



## Modificação das propriedades de matrizes cimentícias através da adição de partículas de nanosílica

L. Y. Gómez-Zamorano<sup>1</sup>, C. E. Castillo-Linton<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Programa Doctoral en Ingeniería de Materiales, Ave. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México, CP 66450.

### Información del artículo

#### DOI:

<http://dx.doi.org/10.21041/ra.v6i2.132>

Artículo recibido el 08 de febrero de 2016, revisado bajo las políticas de publicación de la Revista ALCONPAT y aceptado el 10 de Marzo de 2016. Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el primer número del año 2017 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del tercer número del año 2016.

© 2016 ALCONPAT Internacional

### Información Legal

Revista ALCONPAT, Año 6, No. 2, Abril – Junio 2016, es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A.C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, [alconpat.int@gmail.com](mailto:alconpat.int@gmail.com), Página Web: [www.revistaalconpat.org](http://www.revistaalconpat.org)  
Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida Yucatán, C.P. 97310, fecha de última modificación: 30 de abril de 2016.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor. Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

## RESUMO

Este estudo avaliou o efeito da adição de nanopartículas de sílica (NS) em duas matrizes cimentícias, base cimento Portland comum e cimento sulfoaluminoso, a fim de estabelecer a sua influência sobre as propriedades de resistência mecânica e química dos referidos materiais. Para isso, foram adicionadas as NS em dosagens de 0,30% a 5,0% em massa. Os resultados indicaram que a resistência à compressão e ao ataque químico por sulfatos são aumentadas devido à adição do NS. A resistência ao ataque químico por sulfatos melhorou significativamente com a presença de NS em comparação com o cimento sem adições. Este resultado sugere que ambas as matrizes apresentaram uma maior densificação.

**Palavras-chave:** reatividade; materiais cimentícios suplementares.

## ABSTRACT

This research focused on evaluating the effect of adding silica nanoparticles (NS) to two cementitious matrices, as ordinary portland and sulfoaluminate cement, in order to establish their influence on the mechanical and chemical properties. To conduct this evaluation, the NS were added in dosages of 0.30-to-5.0% by mass relative to cement. The results indicated that the compressive strength and resistance to chemical attack by sulfates were improved due to the addition of silica nanoparticles, in both matrices. Finally, the resistance to chemical attack by sulfates showed an improvement with the addition of silica nanoparticles when comparing with pure cement, suggesting an increase in the densification.

**Keywords:** reactivity; supplementary cementitious materials.

## RESUMEN

Este trabajo de investigación evaluó el efecto de la adición de nanopartículas de sílice (NS) a dos matrices cementantes, base cemento portland ordinario y cemento sulfoaluminoso, con el fin de establecer su influencia en las propiedades mecánicas y de resistencia química de dichos materiales. Para esto, se adicionaron las NS en dosificaciones de 0.30% a 5.0% en peso. Los resultados indicaron que la resistencia a la compresión y al ataque químico por sulfatos, se ven mejoradas debido a la adición de NS. La resistencia al ataque químico por sulfatos se mejoró de forma importante con la presencia de NS en comparación al cemento sin adiciones. Este resultado sugiere que ambas matrices presentaron una mayor densificación.

**Palabras claves:** reactividad; materiales cementosos suplementarios.

Autor de contacto: Lauren Y. Gómez Zamorano ([lauren.gomezmm@uanl.edu.mx](mailto:lauren.gomezmm@uanl.edu.mx))

## 1. INTRODUÇÃO

Entre as pesquisas recentes na indústria da construção, é possível identificar o uso de nanomateriais, adicionado à matriz cimentícia, visam modificar as propriedades reológicas do concreto. Alguns dos compostos mais utilizados são: nanossílica, nanocompósitos fotocatalíticos como o  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  e nanoargilas; também têm sido investigados para o desenvolvimento de materiais híbridos, em que as nanopartículas não são adicionadas ao cimento, mas estão presentes na matriz cimentícia.

Outros tipos de materiais que foram testados são as nanofibras de carbono, nanofibras de celulose e também se tem sido utilizado nanomateriais, a fim de modificar as propriedades dos agregados empregados para a fabricação de cimento. Um dos materiais mais amplamente utilizado é sílica nanoescala (nanopartículas de sílica, NS), devido ao seu comportamento pozolânico. Os resultados geralmente concordam que quando se usa este material, as propriedades mecânicas são melhoradas, como relatado por Sobolev et. Al. (2009), que acrescentaram NS de tamanhos de 5 nm a 70 nm, onde foi constatado que tanto a resistência à compressão (RC) como a resistência à flexão das argamassas feitas com uma adição de 0,25% em massa de partículas de nano- $\text{SiO}_2$  em relação ao cimento Portland, foram melhoradas em porcentagens de 16% à idade de 24h e 18% a 28h.

Outros estudos (Belkowitz et. al., 2010) concentraram-se na comparação entre as propriedades obtidas no concreto quando se utilizam partículas de microsílica e compará-las com NS (Mondal et. al. 2010, Shah et al., 2009), onde foi encontrado que a adição de NS no concreto em porcentagens entre 0% e 15%, melhora substancialmente a durabilidade do concreto mediante o incremento na rigidez do gel de C-S-H. Estas observações também são consistentes com o relatado por Hosseini et. al. (2010), que trabalharam com argamassas de ferrocimento, nas quais foram adicionadas NS em porcentagens de 1 a 3% em massa em relação ao cimento portland, resultando numa melhora na RC e uma maior densidade na zona de transição interfacial, todas com relações a/c de 0,35 e 0,40.

Outros avanços relacionados com os nanomateriais envolvem a sua aplicação para melhorar o comportamento dos agregados reciclados (Hosseini et. al., 2009). Na conclusão deste trabalho experimental, foi relatado que, enquanto o uso de nanopartículas ajudava na reação de hidratação, o uso de agregados reciclados gerava resistências e trabalhabilidade menores do que as obtidas com um agregado novo quando as nanopartículas de sílica eram dosadas em porcentagens de 1,5% e 3,0%. Além disso, foi estudada a formação de uma fina película das nanopartículas diretamente sobre a superfície dos agregados (San Felippo et. al., 2009), obtendo-se uma melhora na aderência dos agregados com a pasta de cimento, resultando numa melhoria geral das propriedades mecânicas. Além disso, eles relataram melhorias nas RC de 35% com uma adição de 0,032% de  $\text{SiO}_2$  depositada sobre a superfície dos agregados.

Como mencionado acima, a utilização da nanotecnologia na indústria da construção permite modificar as propriedades do cimento e/ou concreto feitos com estes materiais. No entanto, um ponto comum da maioria dos estudos envolve o processo de adição das nanopartículas e sua adequada dispersão na matriz. Como mencionado (Sobolev et. al., 2009), a distribuição de nano- $\text{SiO}_2$  na pasta de cimento desempenha um papel essencial e controla totalmente o desempenho dos produtos obtidos. Em outros nanomateriais, tais como nanotubos de carbono, o problema da dispersão também está presente. Shah et. al. (2009) detalharam que a maior desvantagem em incorporar nanotubos de carbono nas matrizes cimentícias é a baixa dispersão que se obtém.

É importante mencionar que através deste artigo se apresenta uma contribuição nova referente ao estudo de um cimento sulfoaluminoso com adição de NS, já que há muita pouca informação relacionada com o tema (Raki et. al., 2010; Jewell, 2015 e Chung et. al., 2012). Adicionalmente, o ataque químico por sulfatos nos dois tipos de cimentos na presença de NS é um tópico interessante que também não tem sido extensivamente estudado.

## 2. PROCEDIMENTO

Foram utilizadas duas matrizes cimentícias: (a) Cimento Portland Comum CPO 40, de acordo com a classificação da Norma NMX-C-414-ONNCCE-2010 e (b) Cimento sulfoaluminoso (CSA), cuja principal característica é conter, além de fases de cimento tradicionais ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  e  $C_4AF$ ), sulfoaluminato de cálcio ( $C_4A_3S$ ). Na Tabela 1, apresentam-se os resultados da composição química de ambos os cimentos.

Tabela 1. Composição química dos cimentos puros.

Óxidos (%p/p)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P.P.I	R.I.	A.T.
<b>CPO 40</b>	19.07	4.97	1.98	62.54	1.55	4.14	0.36	0.68	0.21	0.13	0.067	1.2	4	1.06	0.813
<b>CSA</b>	18.67	4.44	1.66	63.14	0.83	3.91	0.2	0.15	0.18	0.07	0.03	0.6	6.42	0.5	0.295

\* P.P.I.: perda de massa por ignição; R.I: Resíduos insolúveis; A.T.: álcalis totais.

A Tabela 1 mostra que o teor de SO<sub>3</sub> de ambos os cimentos é da ordem de 4,0%, sendo de 4,14% para o CPO e de 3,91% para o CSA. Nota-se também que o teor de CaO é ligeiramente maior no cimento CSA que no cimento CPO (63,14% vs 62,54%), indicando um teor mais elevado de adição de calcário no cimento CSA. A quantificação de ambas as fases para ambos os cimentos foi realizada pelo método de refinamento de Rietveld, empregando o software HighScore Plus versão 3.05. Os resultados do refinamento Rietveld estão apresentados na Tabela 2 e graficamente na Figura 1. O resultado da quantificação mineralógica por Rietveld confirmou que os cimentos CPO e CSA têm diferentes quantidades dos principais minerais de clínquer,  $C_3S$ ,  $C_2S$  e  $C_3A$ . A análise também mostrou a presença de CaCO<sub>3</sub> como adição em ambos os cimentos, apesar de que no cimento CSA foi possível determinar quantidades de até 15%, ao contrário dos 2,5% determinados para o cimento CPO.

A principal diferença mineralógica dos cimentos se constitui na Yelimita ou  $C_4A_3S$ , identificada apenas no cimento CSA, num teor de 1,5%. Além disso, foi utilizado um aditivo comercial de nanossílica, cuja caracterização está apresentada na Tabela 3.

Tabela 2. Resultados da quantificação Rietveld para os cimentos do estudo.

Componente	Fórmula	CPO 40	CSA
C <sub>3</sub> S- Silicato tricálcico	Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	61.9	36.4
C <sub>2</sub> S - Belita	Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	18.9	27.3
C <sub>3</sub> A- Aluminato Cúbico	Ca <sub>9</sub> (Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )	5.0	1.2
C <sub>3</sub> A- Aluminato	Ca <sub>9</sub> (Al <sub>6</sub> O <sub>18</sub> )	----	1.8
Ferroaluminato de Calcio	Ca <sub>2</sub> Fe <sub>1.52</sub> Al <sub>0.48</sub> O <sub>5</sub>	3.7	3.7
Yelimita	Ca <sub>3</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>2</sub> CaSO <sub>4</sub>	----	1.5
Anidrita	CaSO <sub>4</sub>	0.8	3.2
Gesso	CaSO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O	7.2	5.5
Carbonato de Cálcio	CaCO <sub>3</sub>	2.5	15.1
Óxido de Cálcio	CaO	----	4.3
	GOF	8.6	11.2

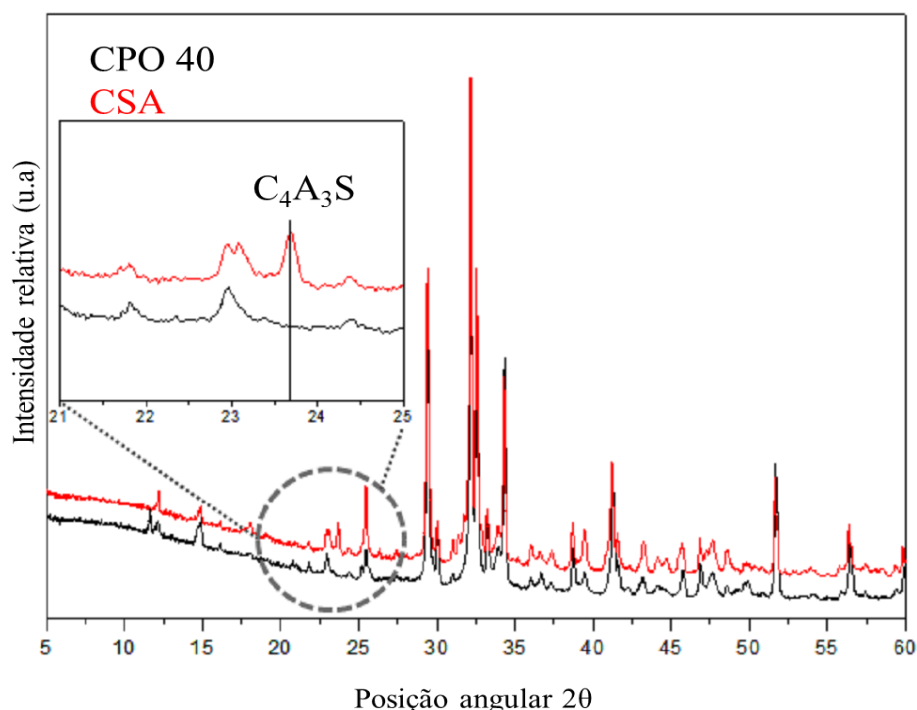


Figura 1. Padrões de comparação de difração de cimentos. No detalhe, fase presente no cimento C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S

As concentrações de nanopartículas utilizadas foram de 0%, 0,3%, 1% e 5% em massa em relação ao cimento. Cabe salientar que, no caso deste tipo de material, utilizar dosagens superiores a 1,0% seria, no momento, inviável, devido ao custo destes materiais; na presente investigação, estes níveis foram usados para determinar sua influência sobre as propriedades de argamassas. O processo de mistura utilizado foi semelhante ao indicado na norma NMX-C-085-ONNCCE-2010, com uma pequena modificação; a água de amassamento foi adicionada, seguida pelo superplastificante (SP) e se misturou durante 60s. Posteriormente, a NS foi adicionada e misturada durante 60s e o processo continuou conforme o indicado pela norma: adicionou-se o cimento e, por fim, a areia. Foi necessário empregar 0,5% de SP base policarboxilato em relação à massa de cimento, para assegurar a dispersão

das NS. Após 24h, as amostras foram desmoldadas e colocadas numa solução saturada de hidróxido de cálcio (a fim de evitar a lixiviação) para o processo de cura.

As amostras foram caracterizadas pela resistência à compressão (RC); subsequentemente frações sólidas das amostras foram imersas em acetona e secas a vácuo a 50°C durante 24h, de modo a suspender as reações de hidratação, e foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras também foram caracterizadas por calorimetria isotérmica por condução.

Tabela 3. Caracterização do aditivo líquido de nanosílica

Característica	Especificação	Resultado
Forma	Líquido	Líquido
Cor	Transparente leitoso	Transparente leitoso
Peso específico, 20°C	1.134±0.03	1.22
Viscosidade, 20°C, Brookfield, Sp 00/100 rpm	< 30 cps	ND
pH	10±1	10.3
% Sólidos	-----	32.5

\*Onde ND = Não determinado

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 Calorimetria isotérmica

Os ensaios de calorimetria isotérmica foram realizados nas pastas elaboradas com o cimento CPO 40 e com o cimento CSA. Na Tabela 4 apresentam-se as misturas preparadas para a realização do ensaio de calorimetria isotérmica. Foram adicionados aos cimentos o SP com a dosagem de 0,50% e as nanopartículas em dosagens de 1,0% e 5,0%, a fim de avaliar o efeito sobre o calor gerado durante as reações de hidratação. As pastas foram preparadas com uma relação água/cimento de 0,40 e 0,50 (ver Tabela 4).

Tabela 4. Amostras preparadas para os ensaios de calorimetria isotérmica de varredura por condução em cimentos com NS e SP.

Amostra	1	2	3	4	5	6	7	8
Tipo de cimento	CPO 40	CPO 40	CSA	CSA	CPO 40	CPO 40	CSA	CSA
NS (%p/p)	---	---	---	---	1	5	1	5
SP (%p/p)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
rel a/c	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4	0.5	0.4

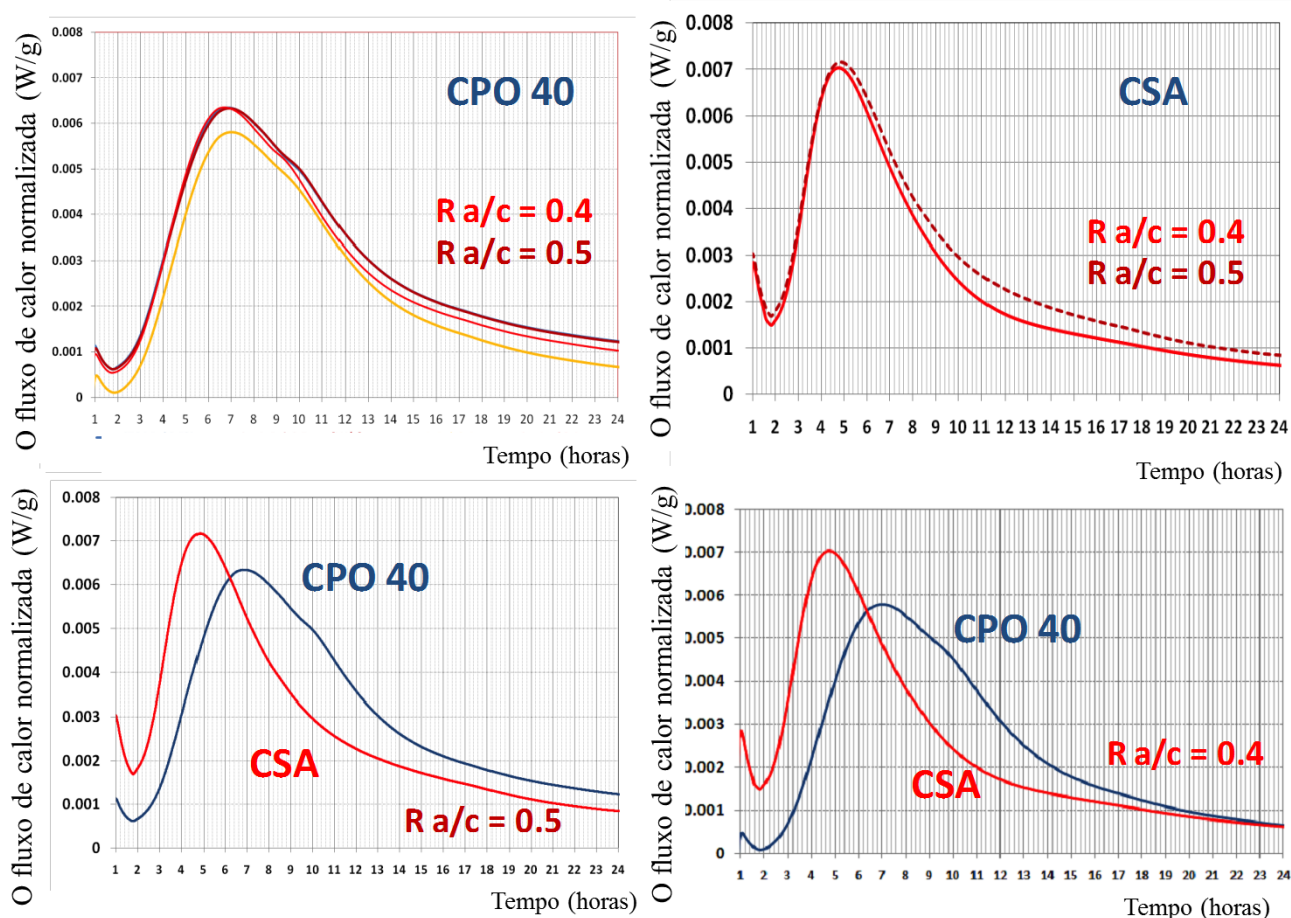


Figura 2. Calorimetria dos cimentos com diferentes relações a/c.

Observa-se na Figura 2 que o período de indução terminou perto de 2h para o cimento CPO 40, enquanto que para o cimento CSA, terminou antes. É neste momento, quando se inicia o período de pega, que a camada de C-S-H se rompe e o processo de hidratação continua. Nos resultados, observou-se que relações a/c menores aceleraram ligeiramente a reação de hidratação; este efeito é mais evidente para o cimento CPO 40 do que para o cimento CSA.

Como se observa na Figura 2, o efeito que ocorreu em ambos os cimentos ao dosar 0,5% de SP, foi uma mudança da curva da reação exotérmica, indicando um prolongamento do período de estagnação, fazendo com que a curva se tornasse mais pronunciada e com uma menor crista registrando o nível máximo de liberação de calor em 15h para o cimento CPO 40 com 0,5% de SP comparado com as 7h que o cimento CPO 40 sem SP demanda para atingir o seu ponto mais alto, ou seja, a adição de 0,5% de SP implica que levará o dobro do tempo para iniciar o desenvolvimento da RC. Um comportamento semelhante é observado no cimento CSA; onde o efeito do SP parece ser um pouco maior, uma vez que o cimento sem SP regista a sua máxima liberação de calor em 4,7h, enquanto que com a adição de 0,5% de SP, o ponto de máxima liberação de calor é observado em 13h, isto é, cerca de três vezes mais lento do que o cimento de referência.

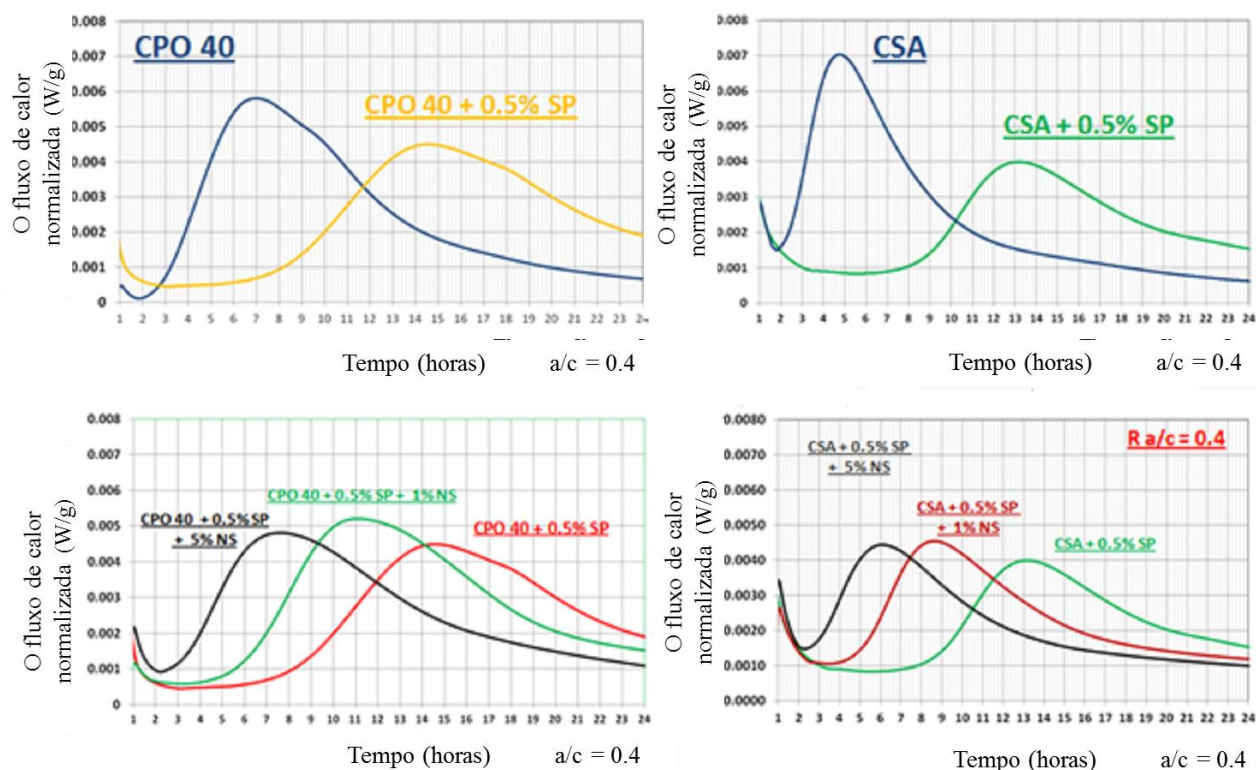


Figura 3. Calorimetria dos cimentos com adição de NS e SP; a/c de 0.40.

Por outro lado, observa-se que comparando os perfis de calor de ambos os cimentos, com a mesma relação a/c, o cimento CSA apresenta uma curva de liberação de calor muito diferente daquela apresentada pelo cimento CPO 40, apresentando o pico principal devido à reação exotérmica de  $C_3S$  em 6,5h para o cimento CPO 40 e 4,5h para o cimento CSA. Além disso, o pico exotérmico do cimento CSA atingiu um fluxo de calor máximo de 0,07 W/g contra 0,06 W/g do CPO 40. Isto indica que a reação de hidratação do cimento CSA ocorre mais rapidamente e que a RC inicial deveria ser maior no cimento CSA, no entanto, os resultados obtidos de RC com uma relação a/c constante mostraram uma maior RC a 24 horas para o cimento CPO 40, alcançando 18,0MPa vs 13,1MPa alcançados pelo cimento CSA. Isto pode ser explicado pelo efeito de diluição do cimento CSA, que de acordo com os resultados da composição química, contém um maior teor de calcário como adição, em comparação com o cimento CPO 40. Os resultados também mostram um tempo de pega menor do CSA em relação ao obtido com o cimento CPO 40. Uma vez obtidas as curvas de calorimetria dos cimentos de referência sem a incorporação de aditivos e a duas relações a/c, foi determinado o calor liberado pelas misturas de cimento com a adição de NS.

Estes resultados confirmam as observações de Puertas (Puertas et. al., 2001 e Puertas et. al., 2005) em que, independentemente da natureza do aditivo SP adicionado, todos retardam as reações de hidratação dos silicatos de cálcio, estendendo o tempo de pega. Este efeito de atraso pode ser explicado devido a um fenômeno de adsorção do polímero nos grãos de cimento, formando uma barreira ou capa em torno dos referidos grãos, evitando a passagem das moléculas de água para as partículas de cimento, além da formação de complexos entre os íons  $Ca^{+2}$  formados na hidratação inicial e os ânions dos polímeros que afetam a nucleação e precipitação de  $Ca(OH)_2$ .

No entanto, a RC de argamassas com SP indicou que a 24h, a RC do CPO puro 40 foi inferior que a continha 0,5% de SP, com 18 MPa e 23,5 MPa, respectivamente.

Os resultados de calorimetria indicam uma extensão significativa no tempo de pega inicial, no entanto, este resultado não implica necessariamente qualquer relação com as RC esperadas para estas misturas de cimento, pelo fato do processo de pega e o processo de desenvolvimento da RC dependerem um do outro. Vale ressaltar que, para o cimento CSA o efeito foi diferente, e a adição de SP diminuiu a RC a 24 horas, de 13,1MPa para 8,2 MPa.

Note-se também na Figura 3 que, ao adicionar as nanopartículas para uma mesma relação a/c, as curvas de evolução de calor mudam para tempos mais curtos, o que sugere que os processos de pega e de evolução das reações de hidratação são acelerados pela adição das nanopartículas de sílica. Esta tendência foi observada para ambos os tipos de cimento.

Este comportamento confirma o reportado por Qing et. al. (2007), quando observaram que ao incrementar a porcentagem de adição de partículas de nanosílica, a consistência da pasta diminui, isto é, observaram que o processo de hidratação acelerou em comparação com outros materiais pozolânicos, tais como o pó de sílica. Outros autores (Björnström et. al., 2004, Morteza et. al., 2014 e Li et. al., 2004) constataram que a sílica em tamanhos nanométricos acelera o processo de hidratação e formação do gel C-S-H graças à sua elevada energia superficial; além disso, com a porcentagem de adição das NS, se aumenta o calor de hidratação da mistura como consequência da finura das NS.

Deste modo, é possível observar também que quanto maior o conteúdo de nanopartículas adicionadas, menor é o tempo em que se alcança a máxima liberação de calor. De acordo com os dados do cimento CPO 40, ao passar de 0 a 1,0% NS, o tempo em que se alcançou o nível máximo de calor liberado diminuiu de 14,5h a 11h, e ao adicionar NS em 5%, o tempo diminuiu de 11h para 7,5h. No caso do CSA, o comportamento foi semelhante, de modo que sem adições o tempo foi de 13,3h, de 8,8h com 1% de NS e de 6h com 5% de NS.

Este comportamento observado experimentalmente apresenta uma forma parabólica e pode ser explicado através da seguinte equação:

$$f(x)=ax^2+bx+c \quad (1)$$

onde:  $f(x)$  = tempo de máxima liberação de calor,  $x$  =% de nanopartículas; a, b e c são coeficientes de cada um dos sistemas.

A equação para o sistema com CPO 40:

$$TTMáx = 0.525(\%NS)^2 - 4.025(\%NS) + 14.5 \quad (2)$$

A equação para o sistema com CSA:

$$TTMáx = 0.76(\%NS)^2 - 5.26(\%NS) + 13.3 \quad (3)$$

Da Figura 4 pode-se concluir que, enquanto a adição das nanopartículas na matriz de cimento acelera as reações de hidratação e, por conseguinte, é esperado um aumento da RC, chega um ponto em que, mesmo que continue a aumentar a quantidade de nanopartículas, não será obtido o efeito de acelerar da reação. Na Figura 4 também se pode notar que em dosagens maiores que 3.5% de NS, a velocidade em que se alcança a máxima liberação de calor começa a aumentar novamente. Isto confirmaria que as nanopartículas aceleram o desenvolvimento das RC nas primeiras idades sempre e quando esta porcentagem não é excedida.

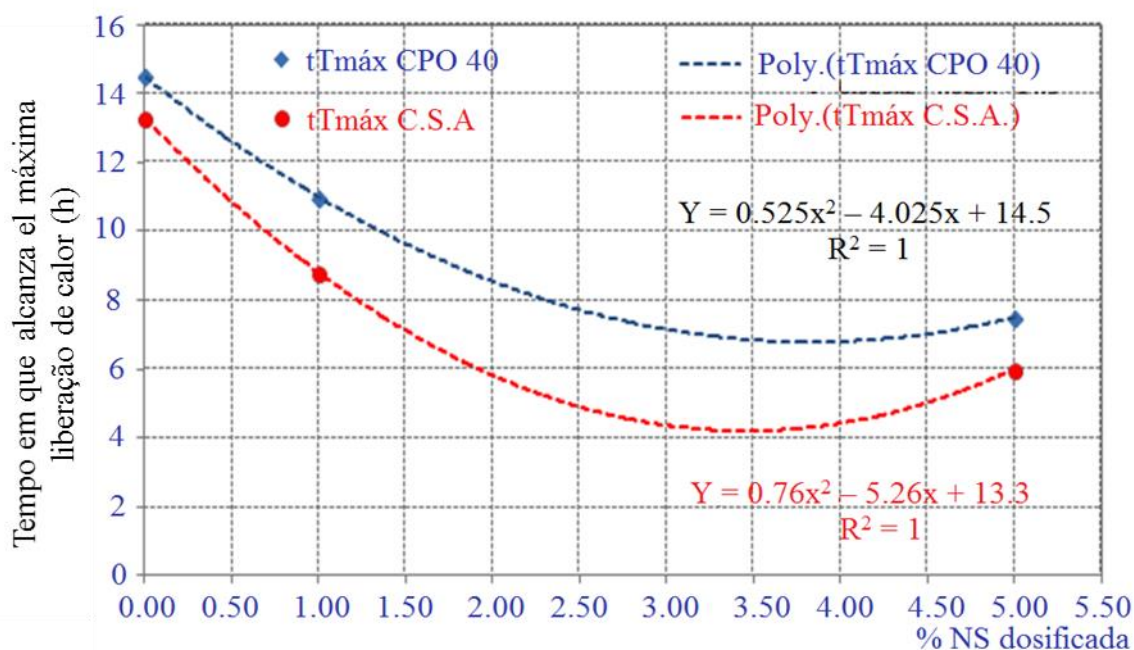


Figura 4. Comportamento do tempo de máxima liberação de calor em função da adição de NS.

### 3.2 Resistências à compressão

Para realizar os ensaios de RC foram elaboradas amostras com dosagens de 0,5% de SP e adições de nanopartículas de 0,3%, 1% e 5%. A dosagem de 5% foi escolhida a fim de causar uma modificação importante nas propriedades mecânicas do cimento produzido. Os resultados da RC a 24h, 3, 7, 28, 90 e 150 dias são apresentados na Figura 5. É importante ressaltar que para este primeiro conjunto de resultados, a água adicionada à mistura foi corrigida considerando-se a água fornecida pelas NS que se encontram, inicialmente, em suspensão, a fim de manter a relação a/c constante em 0,485.

A partir dos resultados pode ser observado que, para o cimento CPO 40, a melhor RC em todas as idades foi obtida a partir da mistura de cimento com SP, apenas. Nas misturas que contêm adição de NS, observa-se que com a idade de 24 horas, todas as misturas feitas superam os resultados obtidos pela referência, aumentando o seu valor em até 43% (25,8 MPa vs 18 MPa) para a amostra com 5% de NS. A partir da idade de 3 dias, estas porcentagens diminuem, tendo uma melhoria de 15% para as misturas com 5% de NS (34,9 MPa vs 30,3 MPa da referência). Aos 7 dias, foi atingida uma melhoria de 11% na RC para a amostra com SP enquanto a amostra com 5% de NS desenvolveu uma RC 8% maior do que a obtida pela amostra de referência. Aos 28 dias, as amostras com SP desenvolveram uma RC 17% superior que a de referência (54,9MPa vs 47,1MPa), enquanto que o aumento para amostras com NS foi de cerca de 11% em comparação com a referência (52,1 e 52,3MPa para amostras com 0,3% de NS e 5% de NS contra 47,1MPa da referência). Após 150 dias de cura, todas as amostras com NS atingiram quase o mesmo valor que obtido pela referência e apenas a amostra com a adição de SP desenvolveu uma RC 18% maior do que a de referência.

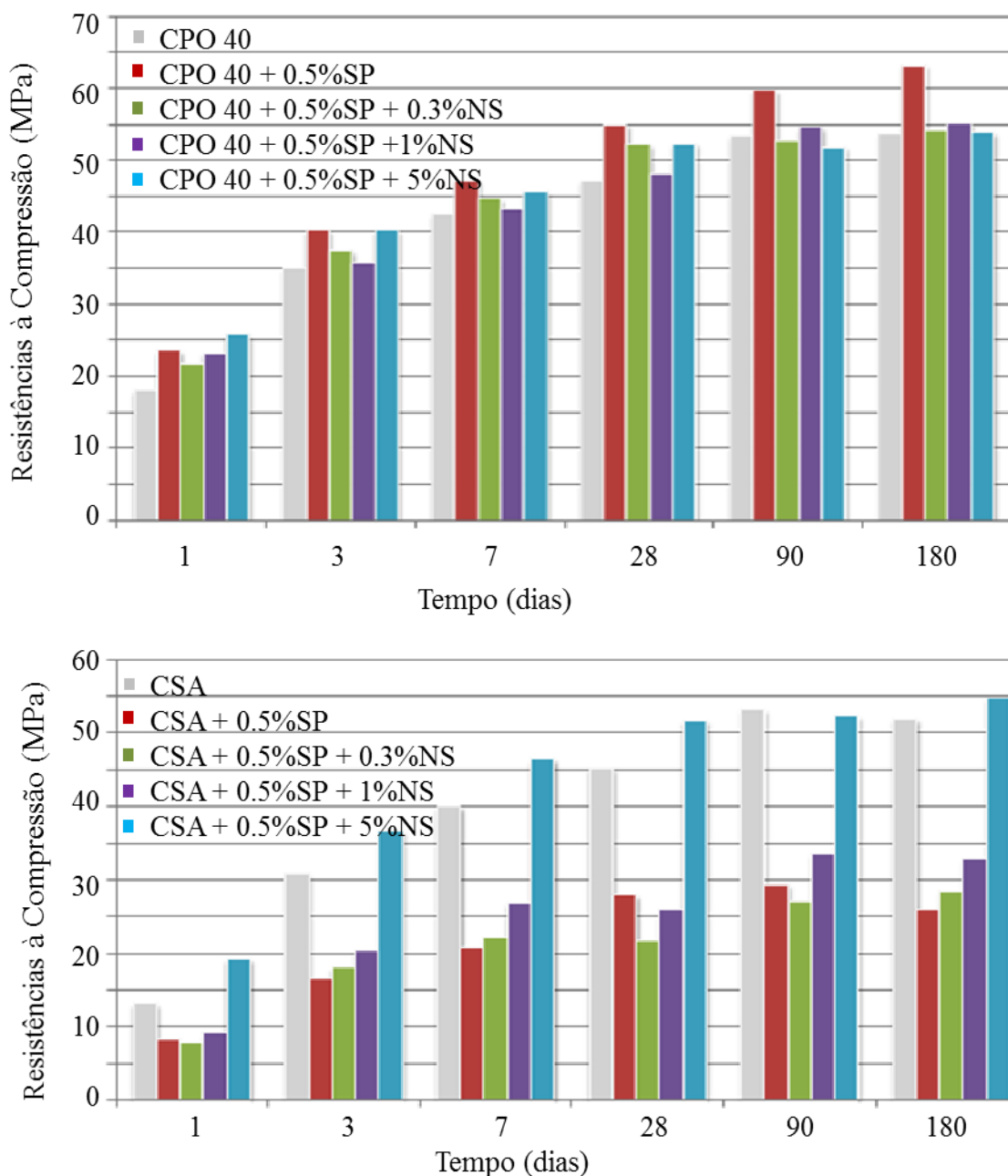


Figura 5. Resultados de resistências à compressão dos cimentos CPO 40 e CSA sem ajuste da quantidade de água.

O efeito apresentado pela matriz de cimento CSA foi diferente do apresentado pelo cimento CPO 40, devido à adição de SP não favorecer o desenvolvimento da RC, porém inibiu melhor os processos de hidratação para esta matriz. Isto pode ser observado em todos os resultados de misturas com 0,5% de SP, onde o desenvolvimento da RC em relação à referência era da ordem de 63%, 54%, 52%, 62% e 55% nas idades de 24h, 3, 7, 28, 90 e 150 dias, respectivamente, devido à diminuição da reatividade acima mencionada, uma vez que os SP são destinados para cimento Portland comum e as fases com sulfatos contidas no CSA pode afetar negativamente a funcionalidade do SP.

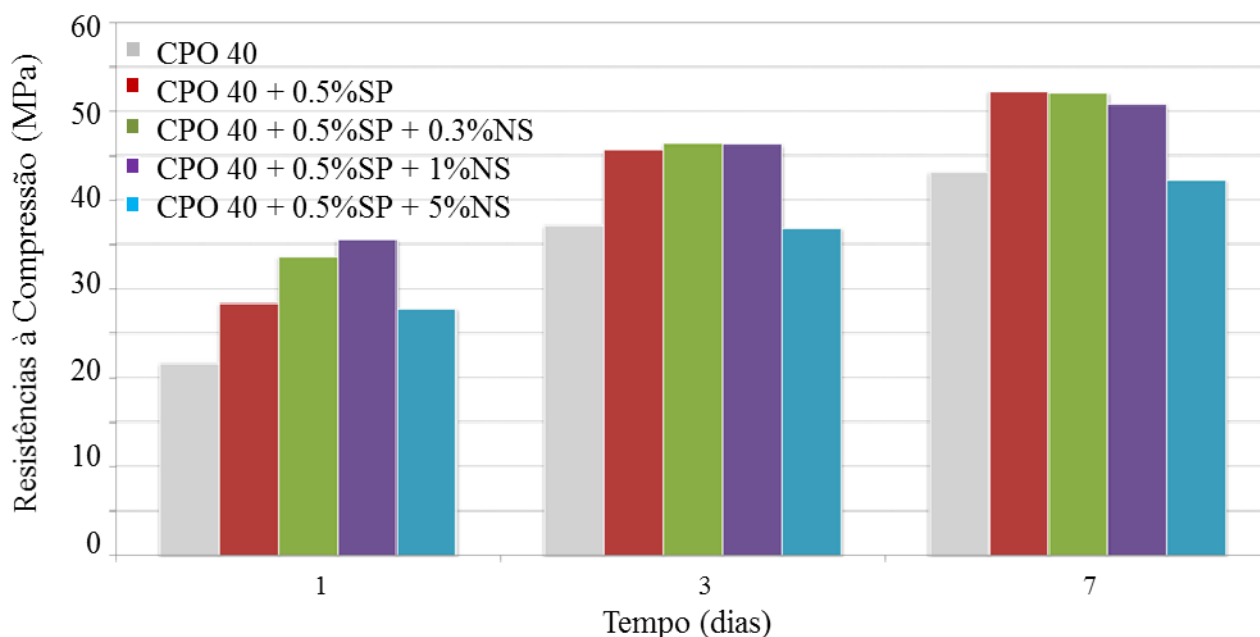


Figura 6. Resultados de resistências à compressão do cimento CPO 40 com consistência constante.

Para esta matriz, este comportamento foi observado em todas as amostras, com exceção da mistura com 5% de NS, onde foi possível observar ainda um aumento na RC da ordem de 47% para 24h, 19% para 3 dias, 16% aos 7 dias e 14% aos 28 dias. De acordo com Ma et. al. (2014), para adicionar matrizes de cimento belítico-sulfoaluminoso, a RC a 24h diminuiu em todas as dosagens que foram testadas, no entanto, indicaram que aos 28 dias foram obtidas RC equivalentes às de referência e ainda maior quando dosado em porcentagem de 0,075%. Esta foi a que retardou a formação de etringita com 1 dia de hidratação, especialmente em altas concentrações, resultando em RC pobres. Isto poderia explicar que a dosagem de 0,5% para o cimento CSA utilizada nesta pesquisa pode ser elevada para a natureza do cimento.

Como pode ser visto na Figura 6, para valores semelhantes de fluidez, mediante o ajuste da água de amassamento para a mesma trabalhabilidade; os resultados de RC do CPO 40 com a adição de NS se alteram no que diz respeito ao que foi observado anteriormente, embora os melhores resultados sejam observados na amostra de cimento com SP, os resultados com a adição de NS são muito semelhantes, e ainda são superiores a 24 horas para adições de 0,3% e 1% de NS.

Estes resultados são relevantes porque levanta um ponto sobre as especificações que marca a norma mexicana de cimento sobre o consumo de água a utilizar quando se trata de avaliar os cimentos comuns. Como é sabido, a norma indica que ao se tratar de um cimento comum, a relação a/c constante recomendada para avaliar a RC é de 0,485. Os resultados obtidos nesta pesquisa sugerem que para os sistemas de aditivos SP, ou sistemas que utilizam nanopartículas, é melhor buscar a trabalhabilidade e a água necessária para ajustar esta trabalhabilidade e não utilizar uma relação a/c fixa.

### 3.3 Resistência química ao ataque por sulfatos

O ensaio de resistência ao ataque químico por sulfato é realizado de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM-C-1012.

Nas figuras 7 e 8 estão apresentados os resultados para cada tipo de cimento em medições realizadas durante 550 dias, é válido mencionar que a norma estabelece uma duração mínima de 12 meses. Pode-se observar que tanto o cimento CPO 40 como o cimento CSA não apresentam uma boa resistência ao ataque químico por sulfatos, desde que a alteração no comprimento exceda o valor

permitido para a norma NMX-C-414-ONNCE-2010 de expansão de 0,1% aos 12 meses, desde os 125 dias para o cimento CPO 40 e desde os 50 dias para o cimento CSA.

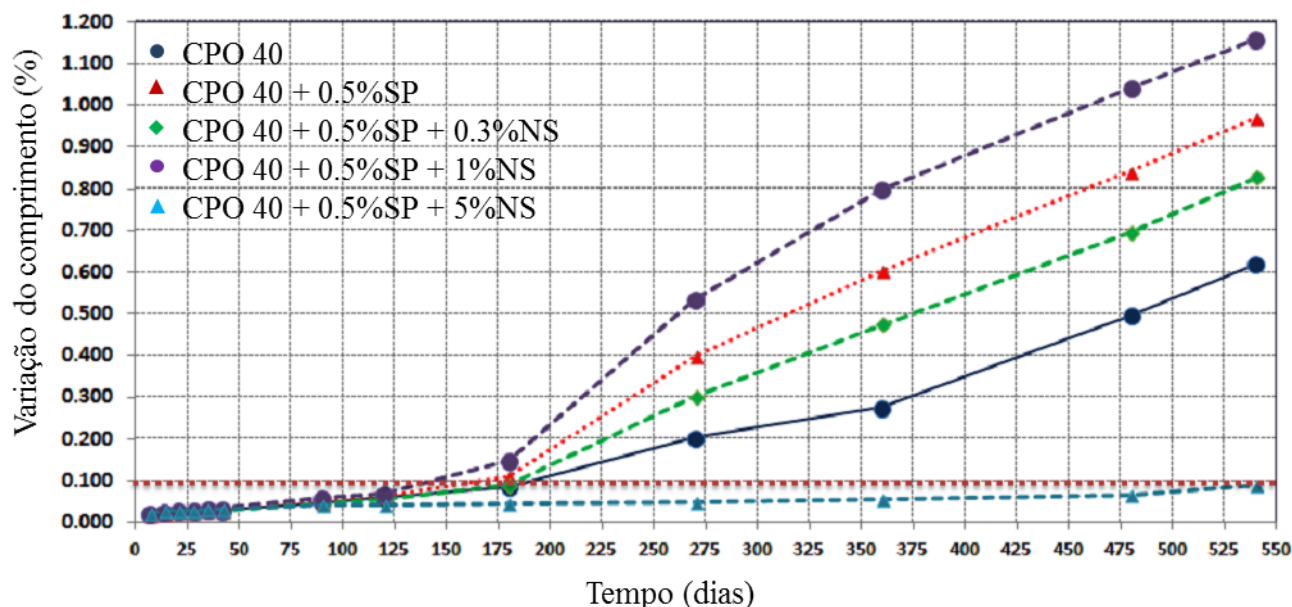


Figura 7. Resistência ao ataque químico por sulfatos, cimento CPO, 550 dias de exposição.

A adição de nanopartículas em porcentagens de 5% favorece a resistência ao ataque químico por sulfatos, para ambos os tipos de cimento. No caso do cimento CPO 40, o benefício da adição de nanopartículas é tão favorável que o cimento em questão passa de um cimento sem resistência ao ataque químico por sulfatos ("RS" na nomenclatura utilizada na norma mexicana NMX-C-414-2010-ONNCE) para um cimento resistente a sulfatos até pelo menos 550 dias, com uma quantidade de 0,5% de SP e 5% de NS. Para o caso do cimento CPO 40, a adição de nanopartículas em porcentagens menores que 5% não proporciona melhoria na resistência a ataque químico.

Para o caso do cimento CSA, a adição de nanopartículas na matriz cimentícia diminui a resistência ao ataque químico por sulfatos, porque, como mencionado acima, o cimento CSA sem adição de outros componentes, a partir de dois meses, excedia o limite estabelecido pela norma NMX-C-414-2010-ONNCE. No entanto, ao se adicionar SP e NS, o cimento se manteve com as características de resistência ao ataque químico até 275 dias (9 meses). Esta alteração foi de 94,8% para 180 dias, que foi a idade máxima em que a amostra de cimento de referência manteve estabilidade volumétrica em relação ao CSA de referência.

De acordo com os resultados observados para o CPO 40, a adição de ambos SP e NS, este último em baixas dosagens, não é benéfica em termos de resistência ao ataque químico por sulfatos, no entanto, todas as adições no CSA melhoraram sua resistência química em comparação com o CSA puro.

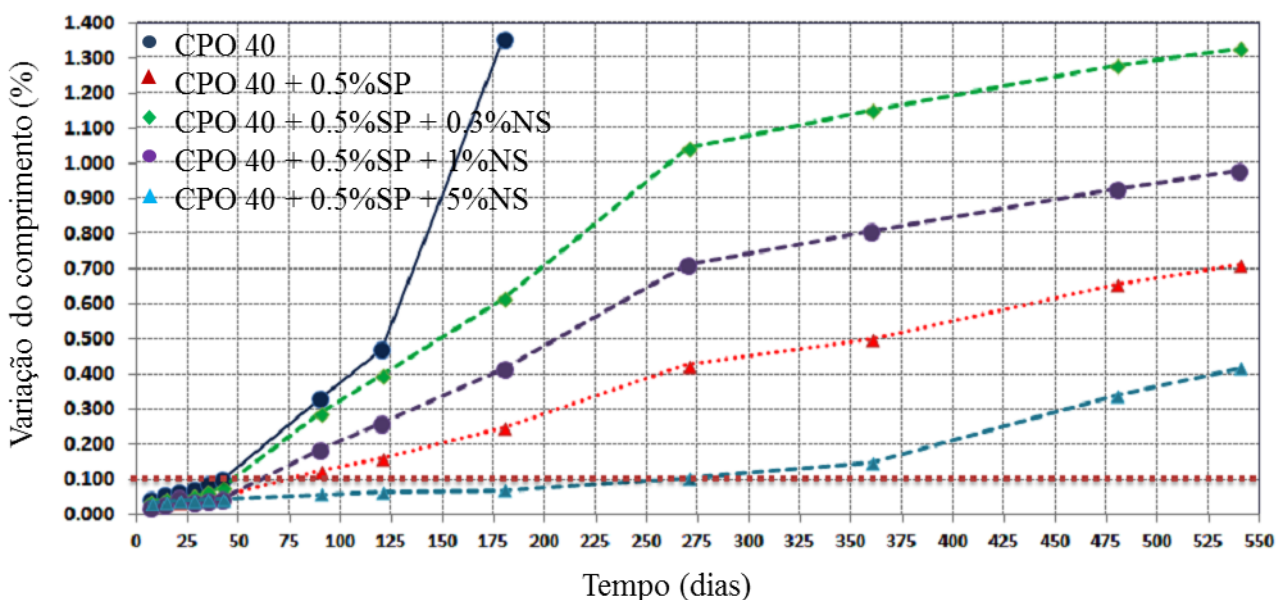


Figura 8. Resistência ao ataque químico por sulfatos, cimento CSA, 550 dias de exposição.

Como mencionado anteriormente, este comportamento pode ser explicado por uma densificação da matriz, que aumentou com a quantidade de NS, e se observa uma redução na porosidade e a transferência ou ataque de íons sulfato tende a ser mais lenta do que nas amostras de cimento sem adição de nanopartículas. Mais uma vez, as nanopartículas estariam atuando como centros de nucleação para a produção de gel C-S-H promovendo esta redução na porosidade. Este comportamento é confirmado por outros autores (Quercia et. al., 2012 e Li et. al., 2004), que relataram que a adição de nanopartículas aumenta a RC e diminui de maneira geral a permeabilidade do concreto endurecido por meio da reação pozolânica, o que resulta uma maior formação de C-S-H e uma estrutura mais densa. Usando montmorillonitas modificadas, também se observou que a permeabilidade foi 100 vezes reduzida em comparação com os cimentos tradicionais (Khater et. al., 2006).

Assim, a melhoria na durabilidade das amostras preparadas com as NS é apresentada como uma característica que é possível modificar com a utilização destes materiais. A razão para esta melhoria na durabilidade pode ser explicada porque a NS preenche os poros do cimento, densificando a matriz e diminuindo a porosidade e permeabilidade, este por sua vez aumenta a RC, tal como a sílica.

#### 4. CONCLUSÕES

- As menores relações a/c, aceleraram a reação de hidratação e este efeito foi mais pronunciado para o CPO 40 do que para o CSA.
- O CSA apresenta uma taxa de hidratação mais elevada do que o cimento CPO 40, e, consequentemente, maior RC inicial.
- A adição de SP retarda as reações de hidratação do cimento e este efeito é invertido a medida que se adiciona uma maior porcentagem de NS nas matrizes cimentícias.
- As NS adicionadas às matrizes cimentícias apresentaram um efeito acelerador sobre as reações de hidratação, no entanto, este efeito pode ser revertido com um maior teor de NS. Nos sistemas estudados, o nível de dosagem que tem um efeito acelerador é de até 3,5% de NS.

- Foi observado que a adição de SP melhora substancialmente a RC do CPO 40; para o caso do CSA, o comportamento foi o contrário, com a adição de SP, o cimento desenvolveu apenas 50% da RC alcançada pela referência, exceto para a adição de 5% de NS, onde os resultados foram superiores ao CSA puro. Estes resultados são obtidos quando a relação a/c permanece constante.
- Quando se busca igualar a fluidez dos cimentos, os resultados indicam que, com a adição de 1% de NS em valores de 1,0%, a RC é melhorada até cerca de 60% em comparação com os cimentos sem adições; devido ao seu efeito acelerador e comportamento pozolânico, que foi mais pronunciado nas primeiras idades, como relatado nos resultados de calorimetria.
- Em geral, verificou-se que ao adicionar NS em ambas as matrizes, o ataque por sulfato não foi tão pronunciado em comparação com as amostras sem quaisquer adições.
- No caso do cimento CPO 40 esta adição confere ao cimento a característica de resistência ao ataque químico por sulfatos, quando originalmente é um cimento comum; o que aumenta o seu valor agregado. No entanto, porcentagens inferiores a 5%, não oferece nenhuma vantagem na resistência ao ataque químico por sulfatos para o cimento CPO 40.
- No caso do cimento CSA, a presença de NS reduziu o ataque químico por sulfatos até 95%. Isso é relevante, porque o CSA, sem adição de qualquer material, aos dois meses excede o limite estabelecido pela norma mexicana de cimento resistente ao sulfato.

## 5. AGRADECIMENTOS

Agradece-se amplamente o apoio financeiro do CONACYT e CEMEX para a realização deste projeto.

## 6. REFERÊNCIAS

- ASTM C1012/C1012M – 15, *Standard Test Method for Length Change of Hydraulic-Cement Mortars Exposed to a Sulfate Solution*.
- Belkowitz J. S., Armentrout D. (2010) “An investigation of Nano Silica in the Cement Hydration Process”, *Proceeding 2010 Concrete Sustainability Conference*, National Ready Mixed Concrete Association, U.S.A., pp. 1-15
- Björnström J., Martinelli J., Matic A., Borjesson L., Panas I. (2004), “Accelerating effects of colloidal nano-Silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement”, *Chemistry Physics Letters*; 392, pp. 242-248
- Chung D. L. (2012) “Carbon materials for structural self-sensing, electromagnetic shielding and thermal interfacing”, Elsevier, CARBON 50, pp. 3342-3353
- Hosseni P., Booshehrian A., Delkash M., Ghavami S., Zanjani M. K. (2009), “Use of Nano-SiO<sub>2</sub> to Improve Microstructure and Compressive Strength of Recycled Aggregate Concretes”, *Nanotechnology in Construction* 3, pp 215-221
- Hosseni P., Booshehrian A., Farshchi S. (2010), “Influence of Nano-SiO<sub>2</sub> addition on Microstructure and mechanical Properties of Cement Mortars for Ferrocement”, *Transportation Research Record; Journal of the transportation Research Board* No. 2141, pp. 15-20
- Jewell R. B. (2015) “Influence of Calcium Sulfoaluminate Cement on the Pullout Performance of Reinforcing Fibers: An Evaluation of the Micro-Mechanical Behavior”, PhD Thesis, Civil Engineering, University of Kentucky.
- Li H., Xiao H., Yuan J., Ou J. (2004) “Microstructure of cement mortar with nano-particles”, *Composites Part B: Engineering*, 35, pp. 185-189

- Ma B., Ma M., Shen X., Li X., Wu X. (2014), “*Compatibility between a polycarboxylate superplasticizer and the belite-rich sulfoaluminate cement: Setting time and the hydration properties*”, Construction and Building Materials, 51, pp. 47-54
- Mondal P., Shah S. P., Marks L. D., Gaitero J. J. (2010), “*Comparative Study of the effect of Microsilica and Nanosilica in concrete*”, Transportation Research Record; Journal of the transportation Research Board No. 2141, pp. 6-9
- Morteza B., Baghbadrani M., Aslani F. (2014), “*Performance of nano-Silica modified high strength concrete at elevated temperatures*”, Construction and Building Materials, 68, pp. 402-408
- Norma NMX-C-085-ONNCCE-2010, *Industria de la construcción - Cementos hidráulicos - Determinación estándar para el mezclado de pastas y morteros de cementantes hidráulicos*
- Norma NMX-C-414-ONNCCE-2010, *Industria de la construcción-Cementantes- Especificaciones y método de ensayo.*
- Puertas F., Vázquez T. (2001), “*Hidratación inicial del cemento. Efecto de aditivos superplastificantes*”, Materiales de Construcción 51(262), pp 53-61.
- Puertas F., Santos H., Palacios M., Martínez S. (2005), “*Polycarboxylate superplasticizer admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behavior in cement pastes*”, Advances in Cement Research, 17, pp. 77-89
- Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen C. (2007), “*Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume*”, Construction and Building Materials 21(3), pp. 539–545
- Quercia G., Zpuesz P., Hüsken G., Brouwers J. (2012), “*Effects of Amorphous Nano-Silica additions on Mechanical and Durability Performance of SCC Mixtures*”, Proceedings of the International Congress on Durability of Concrete (ICDC 2012), 18-21 June, Trondheim, Norway, pp. A2-A4
- Raki L., Beaudoin J., Alizadeh R., Makar J. Sato T. (2010), “*Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology*”, Materials, 3(2), 918-942
- San Filippo J. M., Muñoz J. F., Isabel Tejedor M., Anderson M. A., Cramer S. M. (2009), “*Nanotechnology to Manipulate the aggregate-Cement Paste Bond Effects on Mortar Performance*”, Nanotechnology in Construction 3, pp. 29-33
- Shah S. P., Konsta-Gdoutos M. S., Metaxa Z. S., Mondal P. (2009), “*Nanoscale Modification of Cementitious Materials*”, Nanotechnology in Construction 3, Proceedings of the NICOM3, pp. 125-130
- Sobolev K., Flores I., Torres-Martinez L. M., Valdez P. L., Zarazua E., Cuellar E. L. (2009) “*Engineering of SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Optimal Performance in Nano Cement-Based Materials*”; Proceedings of the Nanotechnology in Construction 3 (NICOM3) 01/2009; pp. 139-148.