_3A, $CaSO_4$ e C_3S. A perlita expandida é um aluminossilicato amorfo (aproximadamente 76% SiO_2 e 13% Al_2O_3), com 6% de álcalis e 5,7 m²/g (BET). Os autores encontraram que a presença dessa pozolana afetou a hidratação cimentícia, com impacto na hidratação de C_3S e C_3A, afetando o perfil de evolução de calor. Dependendo do teor de adição de PE, o sistema se comporta de forma sub-sulfatada ou adequadamente sulfatada. Isso significa que a introdução dessa pozolana altera a razão molar SO_3/C_3A. A presença de PE causou redissolução mais rápida da fase C_3A, bem como consumo mais rápido de íons sulfato da fase líquida. Os autores explicam que depois que os íons sulfato dissolvidos na solução estão esgotando no sistema, começa a redissolução da fase C_3A, aumentando a concentração de íons Ca^{2+} e $[Al(OH)_4]$ na solução. A barreira protetora na superfície dos grãos de aluminato tricálcico que não reagiram, torna-se quimicamente instável, e o aluminato tricálcico sólido entra novamente em contato com a solução e se dissolve. Com maior adição de PE, o pico referente à dissolução do C_3A aparece no menor tempo de hidratação. Isso significa que a presença de perlita acarreta um consumo mais rápido de íons sulfato da fase líquida.

A perlita expandida revela atividade pozolânica, que causa redução do teor de hidróxido de cálcio na pasta, levando à formação de uma quantidade maior de fase C-S-H, que

possui propriedades de imobilização em relação aos íons sulfato. Esta é uma das razões para a ruptura da razão molar $C_3A/CaSO_4$, apesar de não explicar totalmente. A presença de um efeito exotérmico adicional com grande intensidade chamado “pico de esgotamento de sulfato” observado nas curvas calorimétricas de KAPELUSZNA et al. [36] é um assunto de polêmica científica na atualidade. Segundo os autores, as explicações propostas na literatura não permitem explicar as mudanças observadas de forma completa e os resultados obtidos mostraram que a presença de PE afeta o processo de hidratação e a forma da curva calorimétrica, sendo efeito semelhante à situação quando a relação $CaSO_4/C_3A$ é diminuída (sistema sub-sulfatado).

SCHOLER et al. [39] verificaram que a presença da alumina na composição química das cinzas volantes retardou a hidratação da alita, A concentração de alumínio nas primeiras horas dificulta a hidratação da alita (processo de dissolução), embora, além disso, a nucleação de C-S-H também seja prejudicada. SCHOLER et al. [39] traçaram o fluxo de calor em função da concentração de Al após 2 h de hidratação e viram claramente uma diminuição no fluxo de calor registrado com o aumento na concentração de alumínio. Isso indicou que o efeito retardador do alumínio na dissolução da alita, conforme observado para a alita pura, é um dos principais fatores que afetam a reação do C_3S no cimento Portland e nos cimentos com adições minerais.

As investigações das mudanças na solução dos poros durante as etapas iniciais da hidratação mostraram que os fatores que dominam a cinética são os mesmos que nos sistemas diluídos. Maior grau de sub-saturação em relação ao C_3S e menor concentração de alumínio aceleram a reação, enquanto maiores concentrações de alumínio têm efeito oposto. Da mesma forma, núcleos C-S-H adicionais (devido à maior área de superfície) levam a uma precipitação de C-S-H mais rápida e, portanto, também a uma hidratação mais rápida. A interação exata entre esses fatores em sistemas reais depende de muitos outros. As concentrações de alumínio são fortemente afetadas pela cinética de precipitação da etringita. Os inúmeros fatores que controlam a hidratação tornam as investigações em pastas de cimento desafiadoras e mais pesquisas são necessárias tanto em fases puras quanto em cimentos para melhor compreender os fatores que controlam a hidratação nas idades iniciais do cimento Portland com adições de materiais cimentícios suplementares [39].

DITTRICH et al. [37] observaram retardo nas reações de hidratação com a utilização de cinzas volantes (D_{50} = 19,2 µm) em pastas cimentícias, sendo o efeito mais pronunciado quando o tamanho das partículas das cinzas volantes era menor (D_{50} = 2,1 µm). Segundo os autores, as interações entre a alumina das cinzas volantes e o cálcio da solução de poros causa forte retardo da reação do silicato. A influência na reação do

aluminato deve-se principalmente aos locais de nucleação adicionais fornecidos. Isso leva, por sua vez, a uma dissolução acelerada de C_3A e uma precipitação mais rápida de etringita.

Sabe-se que o tipo de sulfato adicionado exerce papel fundamental na hidratação do cimento Portland nas primeiras horas. De acordo com BRAND et al. [29], a menor concentração de íons cálcio e sulfato do sistema C_3A-NA_2SO_4, levou ao encurtamento do período de indução, promovendo mais rapidamente a exaustão do sulfato na matriz, em comparação com adições de $CaSO_4$ e $MgSO_4$. Além disso, a presença de álcalis aumenta o aluminato em solução e, a menos que haja fonte de sulfato suficiente, a reação da alita é inibida [38].

Os íons aluminato, mesmo em concentrações abaixo de 1 mmol/L, exibem um efeito inibitório que pode ser forte o suficiente para afetar a dissolução durante os primeiros instantes da hidratação do C_3S. De fato, durante esse curto período de tempo, as condições para fazer ligações Si-O-Al são atendidas, devido à rápida dissolução das fases anidras de aluminato presentes no clínquer do cimento [206]. O fenômeno do retardo na dissolução de C_3S pela presença de aluminatos em solução não é bem compreendido, sendo ainda discutido em trabalhos atuais [24,39,47,74].

Nota-se que para os sistemas de maior reatividade estudados nessa tese (PNMK e PNS+NMK) o procedimento de cura térmica tendeu a promover maior retardo na hidratação da alita, acelerando o processo de sub-sulfatação. De forma geral, a presença de sulfato na matriz acelera a hidratação da alita; entretanto, as reações do sistema C_3A-sulfato são mais sensíveis à elevação da temperatura, ocorrendo preferencialmente. Assim, com alumina em excesso e o esgotamento do sulfato, a hidratação dos silicatos é postergada e reduzida [35,47,74]. Nas pastas de referência e com adição de 2% de nanosílica, nota-se que a cura térmica favoreceu a hidratação da alita, nas idades iniciais.

Apesar do efeito de retardo na hidratação da alita para as pastas com adição conjunta PNS+NMK, essa foi a pasta que apresentou maior formação de fases C-S-H e C-A-S-H, provavelmente devido à contribuição da nanosílica pelo efeito de nucleação. Em contrapartida, apesar da atividade pozolânica elevada das pastas com adição de nano-metacaulim isoladamente (PNMK), elas não tiveram a formação de fases C-S-H / C-A-S-H correspondente, que pode estar atribuído ao efeito da sub-sulfatação, pelo retardo na hidratação de C_3S.

5. CONCLUSÕES

5.1. Estudo 1: Caracterização e estabilização de suspensões de nano-metacaulim

Do estudo de suspensão realizado, tem-se as principais conclusões a seguir.

- Obteve-se uma suspensão estável até a idade analisada de 24 horas, caracterizada por titulação potenciométrica, potencial zeta e medidas reológicas, tendo suas características preservadas para a fabricação de compósitos cimentícios ou geopoliméricos.
- As partículas de nano-metacaulim apresentaram mesma tendência de distribuição de carga superficial, independentemente da concentração de NMK, com predominância de cargas negativas.
- Na análise do ponto isoeletrônico das partículas de NMK em suspensão, foram obtidos dois valores de p.i.e., no pH 4,0 e 4,6, atribuídos aos arranjos múltiplos que as partículas formam quando em suspensão.
- O policarboxilato foi o dispersante que conferiu maior estabilidade às suspensões de NMK, com menores variações tanto do potencial zeta quanto do tamanho médio de partícula. Para as suspensões com 10% NMK, o teor de 0,10% PC foi considerado ótimo para estabilidade, e para as suspensões 20% NMK, o teor ótimo foi 0,15% PC, uma vez que apresentaram menores variações no potencial zeta e tamanho médio de partícula, ao longo do tempo. Para as suspensões estudadas, o pH crítico foi em torno de 7,5 e o teor crítico de PC foi de 0,15%. Acima deste pH crítico, não foi observada uma variação importante nos valores de pH para maiores teores de PC. Isso pode estar relacionado ao alcance da condição de ionização de equilíbrio do PC, atuando como um agente tamponador.
- Em relação aos parâmetros reológicos estudados, foram verificadas áreas de histerese semelhantes nos tempos 0 h e 24 h, porém comportamento distinto com 3 horas. Também foram verificados menores valores de viscosidade nas suspensões, no tempo de 3 horas, indicando comportamento reológico de transição.
- Devido às semelhanças dos resultados de potencial zeta, tamanho de partícula e reologia nos instantes 0 h e 24 h, as suspensões estudadas são consideradas estáveis para utilização no tempo de 24 horas.

O metacaulim é uma adição pozolânica bastante utilizada na fabricação de concretos para construção civil. Porém, devido à elevada reatividade com menores teores de incorporação, as partículas em tamanho nanométrico vêm ocupando lugar de destaque e isso requer atenção especial principalmente no tocante à dispersão das mesmas. Por ser um estudo complexo, vem sendo abordado por diversos pesquisadores no intuito de encontrar condições para favorecer controle de processamentos. Ressalta-se, nesta tese, a importância de mais estudos de dispersão de nano-metacaulins para matrizes cimentícias e/ou geopoliméricas, sobretudo na forma de suspensão. A utilização de partículas nanométricas sob forma de pó, em grande escala, pode trazer prejuízos à saúde dos manipuladores. Logo, estudar formas de estabilizar nanopartículas de metacaulim em suspensão, com parte da água de amassamento e dispersante químico, seria uma boa alternativa.

5.2. Estudo 2: Caracterização de pastas cimentícias com adições de nano-metacaulim e nanosílica, suas influências nos produtos de hidratação e na DEF

5.2.1. Pozolanicidade das adições e Influência nos produtos hidratados da matriz

- De forma geral, todas as adições apresentaram caracteristica pozolânica, com consumo e/ou inibição da precipitação da fase portlandita e formação de mais fases hidratadas;
- A nanosílica, no teor utilizado de 2%, foi a adição que promoveu o menor consumo de portlandita. Entretanto, promoveu elevada formação de fases C-S-H, possivelmente devido ao efeito de nucleação;
- O nano-metacaulim, no teor estudado de 10%, apresentou elevada reatividade no sentido de inibir a precipitação da portlandita; porém, promoveu menor quantidade de fases C-S-H. Isso pode ter ocorrido devido ao retardo na hidratação do C_3S, observado pelo comportamento dos picos de alita nos DRX, principalmente nas pastas PNMK e PNS+NMK, ambas sob cura térmica;
- A adição conjunta NS+NMK foi a que promoveu a maior reatividade observada, com maior inibição na precipitação da fase portlandita, provavelmente mais influenciada pela presença de NMK. Também apresentaram as maiores formações de produtos de silicatos hidratados (C-S-H e C-A-S-H), para todas as idades e regimes de cura, provavelmente mais influenciada pela presença de NS, funcionando como pequenas sementes de fases C-S-H. Assim, observou-efeito sinérgico, que tende a melhorar as características microestruturais.
- Sugere-se que a elevada reatividade dos sistemas PNMK e PNS+NMK, contendo partículas pozolânicas com presença de alumina, além de

nanométricas, tenha promovido a sub-sulfatação da matriz, conforme evolução dos picos de alita observados nos DRX, ao longo do tempo. Provavelmente, o Na_2SO_4 utilizado também tenha favorecido, pois sabe-se que ele promove um encurtamento no período de indução [29]. Porém, são necessários mais estudos para compreender os mecanismos associados.

5.2.2. Formação da etringita tardia (DEF) – pastas sob cura térmica (CT)

- O tratamento térmico utilizado foi eficaz na decomposição da etringita primária, verificando até os 7 dias nos DRX, de todas as pastas, na região de 8 a 11° (2θ), apenas a fase monossulfoaluminato de cálcio hidratado, estando de acordo com o mecanismo de desenvolvimento da DEF;
- Em todas as pastas, a formação da etringita tardia apareceu aos 28 dias; com exceção da pasta com adição isolada de nano-metacaulim (PNMK) que postergou o início da DEF para 180 dias;
- A presença de NS, no teor estudado, não influenciou à formação de DEF, quando comparada com a pasta de referência;
- Notou-se que o nano-metacaulim influenciou diretamente a reação de formação dos sulfoaluminatos de cálcio hidratados (etringita e monossulfato), possivelmente devido ao aumento na concentração de íons aluminato na solução, a partir da sua hidrólise. A maior disponibilidade de íons aluminato, bem como o elevado pH inicial, favoreceu a formação de monossulfato, até os 28 dias de hidratação em PNMK;
- Aos 180 dias, verificou-se formação de etringita tardia em todas as pastas sob cura térmica. Destaca-se que nas imagens de MEV das pastas com adição conjunta PNS+NMK (maior reatividade) foram observados poros contendo etringita massiva, tipo associado ao mecanismo de expansão por DEF;
- As condições estudadas neste trabalho promoveram a DEF em todas as pastas analisadas, independentemente da adição pozolânica e reatividade do sistema, confirmando que não existe correlação direta da atividade pozolânica com o mecanismo reacional da formação de etringita tardia induzida pelo calor.

Apesar da química da DEF ser estudada ao longo de anos, os mecanismos ainda não são bem estabelecidos. Sabe-se que as razões Ca/Si, Al/Ca, S/Al, bem como diferentes ciclos térmicos aplicados, presença de umidade, condições de cura e alcalinidade, influenciam o surgimento da DEF. A razão entre os principais íons envolvidos no processo pode modificar a cinética da formação de DEF, bem como a temperatura e pH alteram a estabilidade termodinâmica da etringita. Dessa forma, sugere-se que novos

caminhos reacionais podem ser favorecidos, independentemente da atividade pozolânica apresentada pelo sistema.

5.3. Sugestões para trabalhos futuros

As sugestões para continuidade das pesquisas são descritas a seguir.

- Variar as proporções nano-metacaulim / nanosílica, a fim de verificar a influência de diferentes razões Al/Ca; Al/S e Ca/Si na cinética de reação da DEF;
- Utilizar outros tipos de sulfato, como sulfato de cálcio, para avaliar a influência nos produtos de hidratação, sobretudo se ocorrerá a sub-sulfatação e DEF;
- Fazer estudo cinético no intervalo de 0 a 24 horas, a fim de compreender a influência de adições nanométricas nos produtos hidratados da matriz cimentícia desde os primeiro minutos de reação;
- Estudar a influência da alumina que compõe as adições pozolânicas na formação da etringita tardia induzida pelo calor;
- Estudar a estabilização de suspensões de nano-metacaulim em diferentes concentrações e por tempos maiores, visando utilização em grande escala.

5.4. Produção Intelectual

- Artigos publicados em cooperação com o grupo de pesquisa:

  [1] SANTOS, H. C.; OLIVEIRA, L. V. S. MALTA, J. O.; BARTLEY, B. L.; BARRETO, L. S., “Influência dos íons carbonato, sulfato e cromato na formação dos produtos de hidratação do cimento portland.” In: 61° Congresso Brasileiro de Concreto, 2019, Fortaleza/CE, Brasil.

  [2] SANTOS, H. C.; OLIVEIRA, L. V. S. MALTA, J. O.; BARTLEY, B. L.; BARRETO, L. S., “Influência das nanopartículas de CaCO3 e da cura a vapor na formação de etringita tardia em pastas de cimento portland.” In: 15° Congreso Internacional de Patología y Recuperación de Estruturas, 2019, Salta, Argentina.

- Artigo de autoria publicado em periódico:

  [3] MALTA, O. J., UEKI, M. M., BARRETO, S. L., "Characterization and stabilization of nano-metakaolin colloidal suspensions", *Powder Technology*, v.383, (2021), pp.43-55.

6. REFERÊNCIAS

[1] WHITTAKER, M., BLACK, L., "Current knowledge of external sulfate attack", *Adv. Cem. Res.*, v. 27, n.9, (2015) , pp. 532–545.

[2] MÜLLAUER, W., BEDDOE, R.E., HEINZ, D., "Sulfate attack expansion mechanisms", *Cem. Concr. Res.*, v. 52, (2013) , pp. 208–215.

[3] HORKOSS, S., ESCADEILLAS, G., LTEIF, R., "Case Studies in Construction Materials The effect of the source of cement SO 3 on the expansion of mortars", v. 4, (2016) , pp. 62–72.

[4] RASHIDI, M., PAUL, A., KIM, J., JACOBS, L.J., KURTIS, K.E., "Cement and Concrete Research Insights into delayed ettringite formation damage through acoustic nonlinearity", *Cem. Concr. Res.*, v. 95, (2017) , pp. 1–8.

[5] ATAHAN, H.N., ARSLAN, K.M., "Improved durability of cement mortars exposed to external sulfate attack: The role of nano & micro additives", *Sustain. Cities Soc.*, v. 22, (2016) , pp. 40–48.

[6] DUAN, P., YAN, C., ZHOU, W., "Influence of partial replacement of fly ash by metakaolin on mechanical properties and microstructure of fly ash geopolymer paste exposed to sulfate attack", *Ceram. Int.*, v. 42, (2016) , pp. 3504–3517.

[7] AREL, H.S., THOMAS, B.S., "Results in Physics The effects of nano- and micro-particle additives on the durability and mechanical properties of mortars exposed to internal and external sulfate attacks", v. 7, (2017) , pp. 843–851.

[8] MIKHAILENKO, P., CASSAGNABÈRE, F., EMAM, A., LACHEMI, M., "Influence of physico-chemical characteristics on the carbonation of cement paste at high replacement rates of metakaolin", *Constr. Build. Mater.*, v. 158, (2018) , pp. 164–172.

[9] NGUYEN, V., LEKLOU, N., MOUNANGA, P., "THE EFFECT OF METAKAOLIN ON INTERNAL SULPHATE ATTACK OF THE HEAT-CURED MORTARS", v. 49, n.1, (2019) , pp. 51–57.

[10] DENG, G., HE, Y., LU, L., HU, S., "Evolution of aluminate hydrate phases in fly

ash-cement system under the sulfate conditions", *Constr. Build. Mater.*, v. 252, (2020) , pp. 119045.

[11] RAHHAL, V., TALERO, R., "Very early age detection of ettringite from pozzolan origin", v. 53, (2014) , pp. 674–679.

[12] ANDRADE, S., HENRIQUE, J., CESAR, P., FRÍAS, M., "Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica", *Constr. Build. Mater.*, v. 159, (2018) , pp. 18–26.

[13] DA SILVA ANDRADE, D., DA SILVA RÊGO, J.H., MORAIS, P.C., DE MENDONÇA LOPES, A.N., ROJAS, M.F., "Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength", *Constr. Build. Mater.*, v. 198, (2019) , pp. 445–455.

[14] GOPALAKRISHNAN, R., JEYALAKSHMI, R., "The effects on durability and mechanical properties of multiple nano and micro additive OPC mortar exposed to combined chloride and sulfate attack", *Mater. Sci. Semicond. Process.*, v. 106, n.October 2019, (2020) , pp. 104772.

[15] SOBOLEV, K., "Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete", *Front. Struct. Civ. Eng.*, v. 10, n.2, (2016) , pp. 131–141.

[16] ENVIRONMENT, U.N. et al., "Cement and Concrete Research Eco-efficient cements : Potential economically viable solutions for a low-CO 2 cement-based materials industry ☆", *Cem. Concr. Res.*, v. 114, n.June, (2018) , pp. 2–26.

[17] SINGH, G.V.P.B., SUBRAMANIAM, K.V.L., "Production and characterization of low-energy Portland composite cement from post-industrial waste", *J. Clean. Prod.*, v. 239, (2019) , pp. 118024.

[18] XU, L., WU, K., CHRISTIANE, R., WANG, P., LUDWIG, H.M., "In fl uence of curing temperatures on the hydration of calcium aluminate cement / Portland cement / calcium sulfate blends", v. 80, (2017) , pp. 298–306.

[19] LIU, X., LYU, C., YE, S., "Cement and Concrete Research The role of sulfate ions in tricalcium aluminate hydration : New insights", *Cem. Concr. Res.*, v. 130, n.January, (2020) , pp. 105973.

[20] SCRIVENER, K.L., NONAT, A., "Cement and Concrete Research Hydration of cementitious materials , present and future", *Cem. Concr. Res.*, v. 41, n.7, (2011) , pp. 651–665.

[21] MEHTA, P.K., MONTEIRO, P.J.M., CONCRETO. Microestrutura, Propriedades e Materiais., HASPARYK, N.P., Ed, 2nd ed., IBRACON, São Paulo (2014) 782 pp.

[22] TAYLOR, R., RICHARDSON, I.G., BRYDSON, R.M.D., "Cement and Concrete Research Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement – ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100 % slag", *Cem. Concr. Res.*, v. 40, n.7, (2010) , pp. 971–983.

[23] BAQUERIZO, L.G. et al., "Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates", *Cem. Concr. Res.*, v. 65, (2014) , pp. 85–95.

[24] ZUNINO, F., SCRIVENER, K., "Cement and Concrete Research The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements", *Cem. Concr. Res.*, v. 126, n.November, (2019) , pp. 105918.

[25] QUENNOZ, A., "Hydration of C 3 A with Calcium Sulfate Alone and in the Presence of Calcium Silicate PAR", v. 5035, (2011).

[26] HONORIO, T., GUERRA, P., BOURDOT, A., "Cement and Concrete Research Molecular simulation of the structure and elastic properties of ettringite and monosulfoaluminate AFm (MS)", *Cem. Concr. Res.*, v. 135, n.February, (2020) , pp. 106126.

[27] TAYLOR, H.F.W., Cement Chemistry, 2nd ed., Thomas Telford, London (1997) 459 pp.

[28] POURCHET, S., REGNAUD, L., PEREZ, J.P., NONAT, A., "Cement and Concrete Research Early C 3 A hydration in the presence of different kinds of calcium sulfate", *Cem. Concr. Res.*, v. 39, n.11, (2009) , pp. 989–996.

[29] BRAND, A.S. et al., "Cement and Concrete Research Dissolution and initial hydration behavior of tricalcium aluminate in low activity sulfate solutions", *Cem. Concr. Res.*, v. 130, n.January, (2020) , pp. 105989.

[30] YE, S., FENG, P., LIU, Y., LIU, J., BULLARD, W., "Cement and Concrete Research Dissolution and early hydration of tricalcium aluminate in aqueous

sulfate solutions", v. 137, n.July, (2020) , pp. 2–7.

[31] MINARD, H., GARRAULT, S., REGNAUD, L., NONAT, A., "Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum", v. 37, (2007) , pp. 1418–1426.

[32] BIZZOZERO, J., "Hydration and dimensional stability of calcium aluminate cement based systems", v. 6336, (2014).

[33] SCRIVENER, K.L., JUILLAND, P., MONTEIRO, P.J.M., "Advances in understanding hydration of Portland cement", *Cem. Concr. Res.*, v. 78, (2015) , pp. 38–56.

[34] MYERS, R.J. et al., "Role of Adsorption Phenomena in Cubic Tricalcium Aluminate Dissolution", *Langmuir*, v. 33, (2017) , pp. 45–55.

[35] QUENNOZ, A., SCRIVENER, K.L., "Cement and Concrete Research Interactions between alite and C 3 A-gypsum hydrations in model cements", *Cem. Concr. Res.*, v. 44, (2013) , pp. 46–54.

[36] KAPELUSZNA, E., KOTWICA, L., MALATA, G., MURZYN, P., NOCUN-WCZELIK, W., "The effect of highly reactive pozzolanic material on the early hydration of alite – C3A – gypsum synthetic cement systems", *Constr. Build. Mater.*, v. 251, (2020).

[37] DITTRICH, S., NEUBAUER, J., "Cement and Concrete Research The in fl uence of fl y ash on the hydration of OPC within the fi rst 44 h — A quantitative in situ XRD and heat fl ow calorimetry study", v. 56, (2014) , pp. 129–138.

[38] MOTA, B., MATSCHEI, T., SCRIVENER, K., "Cement and Concrete Research The in fl uence of sodium salts and gypsum on alite hydration", *Cem. Concr. Res.*, v. 75, (2015) , pp. 53–65.

[39] SCHÖLER, A. et al., "Cement and Concrete Research Early hydration of SCM-blended Portland cements : A pore solution and isothermal calorimetry study", v. 93, (2017) , pp. 71–82.

[40] ZHANG, Z., SCHERER, G.W., BAUER, A., "Cement and Concrete Research Morphology of cementitious material during early hydration", *Cem. Concr. Res.*, v. 107, n.September 2017, (2018) , pp. 85–100.

[41] CLARK, S.M., COLAS, B., KUNZ, M., SPEZIALE, S., MONTEIRO, P.J.M., "Effect of pressure on the crystal structure of ettringite", v. 38, (2008) , pp. 19–26.

[42] GUO, B., SASAKI, K., HIRAJIMA, T., "Cement and Concrete Research Selenite and selenate uptaken in ettringite : Immobilization mechanisms , coordination chemistry , and insights from structure", *Cem. Concr. Res.*, v. 100, n.June, (2017) , pp. 166–175.

[43] MELLER, N. et al., "The paste hydration of brownmillerite with and without gypsum : a time resolved synchrotron diffraction study at 30 , 70 , 100 and 150 u C", (2004).

[44] ECTORS, D., NEUBAUER, J., GOETZ-NEUNHOEFFER, F., "The hydration of synthetic brownmillerite in presence of low Ca-sulfate content and calcite monitored by quantitative in-situ-XRD and heat fl ow calorimetry", *Cem. Concr. Res.*, v. 54, (2013) , pp. 61–68.

[45] ZHANG, G. et al., "New understanding of early hydration of C 4 AF under surface vitri fi cation", v. 377, (2021) , pp. 372–378.

[46] CUESTA, A. et al., "Hydration of C 4 AF in the presence of other phases : A synchrotron X-ray powder diffraction study", *Constr. Build. Mater.*, v. 101, (2015) , pp. 818–827.

[47] KAPELUSZNA, E., "The effect of highly reactive pozzolanic material on the early hydration of alite – C 3 A – gypsum synthetic cement systems", v. 251, (2020).

[48] ASTM C 125 - 13A, "Standard Terminology Relating to Concrete and Concrete Aggregates", *ASTM Int. West Conshohocken, PA*, (2013).

[49] ZUNINO, F., LOPEZ, M., "Decoupling the physical and chemical effects of supplementary cementitious materials on strength and permeability : A multi-level approach", *Cem. Concr. Compos.*, v. 65, (2016) , pp. 19–28.

[50] SINGH, L.P., ALI, D., SHARMA, U., "Studies on optimization of silica nanoparticles dosage in cementitious system", *Cem. Concr. Compos.*, v. 70, (2016) , pp. 60–68.

[51] LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R.D., "Cement and Concrete Research Supplementary cementitious materials", *Cem. Concr. Res.*, v. 41, n.12,

(2011) , pp. 1244–1256.

[52] SINGH, L.P., BHATTACHARYYA, S.K., MISHRA, G., AHALAWAT, S., "Functional role of cationic surfactant to control the nano size of silica powder", *Appl. Nanosci.*, v. 1, n.3, (2011) , pp. 117–122.

[53] KOOSHAFAR, M., MADANI, H., "An investigation on the influence of nano silica morphology on the characteristics of cement composites", *J. Build. Eng.*, v. 30, n.January, (2020) , pp. 101293.

[54] BARBHUIYA, G.H., MOIZ, M.A., HASAN, S.D., ZAHEER, M.M., "Materials Today : Proceedings Effects of the nanosilica addition on cement concrete : A review", *Mater. Today Proc.*, v. 32, (2020) , pp. 560–566.

[55] IBRAM, Informações e Análises Da EconomIa Mineral Brasileira, Brasília (2012).

[56] EL-GAMAL, S.M.A., AMIN, M.S., RAMADAN, M., "Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin", *HBRC J.*, (2015).

[57] HE, C., MAKOVICKY, E., OSBÆCK, B., "Thermal stability and pozzolanic activity of raw and calcined mixed-layer mica/smectite", *Appl. Clay Sci.*, v. 9, (1994) , pp. 165–187.

[58] KAKALI, G., PERRAKI, T., TSIVILIS, S., BADOGIANNIS, E., "Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity", *Appl. Clay Sci.*, v. 20, (2001) , pp. 73–80.

[59] OLIVEIRA, L. A. P., JALALI, S., FERNANDES, J. M., TORRES, E., 1, "L'emploi de métakaolin dans la production de béton écologiquement efficace", *Mater. Struct.*, v. 38, n.277, (2005) , pp. 403–410.

[60] FABBRI, B., GUALTIERI, S., LEONARDI, C., "Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin", *Appl. Clay Sci.*, v. 73, n.1, (2013) , pp. 2–10.

[61] PALOU, M., KUZIELOVÁ, E., ZEMLICKA, M., NOVOTNÝ, R., MÁSILKO, J., "The effect of metakaolin upon the formation of ettringite in metakaolin – lime – gypsum ternary systems", *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 133, (2018) , pp. 77–86.

[62] TALERO, R., "Performance of metakaolin and Portland cements in ettringite

formation as determined by ASTM C 452-68 : kinetic and morphological differences", v. 35, (2005) , pp. 1269–1284.

[63] LIU, Z., DENG, D., SCHUTTER, G. De, YU, Z., "Chemical sulfate attack performance of partially exposed cement and cement + fly ash paste", *Constr. Build. Mater.*, v. 28, n.1, (2012) , pp. 230–237.

[64] OGAWA, S., NOZAKI, T., YAMADA, K., HIRAO, H., HOOTON, R.D., "Cement and Concrete Research Improvement on sulfate resistance of blended cement with high alumina slag", *Cem. Concr. Res.*, v. 42, n.2, (2012) , pp. 244–251.

[65] YU, C., SUN, W., SCRIVENER, K., "Degradation mechanism of slag blended mortars immersed in sodium sulfate solution", *Cem. Concr. Res.*, v. 72, (2015) , pp. 37–47.

[66] MORSY, M.S., AL-SALLOUM, Y., ALMUSALLAM, T., ABBAS, H., "Effect of nano-metakaolin addition on the hydration characteristics of fly ash blended cement mortar", *J. Therm. Anal. Calorim.*, v. 116, n.2, (2014) , pp. 845–852.

[67] GHODDOUSI, P., ADELZADE SAADABADI, L., "Study on hydration products by electrical resistivity for self-compacting concrete with silica fume and metakaolin", *Constr. Build. Mater.*, v. 154, (2017) , pp. 219–228.

[68] EL-DIADAMONY, H., AMER, A.A., SOKKARY, T.M., EL-HOSENY, S., "Hydration and characteristics of metakaolin pozzolanic cement pastes", *HBRC J.*, v. 14, n.2, (2018) , pp. 150–158.

[69] JAMSHEER, A.F., KUPWADE-PATIL, K., BÜYÜKÖZTÜRK, O., BUMAJDAD, A., "Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using 29Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction", *Constr. Build. Mater.*, v. 180, (2018) , pp. 698–709.

[70] GOŁEK, Ł., "Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca / Si and Al / Si ratio : Microstructural and structural characteristics with DTA / TG , XRD , FTIR and TEM analysis", v. 155, (2017) , pp. 643–653.

[71] KAPELUSZNA, E., KOTWICA, L., RÓZYCKA, A., GOLEK, L., "Incorporation of Al in C-A-S-H gels with various Ca / Si and Al / Si ratio : Microstructural and structural characteristics with DTA / TG , XRD , FTIR and TEM analysis", *Constr. Build. Mater.*, v. 155, (2017) , pp. 643–653.

[72] RICHARDSON, I.G., GROVES, G.W., "THE INCORPORATION OF MINOR AND TRACE ELEMENTS INTO CALCIUM SILICATE HYDRATE (C-S-H) GEL IN HARDENED CEMENT PASTES", *Cem. Concr. Res.*, v. 23, (1993) , pp. 131–138.

[73] TANG, S.W. et al., "Hydration process of fly ash blended cement pastes by impedance measurement", v. 113, (2016) , pp. 939–950.

[74] SCRIVENER, K., OUZIA, A., JUILLAND, P., MOHAMED, A.K., "Cement and Concrete Research Advances in understanding cement hydration mechanisms", *Cem. Concr. Res.*, v. 124, n.July, (2019) , pp. 105823.

[75] 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", *Mater. Des.*, v. 34, (2012) , pp. 389–400.

[76] LI, L.G., HUANG, Z.H., ZHU, J., KWAN, A.K.H., CHEN, H.Y., "Synergistic effects of micro-silica and nano-silica on strength and microstructure of mortar", v. 140, (2017) , pp. 229–238.

[77] BARTLEY, B.L., BARTLEY, B.L., "Bertilia lauralee bartley", (2016).

[78] KORPA, A., KOWALD, T., TRETTIN, R., "Hydration behaviour, structure and morphology of hydration phases in advanced cement-based systems containing micro and nanoscale pozzolanic additives", *Cem. Concr. Res.*, v. 38, n.7, (2008) , pp. 955–962.

[79] SANCHEZ, F., SOBOLEV, K., "Nanotechnology in concrete - A review", *Constr. Build. Mater.*, v. 24, n.11, (2010) , pp. 2060–2071.

[80] GRAEFF, C., NANOTECNOLOGIA Ciência e Engenharia, 1st ed., Cultura Acadêmica, São Paulo (2012) 305 pp.

[81] KAWASHIMA, S., HOU, P., CORR, D.J., SHAH, S.P., "Modification of cemente-based materials with nanoparticles", *Cem. Concr. Compos.*, v. 36, (2013) , pp. 8–15.

[82] SHOUKRY, H., KOTKATA, M.F., ABO-EL-ENEIN, S.A., MORSY, M.S., SHEBL, S.S., "Enhanced physical, mechanical and microstructural properties of lightweight vermiculite cement composites modified with nano metakaolin",

Constr. Build. Mater., v. 112, (2016) , pp. 276–283.

[83] MORSY, M.S., ABBAS, H., ALSAYED, S.H., "Behavior of blended cement mortars containing nano-metakaolin at elevated temperatures", *Constr. Build. Mater.*, v. 35, (2012) , pp. 900–905.

[84] NORHASRI, M.S.M., HAMIDAH, M.S., FADZIL, A.M., "Applications of using nano material in concrete : A review", *Constr. Build. Mater.*, v. 133, (2017) , pp. 91–97.

[85] PANDOLFELLI, V.C. et al., Dispersão e Empacotamento de Partículas, SANTOS, E.A., Ed, Fazendo Arte, São Paulo (2000) 224 pp.

[86] JUENGER, M.C.G., SIDDIQUE, R., "Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete", *Cem. Concr. Res.*, v. 78, (2015) , pp. 71–80.

[87] HORSZCZARUK, E., MIJOWSKA, E., CENDROWSKI, K., MIJOWSKA, S., SIKORA, P., "Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar", *Constr. Build. Mater.*, v. 66, (2014) , pp. 418–421.

[88] KORAYEM, A.H., TOURANI, N., ZAKERTABRIZI, M., SABZIPARVAR, A.M., DUAN, W.H., "A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective", *Constr. Build. Mater.*, v. 153, (2017) , pp. 346–357.

[89] HARTMANN, C. T., HELENE, P.R.L., BT_00330-Avaliação de Aditivos Superplastificantes.Pdf, (2003).

[90] YAMADA, K., TAKAHASHI, T., HANEHARA, S., MATSUHISA, M., "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer", *Cem. Concr. Res.*, v. 30, n.2, (2000) , pp. 197–207.

[91] KAUPPI, A., ANDERSSON, K.M., BERGSTRÖM, L., "Probing the effect of superplasticizer adsorption on the surface forces using the colloidal probe AFM technique", *Cem. Concr. Res.*, v. 35, n.1, (2005) , pp. 133–140.

[92] CASTRO, A.L. et al., "Revisão: conceitos de dispersão e empacotamento de partículas para a produção de concretos especiais aplicados na construção civil", *Cerâmica*, v. 55, n.October, (2009) , pp. 18–32.

[93] NAVARRO-BLASCO, I. et al., "Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives", *Constr. Build. Mater.*, v. 73, (2014) , pp. 1–12.

[94] MORSY, M.S., ALSAYED, S.H., AQEL, M., "Hybrid effect of carbon nanotube and nano-clay on physico-mechanical properties of cement mortar", *Constr. Build. Mater.*, v. 25, n.1, (2011) , pp. 145–149.

[95] FAN, Y., ZHANG, S., KAWASHIMA, S., SHAH, S.P., "Influence of kaolinite clay on the chloride diffusion property of cement-based materials", *Cem. Concr. Compos.*, v. 45, (2014) , pp. 117–124.

[96] FAN, Y., ZHANG, S., WANG, Q., SHAH, S.P., "Effects of nano-kaolinite clay on the freeze–thaw resistance of concrete", *Cem. Concr. Compos.*, v. 62, (2015) , pp. 1–12.

[97] HE, M., WANG, Y., FORSSBERG, E., "Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: A review", *Powder Technol.*, v. 147, n.1–3, (2004) , pp. 94–112.

[98] ERSOY, B. et al., "Zeta Potential-Viscosity Relationship in Kaolinite Slurry in the Presence of Dispersants", *Arab. J. Sci. Eng.*, v. 39, n.7, (2014) , pp. 5451–5457.

[99] NDLOVU, B., FARROKHPAY, S., FORBES, E., BRADSHAW, D., "Characterisation of kaolinite colloidal and flow behaviour via crystallinity measurements", *Powder Technol.*, v. 269, (2015) , pp. 505–512.

[100] GUPTA, V., HAMPTON, M.A., STOKES, J.R., NGUYEN, A. V., MILLER, J.D., "Particle interactions in kaolinite suspensions and corresponding aggregate structures", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 359, n.1, (2011) , pp. 95–103.

[101] COLLEPARDI, M., "A state-of-the-art review on delayed ettringite attack on concrete", *Cem. Concr. Compos.*, v. 25, n.4-5 SPEC, (2003) , pp. 401–407.

[102] TAYLOR, H.F.W., FAMY, C., SCRIVENER, K.L., Delayed Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research* (2001).

[103] FLATT, R.J., SCHERER, G.W., "Thermodynamics of crystallization stresses in DEF", *Cem. Concr. Res.*, v. 38, n.3, (2008) , pp. 325–336.

[104] GU, Y., MARTIN, R., OMIKRINE, O., FEN-CHONG, T., DANGLA, P., "Cement

and Concrete Research Pore size analyses of cement paste exposed to external sulfate attack and delayed ettringite formation", *Cem. Concr. Res.*, v. 123, n.May, (2019) , pp. 105766.

[105] HOSEINI, M., BINDIGANAVILE, V., BANTHIA, N., "The effect of mechanical stress on permeability of concrete: A review", *Cem. Concr. Compos.*, v. 31, (2009) , pp. 213–220.

[106] SCRIVENER, K.L., SKALNY, J.P., "Conclusions of the International RILEM TC 186-ISA Workshop on Internal Sulfate Attack and Delayed Ettringite Formation (4-6 September 2002, Villars, Switzerland)", *Mater. Struct.*, v. 38, n.280, (2005) , pp. 659–663.

[107] AL SHAMAA, M., LAVAUD, S., DIVET, L., NAHAS, G., TORRENTI, J.M., "Influence of relative humidity on delayed ettringite formation", *Cem. Concr. Compos.*, v. 58, (2015) , pp. 14–22.

[108] AMINE, Y., LEKLOU, N., AMIRI, O., "Effect of supplementary cementitious materials (scm) on delayed ettringite formation in heat-cured concretes", *Energy Procedia*, v. 139, (2017) , pp. 565–570.

[109] TOSUN, K., BARADAN, B., "Effect of ettringite morphology on DEF-related expansion", *Cem. Concr. Compos.*, v. 32, n.4, (2010) , pp. 271–280.

[110] NGUYEN, V., LEKLOU, N., AUBERT, J., MOUNANGA, P., "The effect of natural pozzolan on delayed ettringite formation of the heat-cured mortars", v. 48, (2013) , pp. 479–484.

[111] GIANNINI, E.R., SANCHEZ, L.F.M., TUINUKUAFE, A., FOLLIARD, K.J., "Characterization of concrete affected by delayed ettringite formation using the stiffness damage test", *Constr. Build. Mater.*, v. 162, (2018) , pp. 253–264.

[112] KELHAM, S., "The Effect of Cement Composition and Fineness on Expansion Associated with Delayed Ettringite Formation", v. 9465, n.95, (1996).

[113] RAMLOCHAN, T., ZACARIAS, P., THOMAS, M.D.A., HOOTON, R.D., "The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part I: Expansive behaviour", *Cem. Concr. Res.*, v. 33, (2003) , pp. 807–814.

[114] RAMLOCHAN, T., THOMAS, M.D.A., HOOTON, R.D., "The effect of pozzolans

and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: Part II: Microstructural and microchemical investigations", *Cem. Concr. Res.*, v. 34, n.8, (2004) , pp. 1341–1356.

[115] FOLLIARD, A.K.J. et al., "Preventing Alkali-Silica Reaction and Delayed Ettringite Formation in New Concrete", n.March, (2006).

[116] TOSUN, K., "Effect of SO3 content and fineness on the rate of delayed ettringite formation in heat cured Portland cement mortars", *Cem. Concr. Compos.*, v. 28, n.9, (2006) , pp. 761–772.

[117] ESCADEILLAS, G., AUBERT, J.E., SEGERER, M., PRINCE, W., "Some factors affecting delayed ettringite formation in heat-cured mortars", *Cem. Concr. Res.*, v. 37, n.10, (2007) , pp. 1445–1452.

[118] BOUZABATA, H., MULTON, S., SELLIER, A., HOUARI, H., "Swellings due to alkali-silica reaction and delayed ettringite formation: Characterisation of expansion isotropy and effect of moisture conditions", *Cem. Concr. Compos.*, v. 34, n.3, (2012) , pp. 349–356.

[119] HÖHLIG, B. et al., "Heat treatment of fresh concrete by radio waves – Avoiding delayed ettringite formation", *Constr. Build. Mater.*, v. 143, (2017) , pp. 580–588.

[120] BONAKDAR, A., MOBASHER, B., "Multi-parameter study of external sulfate attack in blended cement materials", *Constr. Build. Mater.*, v. 24, n.1, (2010) , pp. 61–70.

[121] RAMEZANIANPOUR, A.M., HOOTON, R.D., "Thaumasite sulfate attack in Portland and Portland-limestone cement mortars exposed to sulfate solution", *Constr. Build. Mater.*, v. 40, (2013) , pp. 162–173.

[122] PAVOINE, A., BRUNETAUD, X., DIVET, L., "The impact of cement parameters on Delayed Ettringite Formation", *Cem. Concr. Compos.*, v. 34, n.4, (2012) , pp. 521–528.

[123] SCHERER, G.W., "Structure and properties of gels", v. 29, n.December 1998, (1999) , pp. 1149–1157.

[124] ZHANG, Z., OLEK, J., DIAMOND, S., "Studies on delayed ettringite formation in heat-cured mortars: II. Characteristics of cement that may be susceptible to DEF",

Cem. Concr. Res., (2002).

[125] NEVILLE, A.M., BROOKS, J.J., TECNOLOGIA DO CONCRETO, 2ª., Bookman Editora Ltda., Porto Alegre (2010).

[126] FAMY, C., SCRIVENER, K.L., ATKINSON, A., BROUGH, A.R., "Influence of the storage conditions on the dimensional changes of heat-cured mortars", v. 31, (2001) , pp. 795–803.

[127] ATAHAN, H.N., DIKME, D., "Use of mineral admixtures for enhanced resistance against sulfate attack", *Constr. Build. Mater.*, v. 25, n.8, (2011) , pp. 3450–3457.

[128] LEKLOU, N., NGUYEN, V., MOUNANGA, P., "The effect of the partial cement substitution with fly ash on Delayed Ettringite Formation in heat-cured mortars The Effect of the Partial Cement Substitution with Fly Ash on Delayed Ettringite Formation in Heat-cured Mortars", n.July, (2016).

[129] SILVA, A.S., SOARES, D., MATOS, L., SALTA, M., Inhibition of Internal Expansive Reactions in Cement Based Materials with Mineral Additions, MEDACHS10, LaRochelle (2010) 1–12.

[130] 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", *Cem. Concr. Res.*, v. 69, (2015) , pp. 37–49.

[131] DURAN, A., NAVARRO-BLASCO, I., FERNÁNDEZ, J.M., ALVAREZ, J.I., "Long-term mechanical resistance and durability of air lime mortars with large additions of nanosilica", *Constr. Build. Mater.*, v. 58, (2014) , pp. 147–158.

[132] TOBÓN, J.I., PAYÁ, J., RESTREPO, O.J., "Study of durability of Portland cement mortars blended with silica nanoparticles", *Constr. Build. Mater.*, v. 80, (2015) , pp. 92–97.

[133] HUANG, Q. et al., "Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion", *Constr. Build. Mater.*, v. 231, (2020) , pp. 117180.

[134] DAI, Z., TRAN, T.T., SKIBSTED, J., "Aluminum Incorporation in the C – S – H Phase of White Portland Cement – Metakaolin Blends Studied by 27 Al and 29 Si MAS NMR Spectroscopy", *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 97, (2014) , pp. 2662–2671.

[135] WEI, J., GENCTURK, B., JAIN, A., HANIFEHZADEH, M., "Applied Clay Science

Mitigating alkali-silica reaction induced concrete degradation through cement substitution by metakaolin and bentonite", *Appl. Clay Sci.*, v. 182, n.February, (2019) , pp. 105257.

[136] SHI, C., DAY, R.L., "Pozzolanic reaction in the presence of chemical activators Part II . Reaction products and mechanism", v. 30, (2000) , pp. 607–613.

[137] CHENG, H., LIU, Q., YANG, J., MA, S., FROST, R.L., "The thermal behavior of kaolinite intercalation complexes-A review", *Thermochim. Acta*, v. 545, (2012) , pp. 1–13.

[138] ILIĆ, B., RADONJANIN, V., MALEŠEV, M., ZDUJIĆ, M., MITROVIĆ, A., "Effects of mechanical and thermal activation on pozzolanic activity of kaolin containing mica", *Appl. Clay Sci.*, v. 123, (2016) , pp. 173–181.

[139] VACULÍKOVÁ, L., PLEVOVÁ, E., VALLOVÁ, S., KOUTNÍK, I., "Characterization and differentiation of Kaolinites from selected Czech deposits using Infrared Spectroscopy and Diferential Thermal Analysis", *Acta Geodyn. Geomater.*, v. 8, n.1, (2011) , pp. 59–67.

[140] MORETTI, E., STORARO, L., CHESSA, G., TALON, A., CALLONE, E., "Stepwise dansyl grafting on the kaolinite interlayer surface", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 375, n.0021/9797, (2012) , pp. 112–117.

[141] LIEW, Y.M. et al., "Processing and characterization of calcined kaolin cement powder", *Constr. Build. Mater.*, v. 30, (2012) , pp. 794–802.

[142] CHENG, H., LIU, Q., YANG, J., FROST, R.L., "Thermogravimetric analysis of selected coal-bearing strata kaolinite", *Thermochim. Acta*, v. 507–508, (2010) , pp. 84–90.

[143] MANOHARAN, C., SUTHARSAN, P., DHANAPANDIAN, S., VENKATACHALAPATHY, R., "Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu, India", *J. Mol. Struct.*, v. 1027, (2012) , pp. 99–103.

[144] SYNTHESIS, H., BASIC, O.F., FROM, S., ACTIVATED, T., WASTE, K., "Artigo", v. 33, n.3, (2010) , pp. 579–583.

[145] VOLZONE, C., ORTIGA, J., "SO 2 gas adsorption by modified kaolin clays:

Influence of previous heating and time acid treatments", *J. Environ. Manage.*, v. 92, n.10, (2011) , pp. 2590–2595.

[146] CHAKRABORTY, A.K., Phase Transformation of Kaolinite Clay, Springer, India (2014).

[147] TCHAKOUTÉ, H.K., RÜSCHER, C.H., KAMSEU, E., DJOBO, J.N.Y., LEONELLI, C., "The influence of gibbsite in kaolin and the formation of berlinite on the properties of metakaolin-phosphate-based geopolymer cements", *Mater. Chem. Phys.*, v. 199, (2017) , pp. 280–288.

[148] EL-GAMAL, S.M.A., HASHEM, F.S., AMIN, M.S., "Influence of carbon nanotubes, nanosilica and nanometakaolin on some morphological-mechanical properties of oil well cement pastes subjected to elevated water curing temperature and regular room air curing temperature", *Constr. Build. Mater.*, v. 146, (2017) , pp. 531–546.

[149] DAVIDOVITS, J., "Geopolymers : Ceramic-Like Inorganic Polymers", *J. Ceram. Sci. Technol.*, v. 08, n.3, (2017) , pp. 335–350.

[150] EL-GAMAL, S.M.A., AMIN, M.S., RAMADAN, M., "Hydration characteristics and compressive strength of hardened cement pastes containing nano-metakaolin", *HBRC J.*, v. 13, n.1, (2017) , pp. 144–121.

[151] XIAOYU, G., YINGFANG, F., HAIYANG, L., "The compressive behavior of cement mortar with the addition of nano metakaolin", *Nanomater. Nanotechnol.*, v. 8, (2018) , pp. 1–7.

[152] JOSEPH, S., SNELLINGS, R., CIZER, Ö., "Activation of Portland cement blended with high volume of fl y ash using", *Cem. Concr. Compos.*, v. 104, n.May, (2019) , pp. 103417.

[153] ADAMS, M.P., IDEKER, J.H., "Cement and Concrete Research In fl uence of aggregate type on conversion and strength in calcium aluminate cement concrete", v. 100, n.May 2016, (2017) , pp. 284–296.

[154] LUO, S., LIU, M., YANG, L., CHANG, J., "Effects of drying techniques on the crystal structure and morphology of ettringite", *Constr. Build. Mater.*, v. 195, (2019) , pp. 305–311.

[155] SHOUKRY, H., KOTKATA, M.F., ABO-EL-ENEIN, S.A., MORSY, M.S., "Flexural

strength and physical properties of fiber reinforced nano metakaolin cementitious surface compound", *Constr. Build. Mater.*, v. 43, (2013) , pp. 453–460.

[156] ILIĆ, B., RADONJANIN, V., MALEŠEV, M., ZDUJIĆ, M., MITROVIĆ, A., "Study on the addition effect of metakaolin and mechanically activated kaolin on cement strength and microstructure under different curing conditions", *Constr. Build. Mater.*, v. 133, (2017) , pp. 243–252.

[157] WEI, J., GENCTURK, B., "Cement and Concrete Research Hydration of ternary Portland cement blends containing metakaolin and sodium bentonite", *Cem. Concr. Res.*, v. 123, n.May, (2019) , pp. 105772.

[158] JOSE, A., NIVITHA, M.R., KRISHNAN, J.M., ROBINSON, R.G., "Characterization of cement stabilized pond ash using FTIR spectroscopy", *Constr. Build. Mater.*, v. 263, (2020) , pp. 120136.

[159] TAYLOR, H.F.W., TURNER, A.B., "Reactions of tricalcium silicate paste with organic liquids", *Cem. Concr. Res.*, v. 17, n.c, (1987) , pp. 613–623.

[160] BOTELLA, R.M., Reología de Suspensiones Cerámicas, Bouncopy SA, Madrid (2005).

[161] GENG, H., CHEN, W., LI, Q., SHUI, Z., YUAN, B., "Effect of pre-dispersing metakaolin in water on the properties, hydration, and metakaolin distribution in mortar", *Front. Mater.*, v. 6, n.May, (2019) , pp. 1–10.

[162] GREENWOOD, R., "Review of the measurement of zeta potentials in concentrated aqueous suspensions using electroacoustics", v. 106, n.03, (2003) , pp. 55–81.

[163] ILG, M., PLANK, J., "Synthesis and Properties of a Polycarboxylate Superplasticizer with a Jelly fi sh-Like Structure Comprising Hyperbranched Polyglycerols", (2019).

[164] FLATT, R.J., SCHOBER, I., RAPHAEL, E., LESNIEWSKA, E., "Conformation of Adsorbed Comb Copolymer Dispersants", v. 0, n.17, (2009) , pp. 845–855.

[165] ROJAS, C.M., CINCOTTO, M.A., "Influência da estrutura molecular dos policarboxilatos na hidratação do cimento Portland", *Ambient. Construído*, v. 13, n.3, (2013) , pp. 267–283.

[166] NAVARRO-BLASCO, I. et al., "Assessment of the interaction of polycarboxylate superplasticizers in hydrated lime pastes modified with nanosilica or metakaolin as pozzolanic reactives", *Constr. Build. Mater.*, v. 73, (2014) , pp. 1–12.

[167] CHOMYN, C., PLANK, J., "Impact of different pH-values of polycarboxylate (PCE) superplasticizer solutions on their dispersing effectiveness", *Constr. Build. Mater.*, v. 246, (2020) , pp. 118440.

[168] MA, Y. et al., "Research progress on polycarboxylate based superplasticizers with tolerance to clays - A review", *Constr. Build. Mater.*, v. 255, (2020).

[169] PEFFERKORN, E., NABZAR, L., VAROQUI, R., "Polyacrylamide Na-kaolinite interactions : Effect of electrolyte concentrauon on polymer adsorption", *Colloid Polym. Sci*, v. 265, (1987) , pp. 889–896.

[170] PEFFERKORN, E., NABZAR, L., CARROY, A., "Adsorption of Polyacrylamide to Na Kaolinite : Correlation between Clay Structure and Surface Properties", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 106, n.1, (1985).

[171] HAMED, N., EL-FEKY, M.S., KOHAIL, M., NASR, E.S.A.R., "Effect of nano-clay de-agglomeration on mechanical properties of concrete", *Constr. Build. Mater.*, v. 205, (2019) , pp. 245–256.

[172] KAWASHIMA, S., SEO, J.W.T., CORR, D., HERSAM, M.C., SHAH, S.P., "Dispersion of CaCO3 nanoparticles by sonication and surfactant treatment for application in fly ash-cement systems", *Mater. Struct. Constr.*, v. 47, n.6, (2014) , pp. 1011–1023.

[173] TSARDAKA, E.C., STEFANIDOU, M., "Application of an alternative way for silica fume dispersion in cement pastes without ultrasonication", *Cem. Concr. Res.*, v. 115, n.January 2017, (2019) , pp. 59–69.

[174] PAPATZANI, S., BADOGIANNIS, E.G., PAINE, K., "The pozzolanic properties of inorganic and organomodified nano-montmorillonite dispersions", *Constr. Build. Mater.*, v. 167, (2018) , pp. 299–316.

[175] AU, P.I., CLODE, P., SMART, R.S.C., LEONG, Y.K., "Surface chemistry-microstructure-rheology of high and low crystallinity KGa-1b and KGa-2 kaolinite suspensions", *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, v. 484, (2015) , pp. 354–364.

[176] DUMAN, O., TUNC, S., AHMET, C., "Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Electrokinetic and rheological properties of kaolinite in poly (diallyldimethylammonium chloride), poly (sodium 4-styrene sulfonate) and poly (vinyl alcohol) solutions", v. 394, (2012) , pp. 23–32.

[177] ZHANG, L., LU, Q., XU, Z., LIU, Q., ZENG, H., "Effect of polycarboxylate ether comb-type polymer on viscosity and interfacial properties of kaolinite clay suspensions", *J. Colloid Interface Sci.*, v. 378, n.1, (2012) , pp. 222–231.

[178] CRUZ, N., PENG, Y., FARROKHPAY, S., BRADSHAW, D., "Interactions of clay minerals in copper – gold flotation : Part 1 – Rheological properties of clay mineral suspensions in the presence of flotation reagents", *Miner. Eng.*, v. 50–51, (2013) , pp. 30–37.

[179] MEWIS, J., WAGNER, N.J., "Thixotropy", *Adv. Colloid Interface Sci.*, v. 147–148, (2009) , pp. 214–227.

[180] ZHANG, X., GLASSER, F.P., SCRIVENER, K.L., "Cement and Concrete Research Reaction kinetics of dolomite and portlandite", *Cem. Concr. Res.*, v. 66, (2014) , pp. 11–18.

[181] SHEN, P. et al., "Experimental investigation on the autogenous shrinkage of steam cured ultra-high performance concrete", *Constr. Build. Mater.*, v. 162, (2018) , pp. 512–522.

[182] MELO, S.K.D.E., "Estudo da formação da etringita tardia em concreto por calor de hidratação do cimento", (2010).

[183] CHHAIBA, S., BLANCO-VARELA, M.T., DIOURI, A., BOUGARRANI, S., "Characterization and hydration of cements and pastes obtained from raw mix containing Moroccan oil shale and coal waste as a raw material", v. 189, (2018) , pp. 539–549.

[184] GABROVŠEK, R., VUK, T., KAUČIČ, V., "Evaluation of the Hydration of Portland Cement Containing Various Carbonates by Means of Thermal Analysis", *Acta Chim. Slov.*, v. 53, n.2, (2006) , pp. 159–165.

[185] HIDALGO, A., PETIT, S., DOMINGO, C., ALONSO, C., ANDRADE, C., "Microstructural characterization of leaching effects in cement pastes due to neutralisation of their alkaline nature Part I : Portland cement pastes", v. 37, (2007)

, pp. 63–70.

[186] STEPKOWSKA, E.T., BLANES, J.M., FRANCO, F., REAL, C., "Phase transformation on heating of an aged cement paste", v. 420, (2004) , pp. 79–87.

[187] ZHAO, Z. et al., "Synthesis, characterization and hexavalent chromium adsorption characteristics of aluminumand sucrose-incorporated tobermorite", *Materials (Basel).*, v. 10, n.6, (2017).

[188] ROJAS, M.F., M.I. SÁNCHEZ DE ROJAS, "The effect of high curing temperature on the reaction kinetics in MK/lime and MK-blended cement matrices at 60 °C", *Cem. Concr. Res.*, v. 33, n.5, (2003) , pp. 643–649.

[189] MOLLAH, M.Y.A., YU, W., SCHENNACH, R., COCKE, D.L., "A Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate", v. 30, (2000) , pp. 267–273.

[190] LOTHENBACH, B., LE, G., GALLUCCI, E., SCRIVENER, K., "Influence of limestone on the hydration of Portland cements", v. 38, (2008) , pp. 848–860.

[191] BUSHNELL-WATSON, S.M., SHARP, J.H., "La aplicación de análisis térmico a las reacciones de hidratación y conversión de cementos aluminosos The application of thermal analysis to the hydration and conversión Reactions of calcium alumínate Cements", *Mater. construcción*, v. 42, n.228, (1992) , pp. 13–32.

[192] RAMLI, M.B., ALONGE, O.R., "Characterization of metakaolin and study on early age mechanical strength of hybrid cementitious composites", *Constr. Build. Mater.*, v. 121, (2016) , pp. 599–611.

[193] NAZÁRIO SANTOS, F., RAQUEL GOMES DE SOUSA, S., JOSÉ FARIA BOMBARD, A., LOPES VIEIRA, S., "Rheological study of cement paste with metakaolin and/or limestone filler using Mixture Design of Experiments", *Constr. Build. Mater.*, v. 143, (2017) , pp. 92–103.

[194] AL-JABRI, K., SHOUKRY, H., "Influence of nano metakaolin on thermo-physical, mechanical and microstructural properties of high-volume ferrochrome slag mortar", *Constr. Build. Mater.*, v. 177, (2018) , pp. 210–221.

[195] MEDJIGBODO, G., ROZIÈRE, E., CHARRIER, K., IZORET, L., LOUKILI, A.,

"Hydration, shrinkage, and durability of ternary binders containing Portland cement, limestone filler and metakaolin", *Constr. Build. Mater.*, v. 183, (2018) , pp. 114–126.

[196] KADDAMI, A., PITOIS, O., "A physical approach towards controlling the microstructure of metakaolin-based geopolymer foams", *Cem. Concr. Res.*, v. 124, n.July, (2019) , pp. 105807.

[197] ZHAN, P. min et al., "Utilization of nano-metakaolin in concrete: A review", *J. Build. Eng.*, v. 30, n.January, (2020) , pp. 101259.

[198] PARTYKA, J., LESNIAK, M., "Raman and infrared spectroscopy study on structure and microstructure of glass – ceramic materials from SiO2 – Al2O3 – Na2O – K2O – CaO system modified by variable molar ratio of SiO2/Al2O3", *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, v. 152, (2016) , pp. 82–91.

[199] MOZGAWA, W., SITARZ, M., ROKITA, M., "Spectroscopic studies of different aluminosilicate structures", *J. Mol. Struct.*, v. 511–512, (1999) , pp. 251–257.

[200] SINGH, L.P., ZHU, W., HOWIND, T., SHARMA, U., "Quanti fi cation and characterization of C-S-H in silica nanoparticles incorporated cementitious system", v. 79, (2017) , pp. 106–116.

[201] CHEN, J.J., THOMAS, J.J., TAYLOR, H.F.W., JENNINGS, H.M., "Solubility and structure of calcium silicate hydrate", *Cem. Concr. Res.*, v. 34, (2004) , pp. 1499–1519.

[202] KUPWADE-PATIL, K., PALKOVIC, S.D., BUMAJDAD, A., SORIANO, C., BÜYÜKÖZTÜRK, O., "Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement : Micro and pore structural investigation using NMR , XRD , FTIR and X-ray microtomography", *Constr. Build. Mater.*, v. 158, (2018) , pp. 574–590.

[203] ANJOS, M.A.S. et al., "Effect of high volume fly ash and metakaolin with and without hydrated lime on the properties of self-compacting concrete", *J. Build. Eng.*, v. 27, (2020).

[204] GLASSER, F.P., "The Role of Sulfate Mineralogy and Cure Temperature in Delayed Ettringite Formation", *Cem. Concr. Compos.*, v. 18, (1996) , pp. 187–193.

[205] STARK, J., BOLLMANN, K., Delayed Ettringite Formation in Concrete, Nordic Concrete Research Meeting, Oslo (1999) 1–25.

[206] NICOLEAU, L., SCHREINER, E., NONAT, A., "Cement and Concrete Research Ion-speci fi c effects in fl uencing the dissolution of tricalcium silicate", v. 59, (2014) , pp. 118–138.