

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA – UFSC  
CENTRO TECNOLÓGICO – CTC  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA – EMC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS – PGMAT**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE MICRO E NANOSSÍLICA NO  
COMPORTAMENTO REOLÓGICO E PROPRIEDADES NO  
ESTADO ENDURECIDO DE ARGAMASSAS E PASTAS DE  
CIMENTO**

**TESE SUBMETIDA À UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA  
CATARINA PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**LUCIANO SENFF**

**ORIENTADORES NA UFSC:  
DACHAMIR HOTZA  
WELLINGTON L. REPETTE**

**SUPERVISORES NA UNIVERSIDADE DE AVEIRO:  
JOÃO A. LABRINCHA  
VICTOR M. FERREIRA**

**FLORIANÓPOLIS, FEVEREIRO DE 2009**





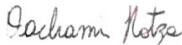


# EFEITO DA ADIÇÃO DE MICRO E NANOSSÍLICA NO COMPORTAMENTO REOLÓGICO E PROPRIEDADES NO ESTADO ENDURECIDO DE ARGAMASSAS E PASTAS DE CIMENTO

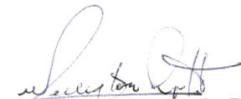
**Luciano Senff**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) da Universidade Federal de Santa Catarina como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais, área de concentração Cerâmica.

## Orientadores no Brasil



**Prof. Dr. Dachamir Hotza**  
Orientador – EQA/UFSC



**Prof. Dr. Wellington L. Repette**  
Coorientador – ECV/UFSC

## Supervisores em Portugal



**Prof. Dr. João A. Labrincha**  
Supervisor – DECV/UA



**Prof. Dr. Victor M. Ferreira**  
Supervisor – ECV/UA



**Prof. Dr. Carlos A. S. de Oliveira**  
Coordenador do PGMAT

## Banca Examinadora:



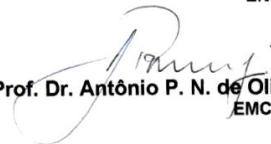
**Prof. Dr. João A. Labrincha**  
DECV/UA



**Prof. Dr. Elton Bauer**  
ENC/UnB



**Prof. Dr. Orestes E. Alarcon**  
EMC/UFSC



**Prof. Dr. António P. N. de Oliveira**  
EMC/UFSC



**Prof. Dr. Philippe J. P. Gleize**  
ECV/UFSC



*Dedico esta tese aos meus pais  
Wilson e Rosvita Senff.*



## AGRADECIMENTOS

- A Deus em primeiro lugar, por me conceber saúde e disposição.
- Aos meus pais, Wilson e Rosvita Q. Senff, aos quais faltam palavras para agradecer pela dedicação e incentivo intensos a minha formação pessoal, acadêmica e profissional, com valorosos conselhos, que me levaram sempre a decisões coerentes e corretas. Ao meu irmão, Gerson Senff, pelos incentivos a minha formação.
- À minha namorada Margarida Coelho que mostrou um imprescindível incentivo durante todo o trabalho, sendo sempre, acima de tudo, uma grande companheira.
- Aos Profs. Dr. Dachamir Hotza e Dr. Wellington L. Repette, pela orientação e confiança no meu trabalho.
- Ao Prof. Dr. João A. Labrincha pela acolhida em Portugal, pelo seu incentivo e o acompanhamento durante toda a realização dos ensaios e produção dos artigos. Sempre acima de tudo um grande amigo.
- Ao Prof. Dr. Victor M. Ferreira pela contribuição nos artigos e a disponibilização dos laboratórios do departamento de Engenharia Civil.
- Ao Prof. Dr. Antônio Pedro N. de Oliveira pela atenção dispensada quando coordenador do programa Capes-Grices.
- À Prof<sup>a</sup>. Helena Paiva pela atenção dedicada nos ensinamentos do reômetro.
- À Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT) pela realização do presente trabalho.
- À Universidade de Aveiro (UA) através dos departamentos de Engenharia Civil e de Cerâmica e Vidro que permitiram as condições necessárias para a realização do trabalho.
- As empresas Weber-Portugal, BASF, Elkem, H.C. Starck Empowering High Tech Materials, Secil e Cimpor pelo fornecimento das matérias-primas utilizadas nessa pesquisa.
- Ao Sr. Luís Silva pela disponibilidade do laboratório da Weber-Cimenfix e fornecimento da areia, além dos técnicos (Sílvia Oliveira, Olga Barros, Nuno Vieira e Pedro Sequeira).
- À CAPES e ao programa Capes-Grices pela bolsa de estudo concedida no Brasil e em Portugal.
- Aos técnicos dos laboratórios da UA (Jorge Cunker, Célia Miranda, Maria da Conceição, Marta Ferro, Ana Margarida, Nuno Ramos e Raul pela disponibilidade na realização dos ensaios laboratoriais.

- À Dra. Paula Seabra e à Poliana P. Lopes pela ajuda em algumas sessões do MEV.
- Ao Sr. Filipe Ferreira (Centro Tecnológico de Cerâmica e Vidro - Coimbra) pela disponibilidade nos ensaios iniciais de resistência a compressão.
- Aos amigos e colegas no Brasil e em Portugal pela amizade, companheirismo, ajuda e incentivo em tantas conversas e momentos de alegrias.

## RESUMO

Nos últimos anos, o uso de nanopartículas tem recebido atenção especial em muitos campos de aplicação com o propósito de fabricar materiais com novas funcionalidades. As adições minerais podem ser usadas em substituição parcial ao cimento de modo a modificar as misturas nos estados fresco e endurecido e obter materiais de elevada resistência mecânica. Nesse sentido, o presente trabalho utilizou os ensaios de reologia e espalhamento na mesa de consistência para a formulação de misturas com adição de nS (nanossílica) e SF (microsílica). Essa metodologia garante que essas misturas apresentam trabalhabilidade adequada para ambos os equipamentos. Além disso, o planejamento fatorial foi usado em algumas situações para a formulação das misturas e identificação dos efeitos de nS, SF, superplastificante (SP) e relação água/aglomerante. O efeito de interação entre esses fatores sobre as propriedades no estado fresco e endurecido foi também identificado. A partir dos resultados experimentais, observou-se que o comportamento reológico das argamassas com baixa relação água/teor de sólidos totais apresenta maior dificuldade na sua caracterização, uma vez que o atrito interno entre as superfícies das partículas é intenso. A formulação de argamassas com baixa fluidez apresenta maior limitação pelo reômetro, sendo a tensão de escoamento mais afetada do que a viscosidade plástica. A presença da nS diminui o período de dormência e o tempo de pega inicial. Além disso, nS e SF geram fases similares mas com diferentes intensidades para o hidróxido de cálcio formado. A aglomeração da nS é intensa, o que prejudica o empacotamento das partículas. Em geral, o efeito combinado entre a elevada reatividade da nS com outro tipo de adição (por exemplo SF) favorece o aumento da performance do material quando comparadas com adições individuais. Nas idades iniciais, a elevada reatividade contribui para o desenvolvimento da resistência a compressão, enquanto que para as idades mais avançadas o efeito físico pode melhorar a densificação do material, tornando a matriz mais resistente. Além disso, a máxima resistência a compressão é dependente da quantidade de água adicionada, na qual é também dependente do tipo de adição empregada. Esta última variável é dependente das características físicas e química.



## ABSTRACT

In the last years, nanoparticles have been receiving special attention in many fields of applications with the purpose of producing materials with new functionality. Mineral additions are used as a replacement to cement based materials, since it is possible to change the fresh and hardened state, and higher resistance of materials can be obtained. In this way, this work applied rheology and spread on table measurements to formulate mixtures with nano-silica (nS) and silica fume (SF). This methodology guarantees that the mortars show the adequate workability in both equipments. In addition, experimental design was used in some situations to formulate the mixtures and identify the effect of nS, SF, superplasticizer (SP) and water/binder ratio (W/B). The effect of the interactions between these factors on fresh and hardened state were also identified. The results showed that the rheological behavior of mortar mixtures with low water/solids content ratio is difficult to be characterized due to the internal friction between surfaces particles. The formulation of low fluidity mortar is limited in the rheometer, since the yield stress is more affected in relation to plastic viscosity. The nS addition decrease the dormant period and initial setting time. In addition, nS and SF did generate simi-lares phases but with different peak intensity in the case of calcium hydroxide. The agglomeration of nS addition is intense and the arrangement hindering the packing of particles. In general, the combined effect of high nS reactivity and another kind of addition (e.g. SF) improves the performance of the material in relation to individual additions. In the first ages, the higher reactivity contributes to the evolution of compressive strength, while for the later ages the physical effect can improve the densification of material, leading to a matrix more resistant. In addition, the maximum compressive strength is dependent on the amount of added water, which is also dependent of the type of addition used. This last variable is dependent of the physical chemistry characteristics.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Visualização da camada de Stern e difusa (ZETA-METER INC., 2006).....	30
Figura 2.2 Estabilização eletrostática (RAHAMAN, 1995).....	31
Figura 2.3 Estabilização estérica (RAHAMAN, 1995).....	32
Figura 2.4 Estabilização eletroestérica (RAHAMAN, 1995).....	32
Figura 2.5 Hidrólise da superfície da sílica (PAPIRER, 2000).....	34
Figura 2.6 Taxa de liberação de calor do cimento Portland (RAMACHANDRAM, 1984).....	37
Figura 2.7 Unidade molecular do lignosulfonato (CHANDRA & OHAMA, 1994).....	42
Figura 2.8 Unidade molecular do (a) SMF e (b) SNF (CHANDRA & OHAMA, 1994).....	43
Figura 2.9 Representação do polímero sulfonado (SNF) e o efeito da repulsão eletrostática sobre a dispersão da partícula de cimento (COLLEPARDI, 2005).....	43
Figura 2.10 Unidade molecular policarboxilato (CHANDRA & OHAMA, 1994).....	44
Figura 2.11 Representação do polímero policarboxilato (PA) e o seu efeito estérico para a dispersão da partícula de cimento (COLLEPARDI, 2005).....	45
Figura 2.12 Efeito dos diferentes tipos de aditivos sobre o espalhamento na mesa (ILLSTON & DOMONE, 2001).....	46
Figura 2.13 (A) Preenchimento dos interstícios entre as partículas maiores com partículas menores e (B) efeito do afastamento (DE LARRARD, 1999).....	47
Figura 2.14 (A) Densidade de empacotamento em função do arredondamento relativo para partículas discretas ordenadas aleatoriamente e (B) O efeito da área convexa sobre o empacotamento (MORA & KWAN, 2000).....	50
Figura 2.15 Efeito de parede exercido por um grão maior em um empacotamento com grãos finos (DE LARRARD, 1999).....	51
Figura 2.16 Representação em duas dimensões da intra/inter porosidade e os tipos de fricções existentes entre partículas (YU <i>et al</i> , 1995).....	52
Figura 2.17 Estruturas de redes formadas a partir do empacotamento de partícula para diferentes tamanhos: (a) 1 $\mu\text{m}$ , (b) 10 $\mu\text{m}$ e (c) 100 $\mu\text{m}$ (YANG <i>et al</i> , 2008).....	52
Figura 2.18 Esquema do fluxo da tensão unidireccional (CHHABRA & RICHARDSON, 1999).....	53

Figura 2.19 Fluxo em torno de uma esfera estacionária (GUYON <i>et al</i> , 2001).....	54
Figura 2.20 (a) colisão entre duas partículas grandes e (b) fluxo de uma pequena partícula envolta a uma grande partícula (FUNK & DINGER, 1993).....	55
Figura 2.21 Comportamentos básicos de fluidos. (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplastico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento (OLIVEIRA <i>et al</i> , 2000).....	56
Figura 2.22 Contribuição do sólido e líquido para a resistência ao cisalhamento do concreto (DE LARRARD, 1999). .....	58
Figura 2.23 Efeitos dos materiais usado no concreto sobre os parâmetros reológicos de Bingham (NEWMAN <i>et. al.</i> , 2003). .....	60
Figura 2.24 (a) Mesa de espalhamento e (b) Reômetro .....	61
Figura 2.25 Relação entre o tamanho e a área da superficial da partícula (SOLOBEV & GUTIÉRREZ, 2005).....	64
Figura 3.1 Ensaio realizados para caracterização dos corpos-de-prova em pastas e argamassas. ....	75
Figura 3.2 Difração de raios X (a) sílica ativa e (b) nanossílica. ....	76
Figura 3.3 Distribuição dos tamanhos de partículas (a) cimento e (b) sílica ativa. ....	77
Figura 3.4 Modelo de Bingham aplicado nos reogramas da argamassa.78	

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 Cronologia dos artigos.....	28
Tabela 2.1 Trabalhos experimentais com uso de nanossilica em pasta, argamassa ou concreto. ....	65
Tabela 2.2 Análise de variância para verificação da adequação do modelo de regressão (KHURI & CORNELL, 1996). ....	70
Tabela 3.1 Composição química e física do cimento, microssilica e nanossilica.....	77
Tabela 3.2 Equações utilizadas para os cálculos das propriedades físicas (PENNINGS & GRELLNER, 1989). ....	80



## LISTA DE ABREVIATURAS

Adj.: Grau de ajustamento do modelo, considerando os parâmetros significativos  
Anova: Análise de variância  
ATD: Análise termo diferencial  
a/c: Relação água cimento  
AFt: etringita  
AFm: monossulfato  
B/A: relação aglomerante agregado  
C-S-H: Silicato de cálcio hidratado  
C<sub>3</sub>S ou Ca<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub>: Silicato tricálcico  
C<sub>2</sub>S ou Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Silicato dicálcico  
C<sub>3</sub>A: Aluminato tricálcico  
C<sub>4</sub>AF: Aluminato tetracálcico  
CaCO<sub>3</sub>: Carbonato de cálcio  
Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH: Hidróxido de cálcio  
g: tensão de escoamento  
h: viscosidade plástica  
H<sub>0</sub>: Hipótese nula  
H<sub>1</sub>: Hipótese alternativa  
LSM: lignossulfonato modificados  
SMF: Policondensados de formaldeído e melanina sulfonados  
SNF: Policondensados de formaldeído e naftaleno sulfonados  
MEV: Microscopia eletrônica de varredura  
N: Velocidade  
NC: Número de coordenação  
nS: Nanossílica  
OH: Hidroxila  
P: Portlandita  
PA: Poliacrilato  
R<sup>2</sup>: Grau de ajustamento do modelo  
REF: Referência  
rpm: rotação por minuto  
SA: Sílica ativa  
SEM: Microscópio eletrônico de varredura  
SP: Superplastificante  
T: Torque  
ATG: Análise termogravimetria  
XRD: Difração de raio X

W/B: Relação água aglomerante

wt%: Porcentagem em massa

$\mu$ : Viscosidade plástica

s: Taxa de cisalhamento

$\tau$ : Tensão de cisalhamento

$\tau_0$ : Tensão de escoamento

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>23</b>
1.1	CONTEXTUALIZAÇÃO .....	23
1.2	OBJETIVOS.....	25
1.3	DELIMITAÇÃO DO TRABALHO.....	26
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO .....	26
1.5	ORIGINALIDADE .....	28
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>29</b>
2.1	PARTÍCULAS COLOIDAIS .....	29
2.1.1	Repulsão eletrostática .....	31
2.1.2	Repulsão estérica .....	31
2.1.3	Repulsão eletroestérica .....	32
2.1.4	Propriedades da Sílica .....	33
2.2	CINÉTICA DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO..	35
2.2.1	Taxa de calor liberado durante a hidratação do cimento ...	36
2.2.2	Principais produtos resultantes da hidratação do cimento .	39
2.2.3	Aditivos superplastificantes.....	41
2.3	EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS .....	46
2.3.1	Distribuição granulométrica .....	47
2.3.2	Compactação .....	49
2.3.3	Morfologia.....	49
2.3.4	Efeito de parede.....	50
2.3.5	Dispersão das partículas .....	51
2.4	PROPRIEDADES REOLÓGICAS .....	53
2.4.1	Reologia dos materiais cimentícios .....	57
2.4.2	Ensaio de espalhamento e reometria.....	61
2.5	SÍLICA ATIVA E O EMPREGO DA NANOSSÍLICA EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO.....	63
2.6	PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS... 66	
2.6.1	Planejamento fatorial de experimentos.....	67
2.6.2	Planejamento de experimento com fatorial $2^k$ e $3^k$ .....	68
2.6.3	Testes de hipóteses .....	69

2.6.4	Análise dos resíduos .....	71
2.6.5	Testes de significância estatística do modelo .....	72
2.6.6	Coefficiente de ajuste do modelo ( $R^2$ ).....	72
2.6.7	Falta de ajuste do modelo .....	73
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>75</b>
3.1	MATERIAIS .....	76
3.2	PROPRIEDADES AVALIADAS.....	78
3.2.1	Reologia .....	78
3.2.2	Mesa de consistência .....	79
3.2.3	Tempo de pega .....	79
3.2.4	Calor de hidratação.....	79
3.2.5	Absorção de água e porosidade aparente.....	80
3.2.6	Resistência a compressão .....	80
3.2.7	Difração de raios X .....	80
3.2.8	Ar incorporado .....	81
3.2.9	Densidade aparente no estado fresco.....	81
3.2.10	Análises térmicas (ATD/TG) .....	81
3.2.11	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	81
<b>4</b>	<b>COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA, NANOSSÍLICA E DISPERSANTE POLICARBOXILICO.....</b>	<b>83</b>
4.1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	83
4.2	MATERIAIS E MÉTODOS .....	85
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	85
4.4	CONCLUSÕES DO CAPÍTULO .....	92
4.5	REFERÊNCIAS.....	93
<b>5</b>	<b>MORTAR COMPOSITION DEFINED ACCORDING TO RHEOMETER AND FLOW TABLE TESTS USING FACTORIAL DESIGNED EXPERIMENTS .....</b>	<b>97</b>
5.1	INTRODUCTION.....	97
5.2	EXPERIMENTAL .....	98
5.2.1	Materials.....	98
5.2.2	Mortar mixing and testing procedures.....	99

5.2.3	Experimental design methodology .....	100
5.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	102
5.3.1	Rheometry and Flow Table Measurements .....	102
5.3.2	Setting time.....	107
5.3.3	Compressive Strength, Water Absorption and Apparent Porosity.....	107
5.4	CHAPTER CONCLUSIONS.....	109
5.5	REFERENCES.....	110
<b>6</b>	<b>EFFECT OF NANO-SILICA ON RHEOLOGY AND FRESH PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND MORTARS .....</b>	<b>113</b>
6.1	INTRODUCTION.....	113
6.2	EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	114
6.2.1	Materials .....	114
6.2.2	Paste and Mortar Mixing .....	115
6.2.3	Testing Procedures .....	116
6.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	117
6.4	CHAPTER CONCLUSIONS.....	124
6.5	REFERENCES.....	125
<b>7</b>	<b>INFLUENCE OF ADDED NANO-SILICA AND/OR SILICA FUME ON FRESH AND HARDENED PROPERTIES OF MORTARS AND CEMENT PASTES .....</b>	<b>127</b>
7.1	INTRODUCTION.....	127
7.2	EXPERIMENTAL PROCEDURE.....	129
7.2.1	Materials .....	129
7.2.2	Cement paste and Mortar Mixing.....	131
7.3	RESULTS AND DISCUSSION.....	133
7.3.1	Rheometry and flow table spread test.....	133
7.3.2	Compressive strength .....	138
7.3.3	Entrained air .....	141
7.3.4	Fresh apparent density .....	143
7.3.5	Time to reach the maximum temperature of hydration ...	145
7.3.6	Setting time.....	148
7.3.7	Phase formation by XRD.....	150

7.4	CHAPTER CONCLUSIONS.....	152
7.5	REFERENCES.....	153
<b>8</b>	<b>EFFECT OF NANOSILICA AND MICROSILICA ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CEMENT PASTE AND MORTARS .....</b>	<b>155</b>
8.1	INTRODUCTION.....	155
8.2	EXPERIMENTAL PROCEDURE .....	157
8.2.1	Materials, cement paste and Mortar Mixing.....	157
8.3	RESULTS AND DISCUSSION .....	160
8.3.1	Compressive strength .....	160
8.3.2	Thermal analyses .....	162
8.3.3	Phases formation .....	169
8.3.4	Microstructural aspects.....	172
8.4	CHAPTER CONCLUSIONS.....	175
<b>9</b>	<b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>179</b>
<b>10</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>183</b>

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 CONTEXTUALIZAÇÃO

Um grande progresso tem sido feito ao longo dos últimos anos na ciência e engenharia dos materiais com o desenvolvimento de novos materiais e aprimoramento dos já existentes. Uma das principais estratégias no desenvolvimento sustentável na indústria da construção civil é a durabilidade do material. Nos últimos anos, constata-se um interesse cada vez maior na utilização de adições minerais incorporadas ao material cimentício, pois além de economizar energia e preservar recursos naturais, proporcionam vantagens técnicas ao produto final (MALHOTRA & MEHTA, 1996; NEVILLE, 1996; TAYLOR, 1997; OLDER, 1998). Devido à ampla variedade de produtos adicionados, os materiais à base de cimento produzidos atualmente estão se tornando cada vez mais complexos na sua formulação. Nesse sentido, uma questão relevante está em associar o desempenho do material no estado fresco e endurecido com as muitas opções de produtos disponíveis.

Quando partículas de sílica ativa (SA) são utilizadas em substituição parcial do cimento ocorre uma alteração das propriedades físicas e químicas do material, devido à sua participação no processo global da hidratação e desenvolvimento da microestrutura. Essa característica é responsável pela alteração das propriedades do material no estado fresco e endurecido quando comparado aos materiais produzidos com cimento comum. Quando partículas ultrafinas com grande área de superfície estão em suspensão, há uma tendência natural na formação de aglomerações, uma vez que essas adições possuem uma elevada capacidade de adsorção de espécies iônicas em meio aquoso (ILER, 1979; PELIZZETTI, 1996; REED, 1998, SUGIMOTO, 2000; PASHLEY E KARAMAN, 2004, FUKUSHI & SATO, 2005; BERGNA & ROBERTS, 2006; HOSOKAWA, 2007). As oportunidades do emprego de novos tipos de adições podem ser justificadas a partir do conhecimento dos efeitos produzidos em relação aos mecanismos de hidratação e às propriedades dos materiais nos estados fresco e endurecido.

A incorporação de nanopartículas em substituição parcial do cimento Portland tem adquirido atenção crescente nos últimos anos com a finalidade de produzir materiais com características distintas aos materiais com adições convencionais (cinza volante, metacaulim ou

sílica ativa). Entretanto, os trabalhos consultados (ver Tabela 2.1) (COLLEPARDI *et al*, 2002; BJÖRNSTRÖM *et al*, 2004; LI, 2004; LI *et al*, 2004; COLLEPARDI *et al*, 2005; TAO JI 2005; LI *et al*, 2006; SHIH *et al*, 2006; BYUNG-WAN *et al*, 2006; QING *et al*, 2007 e LIN *et al*, 2008) se limitam em substituições parciais de cimento Portland por nanossílica (nS), SA ou outro tipo de adição, mantidos o mesmo teor de água na mistura. Sob essas condições, o efeito de nS e SA é comparado diretamente, sendo a resistência à compressão a propriedade mais amplamente estudada. Em nenhum caso, há indicação da utilização dos parâmetros reológicos para a formulação das misturas. Em relação a técnica de delineamento de experimentos não foi aplicada na concepção do programa experimental e interpretação dos resultados obtidos. Além disso, não foi avaliado o efeito de interação entre a quantidade de água, superplastificante e as adições utilizadas.

A metodologia estatística que avalia os efeitos da interação desses componentes nas propriedades no estado fresco e endurecido é pouco aplicada em materiais à base de cimento. Esse fato pode ser atribuído principalmente ao desconhecimento por parte da maioria dos experimentalistas em utilizar essa ferramenta. É comum usar regressões lineares simples para comparar o efeito das adições minerais com características físico-químicas distintas ou para analisar um fator de cada vez. Nesse caso, após a determinação do teor ótimo do primeiro fator, faz-se variar o segundo com base no teor ótimo do primeiro. O uso de programas experimentais desse gênero implica em maior número de ensaios e não permite o estudo da interação entre os fatores envolvidos (MONTGOMERY & RUNGER, 1999).

O ensaio da mesa de espalhamento também chamado de ensaio de consistência ou *flow table test* (NBR 7215, 1991) é um método de ensaio tradicional amplamente utilizado na construção civil. É usado para avaliar as propriedades de pastas e argamassas no estado fresco. Este equipamento é de fácil operação e permite que sejam identificadas a distinção de materiais finos com propriedades físicas distintas. Através do *flow table test* são obtidos os diâmetros do espalhamento de uma pasta ou argamassa deformada a partir da aplicação de quedas padronizadas. É comum também associar os resultados com a trabalhabilidade do material, sendo esta definida pela facilidade e homogeneidade de manuseio e aplicação. Além disso, o *flow table* é criticado por que o resultado depende da massa específica do material ensaiado. Mais recentemente, reômetros passaram a ser utilizados na caracterização reológica dos materiais cimentícios. Um reômetro mede a velocidade com que o material se deforma em função do torque

aplicado. Além disso, realiza simultaneamente as medições da viscosidade e tensão de escoamento (BANFILL, 1990). Outra vantagem do reômetro em relação ao *flow table test* é a possibilidade do torque ser medido através da aplicação da taxa de cisalhamento a diferentes velocidades. Entretanto, uma dificuldade atribuída ao estudo por reometria se refere a presença dos grãos maiores de agregados na mistura. Por conta disso, muitos trabalhos são realizados com pastas de cimento por exemplo, numa tentativa de associar comportamento reológico da pasta em relação a argamassa ou concreto. Porém, a trabalhabilidade e a reologia do concreto e argamassa depende dos agregados minerais (quantidade, distribuição granulométrica, forma, entre outros) (BANFILL, 1990). Nesse sentido, o entendimento dos fenômenos a respeito da reologia da pasta ainda não alcançou um nível suficiente para interpretar uma suspensão mais complexa formada pelo concreto no estado fresco (FERRARIS, 2001).

O uso de baixo teor de água na mistura pode dificultar o seu processamento, uma vez que no estado fresco, o comportamento reológico é prejudicado pelo aumento do atrito interno entre as superfícies das partículas e também pela intensa formação de aglomerações. Entretanto, quando corretamente dosado, a resistência mecânica do material no estado endurecido é elevada. Se por um lado, o aumento de água favorece a obtenção dos parâmetros reológicos, por outro, reduz a resistência do material no estado endurecido. E, nesse sentido, o efeito benéfico das adições pode ser minimizado.

## 1.2 OBJETIVOS

Perante o exposto anteriormente, o objetivo deste trabalho consistiu no estudo do efeito da adição de nanopartículas de sílica sobre o estado fresco e endurecido da pasta e argamassa de cimento de modo a estabelecer relações entre a microestrutura e as propriedades avaliadas. Como objetivos específicos podem-se citar:

- definir formulações em argamassas com baixo teor de água na mistura, com trabalhabilidade adequada para os ensaios de reologia e *flow table test*.
- analisar o efeito da nS e SA sobre as propriedades reológicas das argamassas.
- estabelecer uma correlação entre as propriedades estudadas para a argamassa, identificando os eventuais efeitos de interação entre as adições (nS e SA) e a relação a/c e o teor de aditivo.

- avaliar o efeito da adição de nS comparativamente com SA e a mistura de ambos para várias idades de hidratação.
- aplicar métodos estatísticos e matemáticos através do planejamento de experimentos para validação dos resultados encontrados.

### 1.3 DELIMITAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho de pesquisa teve como enfoque principal a avaliação do desempenho do material cimentício através da adição de nanopartículas de sílica no estado amorfo. Esta avaliação foi feita em termos de propriedades físicas, mecânicas e de microestrutura do referido material. Entretanto, a pesquisa não abordou aspectos relativos à obtenção da nS. Além disso, devido a limitações tecnológicas, esta aplicação foi feita somente como substituto parcial do cimento, em pastas e argamassas.

### 1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho encontra-se dividido em duas partes distintas: uma destinada à fundamentação teórica, que serve para embasar conceitualmente a discussão do tema; e outra destinada à parte experimental, onde serão relacionados os ensaios propriamente ditos e respectivos resultados e discussão, sob a forma de artigos (Tabela 1.1).

O trabalho está estruturado em sete capítulos.

No capítulo 2 descrevem-se os aspectos gerais das partículas coloidais, cinética da hidratação do cimento, empacotamento de partículas, propriedades reológicas e metodologia estatística aplicada.

No capítulo 3 é apresentado o comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. Pastas de cimento com nS e SA e teor de água fixo foram caracterizadas logo após a mistura em reômetro.

No capítulo 4, argamassas com microssílica (SA) são definidas de acordo com o reômetro e teste de espalhamento, usando planejamento fatorial. Argamassas de SA e com relação água/sólidos totais abaixo de 12% (em massa) foram formuladas com base em ensaios reométricos e mesa de consistência. Desse modo, foi possível obter misturas com trabalhabilidade adequada em ambos os equipamentos, uma vez que estes ensaios diferem entre si quanto à plasticidade mínima requerida. O

efeito de a/c, SF e SP e suas interações foi analisado através do planejamento de experimento fatorial.

No capítulo 5 é apresentado o efeito da adição da nanossílica na reometria e propriedades no estado fresco de pastas e argamassas. Argamassas com nS e relação água/sólidos totais abaixo de 12% foram formuladas com base nos ensaios de reologia e mesa de consistência (*flow table test*). O tempo máximo do ensaio reométrico dependeu do teor de nS adicionada. Outras propriedades no estado fresco foram estudadas, tais como tempo de pega, teor de ar, calor de hidratação e densidade aparente no estado fresco com o propósito de relacionar os resultados entre si.

No capítulo 6 é apresentada a influência da adição de nanossílica, microssílica, e a mistura entre ambas nas propriedades no estado fresco e endurecido de pastas e argamassas. Argamassas com nS, SA e nS+SA e relação água/sólidos totais entre e 11,7% e 15,7% foram formuladas através dos ensaios reométricos e mesa de consistência (*flow table test*). Corpos-de-prova de argamassas foram produzidos e com base no intervalo de estudo e modelos de regressão, os teores ótimos de nS, SA e nS+SA relativos à resistência à compressão aos 28 dias foram determinados. Além disso, foi possível definir o teor de nS e SA que origina sobreposição das curvas de regressão para a resistência à compressão e determinou-se o teor de a/c que produz maiores valores para as adições de nS e SF. Para as demais propriedades estudadas, as composições foram as definidas pelo ensaio de reologia e espalhamento na mesa.

No capítulo 7 é apresentado o efeito da adição de nS, SF e nS+SF sobre a formação da microestrutura do material para 7, 28 e 90 dias.

Tabela 1.1 Cronologia dos artigos

		Capítulos				
		4	5	6	7	8
Composição (%)	Tipo de mistura	Pasta	Argamassa		Pasta e Argamassa	
	SA	0 a 10%	0 a 10%	-	0 a 20%	0 a 20%
	nS	1,0%	-	1 a 2,5%	0 a 3,5%	0 a 3,5%
	SP	0 a 0,5%	1 a 1,2%	2%	0,7 a 3,6%	1,2 e 3%
	a/c	0,4	0,3 a 0,35	0,35	0,35 a 0,47	0,35
Idade (dias)		0	0 e 28	0	0 e 28	7, 28 e 90
Propriedades no estado fresco	Reologia e Flow table	Escoamento, viscosidade	Escoamento, viscosidade e espalhamento			-
	Reologia (min)	3	60	75 a 150	120 a 150	-
	Reatividade	-	Tempo de pega			-
	Densidade, porosidade	-	-	Calor de hidratação		-
Propriedades no estado endurecido	Porosidade	-	Absorção e porosidade	-		-
	Resistência Mecânica	-	Compressão	-	Compressão	
	Fases	-	-	Difração de raio X		
	Microestrutura	-	-	-		MEV, TG, ATD

## 1.5 ORIGINALIDADE

Ao contrário de outras adições minerais, o emprego de nS em materiais a base de cimento é muito recente. Portanto, a realização deste trabalho de pesquisa, utilizando nS apresenta as seguintes contribuições de caráter original:

- Formulação de argamassas com nanossílica que apresentem trabalhabilidade adequada para ambos os ensaios de reologia e de espalhamento na mesa.
- Aplicação de métodos estatísticos para formulação de argamassas com adição de nano e micropartículas e o estabelecimento de correlações entre as propriedades medidas, com o emprego de uma metodologia estatística.
- Produção de argamassas com nanossílica e sílica ativa de elevado desempenho e baixa relação água/teor de sólidos totais (entre 10 e 16%), caracterizadas por reometria.

## 2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

### 2.1 PARTÍCULAS COLOIDAIS

Os sistemas coloidais são formados por partículas muito pequenas dispersas em uma solução e distribuídos como uma fase separada, a fase da dispersão. O movimento Browniano e a força gravitacional atuam sobre partículas que estão dispersas em um meio líquido. Além disso, a interação com outras partículas também deve ser considerada (KISSA, 1999). Segundo o movimento Browniano, as partículas colidem umas com as outras, devido à sua energia (cinética) térmica e no caso de uma dispersão instável a aglomeração de partículas pode ocorrer (KOCH, 2002). Para as partículas com tamanho superior a 100 nm e densidade maior que o meio de dispersão, a força gravitacional passa a ser considerável e pode causar a sedimentação na parte inferior do líquido. Neste caso, a lei de Stokes descreve a ação da gravidade sobre uma partícula (Eq. 2.1):

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho_2 - \rho_1)g \quad (2.1)$$

onde  $dx/dt$  é a taxa de sedimentação;  $r$  é o raio efetivo da partícula;  $\eta$  é a viscosidade do meio de dispersão;  $\rho_2$  e  $\rho_1$  são as densidades da fase dispersa e o meio dispersado, respectivamente;  $g$  é a constante gravitacional (DOBIÁŠ, 1993). Além disso, o coeficiente de difusão de uma partícula pode ser calculado usando a equação de Stokes-Einstein (Eq. 2.2.).

$$D = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2.2)$$

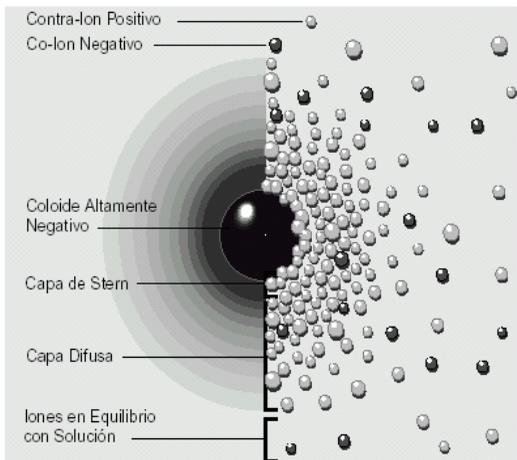
em que:  $k$  é a constante de Boltzmann;  $T$  é a temperatura absoluta;  $\eta$  é a viscosidade;  $d$  é o diâmetro aparente da partícula.

Teoricamente, a lei de Stokes é válida para partículas esféricas e suspensões diluídas. Porém, não leva em consideração o movimento Browniano e a interação entre as partículas. Para reduzir a taxa de sedimentação, Stokes sugere a redução do tamanho da partícula, o aumento da viscosidade e estabilização da dispersão para prevenir a coagulação ou floculação. À medida que diminuem as dimensões de uma partícula, a gravidade deixa de ser a força dominante e as forças a

curta distância (van der Waals e eletrostáticas) tornam-se as mais importantes (BRINKER & SCHERER, 1989; YANG *et al*, 2008).

A teoria DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek) vem sendo utilizada como uma explicação clássica dos colóides em suspensão e procura justificar porque alguns colóides possuem a tendência de se aglomerar enquanto outros permanecem separados. Essa teoria está baseada no equilíbrio entre a energia potencial de atração (van der Waals) e repulsão (eletrostática) que atuam sobre as partículas. Com base na energia potencial resultante do sistema, as partículas irão flocular ou manter-se-ão dispersas.

Para NEUBAUER *et al* (1998) o campo eletrostático que surge destas cargas é descrito pelo modelo da dupla camada que é composta pelas camadas interna (Stern) e difusa. A camada de Stern é formada pelos contra-íons que estão aderidos mais intensamente à superfície das partículas coloidais e reduz parcialmente o potencial elétrico do colóide REED (1995). Na camada difusa, os íons são atraídos com menor intensidade pelo colóide e ao mesmo tempo são repelidos pelos íons de mesma carga localizados na camada de Stern. A partir da camada difusa até ao meio líquido, a concentração de íons e o potencial elétrico vão diminuindo gradualmente até que o equilíbrio seja alcançado, conforme a Figura 2.1.



**Figura 2.1 Visualização da camada de Stern e difusa (ZETA-METER INC., 2006)**

Neste sentido, a floculação ocorrerá, a menos que algum método seja usado para produzir uma repulsão entre as partículas que seja suficientemente forte para superar a força atrativa (RAHAMAN, 1995). Há dois caminhos básicos para se realizar este processo, através da repulsão eletrostática ou da repulsão estérica. Além disso, é igualmente possível a combinação entre eles.

### 2.1.1 Repulsão eletrostática

A estabilização da solução pode ser conseguida através da dispersão de partículas pela força repulsiva eletrostática apresentada na Figura 2.2. Na ausência de aditivos, o potencial elétrico presente nas partículas é muito pequeno, o que favorece a aproximação entre si (UCHIKAWA *et al*, 1996). Esse tipo de estabilização é baseado na formação de uma dupla camada elétrica carregada que é produzida pelas partículas sólidas adsorvidas à superfície. Como consequência há um aumento do potencial de superfície (RAHAMAN, 1995). As moléculas de dispersantes são adsorvidas pelas superfícies das partículas junto com íons dissolvidos na camada de Stern e a repulsão ocorre como um resultado da interação entre as duplas camadas.

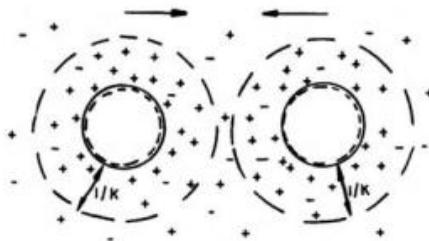
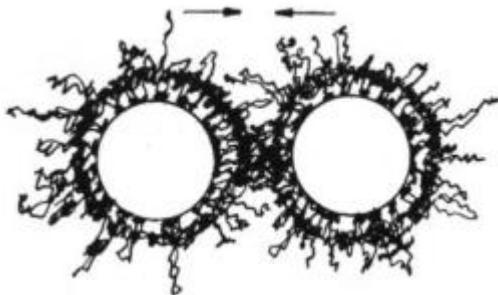


Figura 2.2 Estabilização eletrostática (RAHAMAN, 1995)

### 2.1.2 Repulsão estérica

A estabilização estérica é uma consequência da interação física de substâncias poliméricas de cadeia longa que são adsorvidas por partículas dispersas em uma solução, conforme a Figura 2.3 (RAHAMAN, 1995). Os polímeros não iônicos são adsorvidos em alguns pontos com os quais possuem alta afinidade na superfície carregada das partículas. Essas cadeias de macromoléculas dificultam a

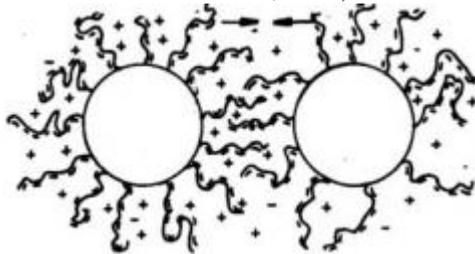
aproximação das partículas da região de forte atuação das forças de van der Waals, através de impedimento físico. Quanto maior for a afinidade entre o polímero e o sólido, maior será a quantidade de polímero adsorvida. A espessura aparente da camada de polímero adsorvida deve ser maior do que a distância mínima na qual as forças atrativas de van der Waals são atuantes. Além disso, para a aplicação do dispersante ser eficiente, este deve ser capaz de evitar a dessorção durante a movimentação da partícula.



**Figura 2.3 Estabilização estérica (RAHAMAN, 1995)**

### **2.1.3 Repulsão eletroestérica**

Esse mecanismo é uma combinação dos efeitos eletrostático e estérico que atuam em conjunto para a dispersão das partículas sólidas. A estabilização eletroestérica (ver Figura 2.4) é conseguida pela fixação de polímeros (estérica) sobre a superfície das partículas e também pela repulsão significativa entre as duplas camadas elétricas (eletrostática) (RAHAMAN, 1995). Tais polímeros (denominados polieletrólitos) apresentam grupos ionizáveis que se dissociam para produzir polímeros carregados (JOLICOEUR & SIMARD, 1998).



**Figura 2.4 Estabilização eletroestérica (RAHAMAN, 1995)**

## 2.1.4 Propriedades da Sílica

O termo sílica coloidal refere-se a dispersões estáveis de partículas discretas de sílica amorfa (ILER, 1979). Uma dispersão estável de partículas coloidais nesse caso significa que as partículas sólidas não se aglomeram e não sofrem sedimentação a uma taxa significativa (BERGNA, 2006). Comercialmente, as sílicas coloidais podem ser encontradas na forma de sol ou de pós e tamanho de partícula inferior a 100 nm. No interior das partículas de sílica existem  $\text{SiO}_2$  na forma anidra e átomos de silício na superfície que estão ligados a grupos hidroxilas (OH) através de ligações covalentes (ILER, 1979; BERGNA, 2006). Além disso, é possível encontrar na superfície da sílica os grupos silanóis ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) e grupos siloxanos ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ). Para as partículas coloidais totalmente hidroxiladas em sua superfície, ZHURAVLEV (1987) definiu que o valor da concentração de grupos OH se encontra entre 4,6 a 4,9  $\text{OH}/\text{nm}^2$ . Esse resultado é independente da origem e das características estruturais, tais como a área de superfície específica e densidade de empacotamento da partícula.

A presença de grupos silanóis sobre a superfície da sílica, associada a grande área superficial, justifica o fato da nanossílica apresentar grande reatividade superficial em relação aos demais tipos de adições minerais. Essa característica é responsável pela elevada capacidade de adsorção de espécies aquosas, tais como materiais iônicos ou de natureza orgânica (FUKUSHI & SATO, 2005). Portanto, o comportamento da sílica será influenciada principalmente pelas reações químicas da interface e vão depender da concentração, distribuição e tipo de grupos hidroxilas e presença de pontes de siloxanos (BERGNA, 2006).

A formação de grupos siloxanos estáveis pode ser obtido pela condensação térmica induzida dos grupos hidroxilas a temperatura acima de  $500^\circ\text{C}$ . O aumento da concentração desse grupo ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) resulta no aumento do caráter hidrófobo da sílica, uma vez que a adsorção e outras propriedades da superfície dependem dos grupos silanóis da superfície (ILER, 1979). A presença desses grupos sobre a partícula da sílica de fumo associada a menor área de superfície é responsável pela redução da reatividade em relação a nanossílica. Portanto, o conhecimento da carga superficial da sílica pode ser útil nos mais diferentes tipos de aplicações: pinturas, cimentos, adesivos, emulsões, entre outras (BIRDI, 2008).

A taxa de dissolução da sílica depende das características da dispersão, tais como o valor do pH, força iônica e da superfície da partícula. Devido à natureza ácida dos grupos silanóis, a sílica apresenta baixa taxa de dissolução em ambiente neutro ou ácido. Como consequência, a formação de grupos siloxanos e a ligação espontânea entre partículas não é observada, a menos que a suspensão seja submetida e um processo de secagem (ILER, 1979). O contato da sílica com água causa a hidrólise de espécies da superfície em diferentes etapas (ver Figura 2.5): (a) crescimento de grupos silanol na superfície  $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ; (b) ocorrência da hidrólises e formação de  $=\text{Si}(\text{OH})_2$ ; (c) formação continuada de grupos silanóis; (d) hidrólise adicional da superfície e formação de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  (PAPIRER, 2000). A hidrólise da superfície, seguida pela dissolução ocorrerá até o momento em que for alcançado o equilíbrio da fase sólida na solução.

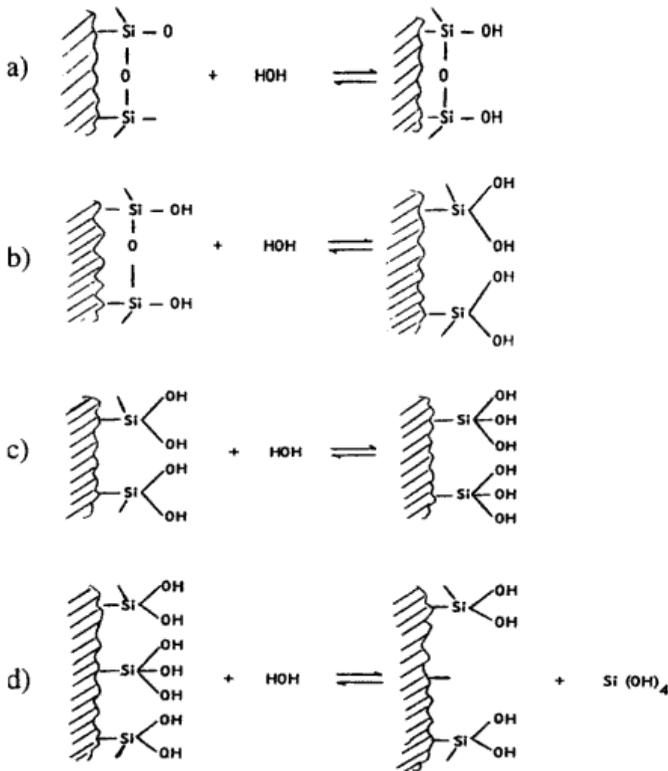


Figura 2.5 Hidrólise da superfície da sílica (PAPIRER, 2000)

Em meio aquoso, a maioria das partículas são carregadas e os sólidos iônicos podem apresentar uma grande tendência para a dissolução ou despolimerização. Como consequência, a estabilidade, agregações e sedimentação das partículas serão modificadas (ELIMELECH, 1995). A sílica amorfa começa a se dissolver convertendo  $\text{Si(OH)}_4$  para íons silicatos, mantendo assim, a solução insaturada de modo que a sílica continue a se dissolver. Nesse meio aquoso, os grupos silanóis hidrolisados a partir do interior e da superfície da sílica se condensam e dão origem a uma estrutura tridimensional rígida de partículas contínuas de sílica amorfa com uma fase líquida intersticial (ILER, 1979; BERGNA, 2006; VO-DINH, 2005; SAKKA, 2005).

Essa estrutura também chamada de gel causa um aumento brusco da viscosidade da suspensão no momento da sua formação. Porém, a formação do gel será influenciada pela taxa de ocorrência da hidrólise e de condensação (VO-DINH, 2005). Quando as cadeias poliméricas tendem a se ligar rapidamente para a formação dos agregados de partículas, observa-se que estruturas mais heterogêneas serão formadas. Além disso, as condições de secagem e o valor do pH da solução influenciam no tamanho e volume dos poros da estrutura da matriz (ZOSKI, 2007).

A adição de álcalis (NaOH, KOH, LiOH ou  $\text{NH}_4\text{OH}$ ) favorece a estabilidade do sol para soluções com pH entre 8 e 10 (BERGNA, 2006). Quando um íon do sódio é adsorvido na superfície da sílica, pode haver um deslocamento de átomos de oxigênio dos grupos silanóis (SiOH) da superfície e ligarem com os íons de sódio. A carga positiva do íon do sódio neutraliza a carga negativa do íon de hidroxila que é responsável pela carga da superfície da partícula. No caso, dos íons de  $\text{Ca}^{2+}$ , quando estiverem em solução estes serão adsorvidos pela a superfície da sílica e vão favorecer a obtenção de partículas mais concentradas que o sol original, o que favorece a coagulação das partículas (ILER, 1979).

## 2.2 CINÉTICA DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

A hidratação do cimento é um processo químico que conduz à formação de fases hidratadas através de várias reações químicas. Este processo complexo tem características termodinâmicas, cinéticas e estruturais que dependem da substância química e dos parâmetros físicos envolvidos (NONAT *et al*, 1997). Para NEVILLE (1998), a

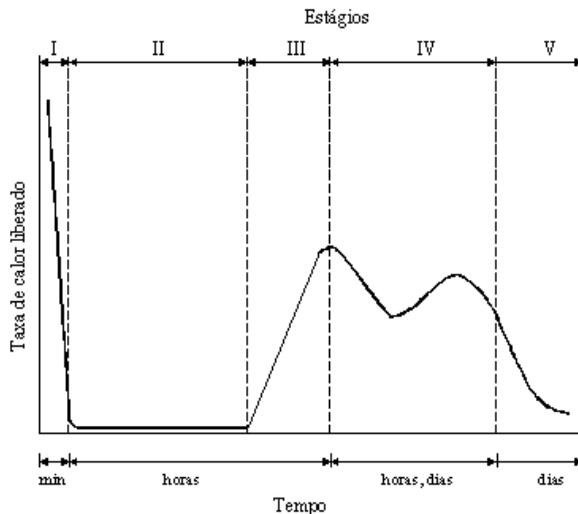
hidratação do cimento pode ser influenciada por alguns fatores, especialmente pela natureza e finura do cimento, temperatura, presença de aditivos e adições minerais. Para MEHTA & MONTEIRO (1994), nos estágios iniciais o mecanismo predominante é a dissolução-precipitação, mas nos estágios seguintes o processo é conduzido através da hidratação no estado sólido ou topoquímico. Neste contexto, a mistura do cimento com a água forma uma suspensão concentrada (água, cimento, aditivos, etc) que progressivamente vai formando uma estrutura rígida. Entretanto, a velocidade de ocorrência desse processo depende da camada de hidratos formada sobre o grão de cimento. Essa camada dificulta o contato da água com o cimento anidro para a formação de novos hidratos. O volume inicialmente ocupado pela água vai sendo gradualmente substituído por estruturas sólidas, o que favorece o aumento da interação entre as superfícies dos hidratos e a rigidez do material.

### 2.2.1 Taxa de calor liberado durante a hidratação do cimento

A quantidade e taxa de liberação de calor devido à hidratação das fases individuais do cimento podem ser usadas como indicativos da sua reatividade. A Figura 2.6 apresenta a taxa de liberação do calor em função da idade de hidratação do cimento.

Após o contato do cimento com a água (estágio I), ocorre um período de intensa atividade química devido a liberação de íons ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  e  $\text{OH}^-$ ) em solução. Esses íons são provenientes da gipsita e das fases  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$  (OLDER, 1998). A reação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  com os aluminatos ( $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ ) forma um gel amorfo rico em aluminato, enquanto a reação entre  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  e  $\text{C}_3\text{S}$  produz hidratos de C-S-H (TAYLOR, 1990). Produtos hidratados na forma de agulhas (etringita- $\text{AF}_i$ ) são formados a partir desse gel amorfo e também na solução. Além disso, a formação de  $\text{AF}_i$  e C-S-H sobre os grãos de cimento cria um obstáculo, dificultando a difusão de íons dentro e fora da região de interface, o que reduz a taxa das várias reações (JOLICOEUR & SIMARD, 1998). A presença de íons de sulfato que ainda não reagiu na solução favorece a produção de etringita e ao mesmo tempo evita a formação imediata de aluminatos de cálcio hidratado, responsável pela pega instantânea do cimento. Nesse estágio, o volume de partículas não decresce muito, pois a reação ocorre somente numa fina camada superficial (CHANDRA & OHAMA, 1994). No final

desse período há uma camada de hidratos sobre os grãos de cimento e o sistema entra em um período denominado de “latência” (indução ou dormente) (RAMACHANDRAM, 1984).



**Figura 2.6 Taxa de liberação de calor do cimento Portland (RAMACHANDRAM, 1984)**

No estágio II, a reação se estende por poucas horas, a uma baixa taxa de liberação de calor. À medida que a concentração de íons de cálcio aumenta na solução (CHANDRA & OHAMA, 1994) o grau de supersaturação se eleva e alcança pH igual a 12,5 (RAMACHANDRAM, 1994). Nesse estágio, a pasta de cimento permanece plástica e trabalhável. Uma estrutura em rede é criada desde os minutos iniciais até esse momento, a partir de ligações entre as partículas, denominadas de coagulação. Essa estrutura é resultante de forças atrativas entre partículas, formando aglomerações de partículas de cimento que ainda não reagiram. Nesta fase, as aglomerações podem ser destruídas por uma ação mecânica e espontaneamente as partículas coagularão novamente (processo reversível). Para JOLICOEUR & SIMARD (1998), se a concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  for muito baixa a uma nucleação excessiva e o aumento de produtos C-A-H (irreversível), causando o *flash set*. Por outro lado, se a concentração for elevada haverá uma formação intensa de agulhas de gesso, causando a falsa pega ou *false set* (reversível).

Para TAYLOR (1990), quando a camada semipermeável formada no estágio II é destruída ou torna-se mais permeável devido a pressão osmótica, ocorre o fim do período de indução. No estágio III há a retomada intensa das reações de hidratação, resultando na rápida elevação da taxa de calor. Para TAYLOR (1990), CHANDRA & OHAMA (1994), NACHBAUR *et al* (1998) e RAMACHANDRAM (1984), após alcançar uma quantidade elevada de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  em solução, há uma renovação da reação da hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ , o que provoca uma rápida cristalização do CH e C-S-H. A partir desse momento há um aumento brusco da viscosidade da pasta devido a elevação da relação sólido/líquido (OLDER, 1998). O aumento da coesão da pasta nesta fase é denominado de endurecimento. Neste momento, há um fortalecimento da estrutura coagulada através da formação de produtos hidratados próximos das zonas de contato entre os grãos de cimento. Como consequência, a estrutura formada não pode ser mais rompida como no estágio anterior, tornando o processo irreversível. Para MEHTA & MONTEIRO (1994), o início da pega representa o começo da solidificação e marca o ponto no tempo em que a pasta de cimento se torna não trabalhável. Para GARRAULT-GAUFFINET & NONAT (1999) a pega e o endurecimento da pasta de cimento são atribuídos à presença do C-S-H. Para NACHBAUR (1999); JIANG *et al* (1995) e NONAT *et al* (1997), a pega da pasta de cimento processa-se por dois estágios fundamentais:



A hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  produzirá aumentos sucessivos da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  na solução, até ao momento da precipitação do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  que acontece quando a supersaturação é alcançada entre 30 e 35 mmol/L de  $\text{Ca}^{2+}$ . Os íons de cálcio e hidrossilicatos reagem para formar C-S-H, onde a concentração da solução dependerá do equilíbrio de solubilidade do precipitado. A precipitação de C-S-H ocupa 2 moles de  $\text{Ca}^{2+}$  (ou menos) para 1 mol de  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ . Constata-se desta forma que o íon  $\text{Ca}^{2+}$  é um parâmetro fundamental no controle da cinética de hidratação e estequiometria do C-S-H. O final do tempo de pega ocorre antes da pasta de cimento alcançar o máximo desenvolvimento da taxa de calor liberado (RAMACHANDRAM, 1984).

Os estágios IV e V são caracterizados pela desaceleração da taxa de liberação de calor, onde há uma formação lenta e contínua dos

produtos de hidratação (C-S-H e CH) (RAMACHANDRAM, 1984; TAYLOR, 1990; CHANDRA & OHAMA, 1994). As reações são controladas por difusão e com o consumo do sulfato da solução, a etringita torna-se instável, ocorrendo a conversão para o monossulfato hidratado (AF<sub>m</sub>) e com isso o aparecimento do 3<sup>o</sup> pico exotérmico.

### 2.2.2 Principais produtos resultantes da hidratação do cimento

Conforme descrito na seção anterior, o grão de cimento anidro quando em contato com a água produz reações que possibilitam o aparecimento de fases hidratadas, tais como: C-S-H, Ca(OH)<sub>2</sub>, sulfoaluminatos de cálcio hidratados e monossulfatos com características específicas.

#### a) Silicato de cálcio hidratado (C-S-H)

O C-S-H é o principal produto resultante da hidratação do cimento Portland e tem sido objeto de estudo no que se refere à composição química e estrutural. Para NONAT (2004), Taylor fez importantes contribuições nessa área de estudo que compreende a química e cristalização de fases limitadas ao sistema CaO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O a diferentes temperaturas. Para TAYLOR (1990), o C<sub>3</sub>S pode ser considerado como o principal responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades, enquanto o C<sub>2</sub>S nas idades acima de 28 dias. Para BLACK *et al* (2003), a estrutura exata de C-S-H é difícil de ser determinada, devido as diversas possibilidades em que os átomos e íons podem ser ligados. Fundamentalmente, o gel de C-S-H pode ser descrito como sendo uma estrutura que consiste em cadeias de Si-O (tetraedros de SiO<sub>4</sub>) com intercadas de Ca-O (Ca<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup>). Além disso, apresenta em geral uma estrutura desordenada (SUGIYAMA & FUGITA, 2006). As características morfológicas do C-S-H são diferentes com o decorrer da hidratação. Para TAYLOR (1990), a pasta de cimento endurecida apresenta alguma rigidez e elevada porosidade e área superficial. Variações na umidade relativa (UR) causada pela atmosfera circunvizinha contribuem para o ganho ou perda de água, produzindo pequenas mudanças, mas relevantes para o volume.

#### b) Hidróxido de cálcio Ca(OH)<sub>2</sub> ou CH

A presença do  $\text{Ca(OH)}_2$  pode ser atribuída as reações de hidratação dos silicatos e a cal livre. Na forma cristalizada tem a tendência de formar cristais sob a forma de prismas hexagonais. O tamanho dos cristais aumenta à medida que a relação  $a/c$  é mais elevada. Esta fase contribui pouco para a resistência da pasta de cimento endurecida, que lhe confere um baixo poder de adesão. E, por ser solúvel em água, o CH pode aumentar a permeabilidade da pasta, comprometendo a durabilidade em meios sujeitos ao contato constante com a água. Para LI (2004), a alcalinidade da água dos poros é geralmente considerada como um parâmetro que interfere na longevidade das estruturas de concretos. Embora a elevada alcalinidade seja essencial para a preservação da armadura, como no caso do concreto armado, pode comprometer o desempenho de concreto e argamassa reforçada com fibras de celulose (JERGA, 2004). Como consequência, há uma rápida perda da resistência mecânica, através do chamado envelhecimento ou degradação das fibras (OLIVEIRA, 2002). Para SHA & PEREIRA (2001) quando pozolanas contendo sílica amorfa são adicionadas à mistura, ocorrem reações com o CH, produzindo silicatos de cálcio estáveis que possuem propriedades cimentícias. Isto se traduz em benefícios, tais como: maior resistência mecânica, baixa difusão iônica dos cloretos, redução da absorção de água, aumento da resistência à abrasão e aumento da resistência química (DAVRAZ & GUNDUZZT, 2005).

c) Sulfoaluminato de cálcio hidratado (etringita:  $\text{AF}_t$  e monossulfato:  $\text{AF}_m$ )

A etringita é formada nas idades iniciais da hidratação do cimento, pela reação dos aluminatos, sulfatos de cálcio e água. Possui a morfologia na forma de agulhas de variados tamanhos e a sua presença está associada a expansão (BAUR *et al.*, 2004; COLLEPARDI, 2003). Nas idades iniciais a expansão pode acontecer sem qualquer dano ao material, mas se ocorrer já na fase endurecida gera tensões internas, fissuração e conseqüentemente a deterioração do material (CODY *et al.*, 2003). A redução da concentração de sulfatos, devido a cristalização da etringita, associada ao aumento de aluminatos atribuídos a renovação da hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  e do  $\text{C}_3\text{AF}$ , torna a etringita instável, convertendo-a gradualmente em monossulfatos (estrutura planar). Para METHA & MONTEIRO (1994), a presença de monossulfato hidratado deixa o concreto vulnerável ao ataque por sulfato e pode manifestar-se através

do crescimento dos cristais de etringita. Esse mecanismo é favorecido pelo contato do CH presente na pasta de cimento com os íons sulfato.

#### d) Grãos de cimento anidro

Para MEHTA & MONTEIRO (1994), a presença de grãos de cimento não hidratados pode ser encontrada na microestrutura, devido ao tamanho e ao grau de hidratação do cimento. Com a adição de água na mistura, as partículas menores de cimento são dissolvidas primeiro, e as partículas maiores reduzem de tamanho, porque os produtos de hidratação ficam depositados sobre as partículas, dificultando o acesso da água. Geralmente os cimentos produzidos atualmente situam-se em um intervalo de 1 $\mu$ m a 50 $\mu$ m.

### 2.2.3 Aditivos superplastificantes

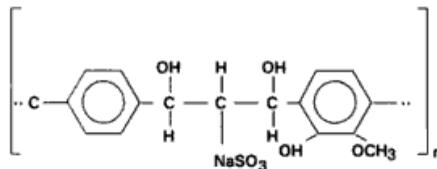
Uma das funções mais importantes de um dispersante é impedir a aproximação das partículas a uma distância onde as forças atrativas predominam. Esse mecanismo permite a estabilização do sistema e evita a ocorrência da floculação. Para RIXOM & MAILVAGANAM (1999) os superplastificantes são uma categoria especial de agentes redutores de água que permitem reduções significativas de água ou que, alternativamente, melhoram a trabalhabilidade do concreto no qual são incorporados. Isto pode ser conseguido sem a ocorrência de efeitos secundários indesejáveis, tais como o atraso excessivo do tempo de pega ou incorporação de bolhas de ar. Para JOLICOEUR & SIMARD (1998) o uso adequado de aditivos químicos requer uma compreensão mínima dos conceitos básicos da química do cimento e as interações entre cimento-aditivo. Os compostos adsorvidos modificarão as propriedades da superfície do cimento e suas interações com a fase líquida, como também com outras partículas sólidas. Entretanto, a eficiência para impedir a reaglomeração só é mantida enquanto houver moléculas de superplastificantes disponíveis na suspensão para envolver as superfícies das partículas.

As vantagens no uso dos superplastificantes incluem a produção de concreto com maiores resistências e elevada trabalhabilidade com baixa quantidade de água adicionada. Quanto menor o diâmetro da partícula (cimento ou adição mineral), maior será a dosagem de superplastificante para obter uma determinada trabalhabilidade. Se a dosagem for insuficiente, pode resultar em uma cobertura incompleta da

superfície ou a camada que é formada pode estar muito fina para causar obstáculo estérico, por exemplo (NEUBAUER *et al*, 1998). Além disso, é possível que parte do aditivo seja incorporada aos produtos de hidratação e, portanto, não estarão disponíveis para participar do processo de dispersão. A adição de teores muito elevados do aditivo pode trazer efeitos indesejáveis no concreto, tais como a segregação, a redução da resistência e incorporação de bolhas de ar.

Os superplastificantes consistem em elevado peso molecular dispersos em água e a maioria são produtos químicos sintéticos. Os grupos sulfonatos, hidroxilos ou carboxílicos são unidos à cadeia principal, que é normalmente aniônica (OLDER, 1998). A fluidez da pasta de cimento aumenta com a elevação do peso molecular até um determinado ponto. O aumento adicional no peso molecular conduz a um acréscimo nos valores da viscosidade (RAMACHANDRAN, 1995). Os superplastificantes usados em materiais à base de cimento são classificados em 4 grupos principais: lignossulfonato modificados (LSM), policondensados de formaldeído e melanina/naftaleno sulfonados (SMF/SNF), e poliacrilatos (PA).

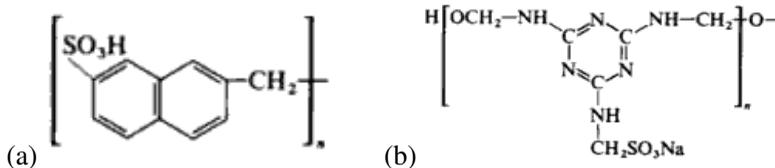
O LSM (cuja unidade molecular é mostrada na Figura 2.7) foi um dos primeiros produtos a serem introduzidos para o uso como agente dispersante em concreto e o seu mecanismo de atuação processa-se através da repulsão eletrostática.



**Figura 2.7** Unidade molecular do lignossulfonato (CHANDRA & OHAMA, 1994).

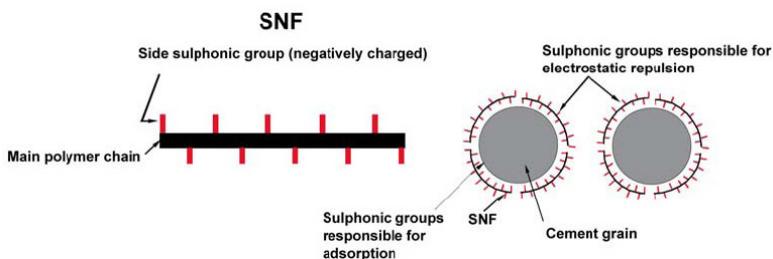
É um subproduto obtido a partir da produção de papel e as suas características dependem do tipo e idade da madeira utilizada, do processo de fermentação, da redução da polpa e da neutralização dos alcális (RIXOM & MAILVANGANAM, 1986). O seu processamento é executado de modo a reduzir o efeito da presença do açúcar sobre o tempo de pega do cimento. Além disso, apresenta elevado índice de bolhas de ar incorporadas e o seu tempo de atuação é mais restrito que os demais aditivos (HACKLEY *et al*, 2002).

Os polímeros SNF e SMF (cujas estruturas moleculares são apresentadas na Figura 2.8) têm uma ação baseada na repulsão eletrostática (JOLICOEUR & SIMARD, 1998).



**Figura 2.8** Unidade molecular do (a) SMF e (b) SNF (CHANDRA & OHAMA, 1994).

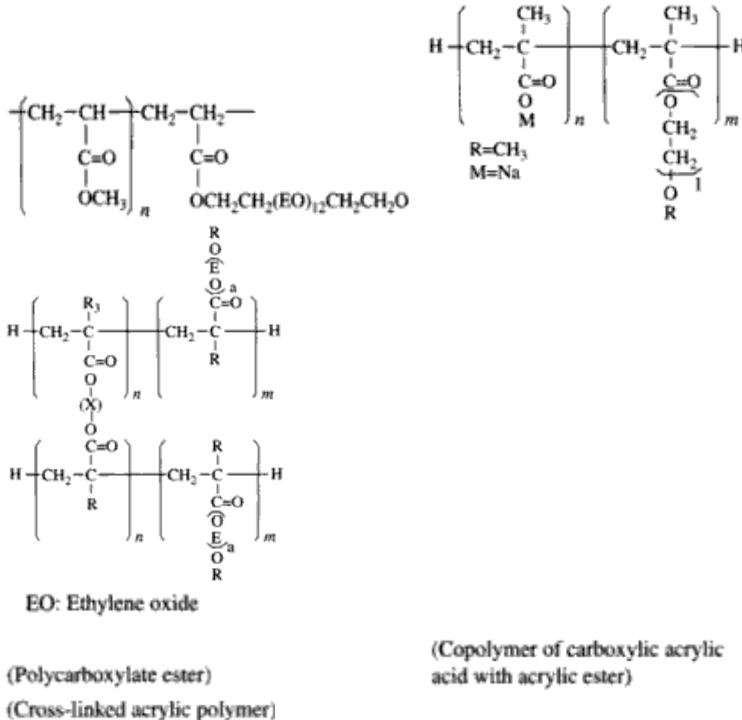
Com a facilidade dissociativa iônica do grupo sulfônico consegue-se uma carga negativa sobre a superfície da partícula de cimento, produzindo a repulsão mútua de partículas adjacentes, aumentando a dispersão. A repulsão eletrostática é obtida a partir dos grupos ( $\text{SO}_3^-$ ) carregados negativamente, segundo a Figura 2.9 (COLLEPARDI, 2005).



**Figura 2.9** Representação do polímero sulfonado (SNF) e o efeito da repulsão eletrostática sobre a dispersão da partícula de cimento (COLLEPARDI, 2005).

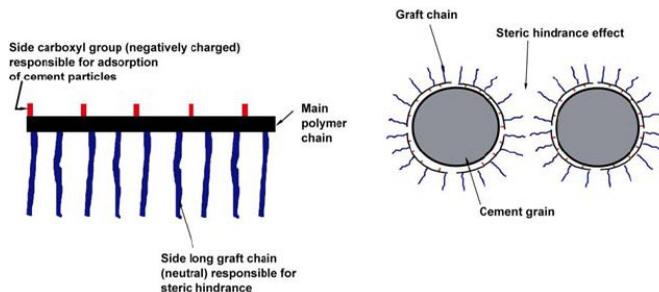
Para RIXOM & MAILVANGANAM (1986) as propriedades do SNF e SMF são influenciadas pelo processo de polimerização. Se o grau de polimerização é baixo, o produto conduz ao decréscimo da tensão superficial da água, favorecendo a ocorrência de bolhas de ar. Entretanto, o aumento do grau de polimerização não altera a tensão superficial e favorece o aumento das propriedades dispersivas.

Os policarboxilatos são aditivos desenvolvidos mais recentemente e são referidos como superplastificante de 3ª geração. São aditivos poliméricos que contêm grupos de ácidos carboxílicos em sua composição. A unidade molecular é representada na Figura 2.10.



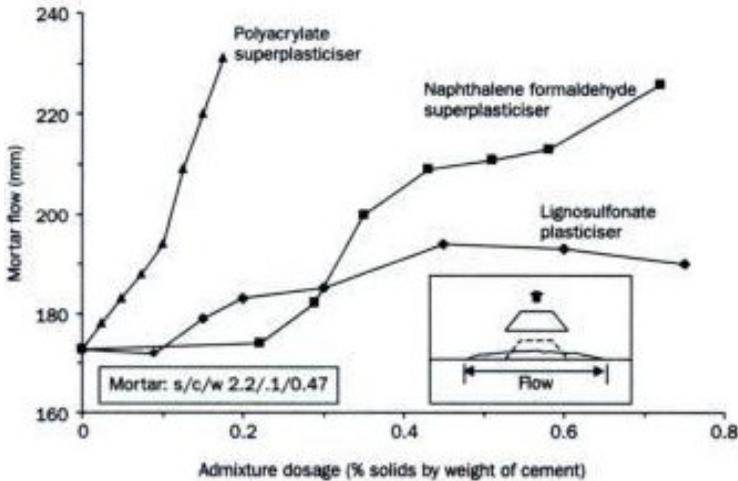
**Figura 2.10** Unidade molecular policarboxilato (CHANDRA & OHAMA, 1994).

Os PA são polímeros constituídos por cadeias hidrófilas em sua formulação. O mecanismo de dispersão pode ser atribuído a dois diferentes tipos de forças repulsivas, ou seja, através da repulsão eletrostática e repulsão estérica (ver Figura 2.11). O termo de “pente polimérico” é usado para descrever este tipo de estrutura molecular (ILLSTON & DOMONE, 2001).



**Figura 2.11 Representação do polímero policarboxilato (PA) e o seu efeito estérico para a dispersão da partícula de cimento (COLLEPARDI, 2005).**

Para COLLEPARDI (2005) a repulsão eletrostática é favorecida pela presença de cargas negativas atribuída aos grupos carboxílicos ( $\text{COO}^-$ ). Estes grupos são os responsáveis pela adsorção dos polímeros sobre a superfície de partículas do cimento, carregando-a negativamente. O efeito estérico é promovido pelas cadeias poliméricas longas laterais neutras à cadeia principal que se projetam sobre a superfície da partícula de cimento adjacente. Essas cadeias formam uma camada adsortiva que contém muitas regiões com elevada densidade sobre a superfície das partículas de cimento. Entretanto, UCHIKAWA *et al* (1997) mostraram que as partículas de cimento com policarboxilato apresentam menor valor do potencial do zeta em relação às partículas dispersadas com naftaleno. Isto sugere que o elevado efeito dispersivo das partículas de cimento com policarboxilato seja atribuído, principalmente, ao efeito da repulsão estérica e em menor escala ao efeito eletrostático. O processo de adsorção do PA acontece com o passar do tempo de modo que os polímeros são adsorvidos, não somente pelas partículas não-hidratadas, mas também sobre os produtos de hidratação (DHIR *et al*, 2002). CHANDRA & BJÖRNSTRÖM (2002) estudaram o efeito do LSM, do SMF, do SNF e do PA sobre a fluidez e a redução do espalhamento nas argamassas. Os resultados mostraram que o PA foi o mais eficaz, melhorando as características de fluxo das argamassas, seguido por LSM, por SNF e por SMF. Para exemplificar o melhor desempenho do aditivo PA em relação aos demais, os espalhamentos na mesa com diferentes tipos de adições aplicados em argamassas representam-se na Figura 2.12.



**Figura 2.12** Efeito dos diferentes tipos de aditivos sobre o espalhamento na mesa (ILLSTON & DOMONE, 2001).

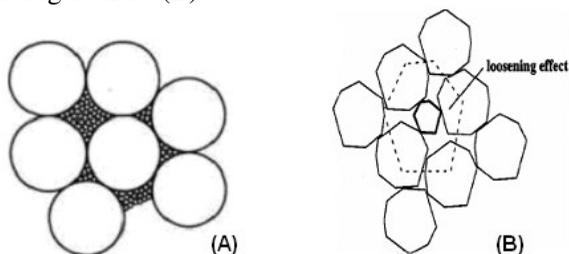
### 2.3 Empacotamento de partículas

O empacotamento de partículas é um assunto de interesse teórico e prático para um grande número de aplicações do dia-a-dia. De acordo com KOCH (2002) os resultados obtidos no estado endurecido são ditadas pela microestrutura obtida ainda no estado fresco. Um número maior de pontos de contatos ainda no estágio inicial contribui para a diminuição do tamanho dos poros da matriz e a uniformização da distribuição do tamanho dos poros, o que favorece o aumento da densidade final. Para RAHAMAN (1995) o estudo do empacotamento de partículas é normalmente dividido em dois sistemas principais, denominados de empacotamento regular (ou ordenado) e de empacotamento aleatório. O empacotamento aleatório é frequentemente utilizado na cerâmica, porém o empacotamento regular é usado primeiramente nos modelos por conta de sua similaridade com a estrutura atômica cristalina. O fator máximo de empacotamento atômico para esferas de mesmo tamanho é de 0,74 para estrutura cúbica de face centrada e hexagonal (CALLISTER, 2007). Por outro lado, em sistemas reais a máxima densidade obtida para um sistema aleatório independente do tamanho da esfera é de 0,64 (RAHAMAN, 1995).

Na maioria dos sistemas cerâmicos a densidade de empacotamento varia segundo o tamanho e forma das partículas. Diferentes ordenamentos e densidade de empacotamento são possíveis de serem obtidos, levando em conta diversos parâmetros, tais como distribuição granulométrica, compactação, morfologia, efeito parede e a dispersão das partículas.

### 2.3.1 Distribuição granulométrica

A densidade do empacotamento pode ser aumentada à medida que as partículas menores são introduzidas e distribuídas entre os interstícios das partículas maiores. O efeito imediato é a diminuição da porosidade e tamanho de poros conforme mostrado na Figura 2.13 (A). Por outro lado, a densificação é prejudicada à medida que partículas finas são adicionadas e não se ajustam perfeitamente entre as aberturas das partículas maiores. Como consequência, ocorre afastamento das partículas maiores entre si. Neste caso, há um aumento do volume de poros e a diminuição a densidade de empacotamento, conforme mostrado na Figura 2.13 (B).



**Figura 2.13 (A) Preenchimento dos interstícios entre as partículas maiores com partículas menores e (B) efeito do afastamento (DE LARRARD, 1999).**

O aumento da densidade do empacotamento das misturas pode ser obtida através de sistemas ternários, quaternários e assim por diante (RAHAMAN, 1995). Para FUNK & DINGER (1993) as distribuições de tamanho da partícula não afetam somente as propriedades dos produtos finais, como a porosidade, densidade e resistência, mas também as características de trabalho, tais como moldagem, taxa de secagem e viscosidade plástica. Muitos modelos matemáticos foram desenvolvidos com o propósito de melhorar a densidade do empacotamento do material, sendo Furnas e Andearsen os primeiros

autores que desenvolveram trabalhos nesta área (FUNK & DINGER, 1993).

O modelo de FURNAS (1931) considera que o sistema é formado por partículas monodispersas, também denominadas de discretas, que representam uma fração da distribuição granulométrica. Além disso, mostrou que o melhor empacotamento ocorre quando as partículas mais finas preenchem o espaço vazio entre as partículas maiores, sendo esse comportamento representado por uma progressão geométrica (Eq. 2.3).

$$\frac{CPFT}{100\%} = \frac{R^{\log D} - R^{\log D_s}}{R^{\log D_L} - R^{\log D_s}} \quad (2.3)$$

onde CPFT é o percentual de finos acumulados, D é o tamanho da partícula,  $D_s$  é diâmetro da menor partícula,  $D_L$  diâmetro da maior partícula e R é a razão dos volumes de partículas entre uma peneira e a menor seguinte.

ANDREASSEN & ANDERSEN (1930) consideraram a distribuição das partículas como contínua, em que todos os tamanhos deveriam ser representados em uma distribuição de partículas reais. Além disso, assume que o menor tamanho da partícula deveria ser infinitesimal, conforme apresentado na Eq. 2.4.

$$\frac{CPFT}{100\%} = \left( \frac{D}{D_L} \right)^q \quad (2.4)$$

onde D é o tamanho da partícula,  $D_L$  é a partícula de maior tamanho e n o módulo da distribuição. A partir dessa equação eles concluíram que o expoente deveria estar entre 0.333 e 0.5 para se obter o máximo empacotamento.

Dinger e Funk reconsideraram que o menor tamanho de partícula em um sistema real é finito e modificaram a equação de Andreasen usando um tamanho mínimo para  $D_s$ . Zheng derivou a equação a partir do modelo fundamental e passou a denominar-se AFDZ para empacotamento denso (Eq. 2.5):

$$\frac{CPFT}{100\%} = \frac{D^n - D_s^n}{D_L^n - D_s^n} \quad (2.5)$$

onde CPFT é a percentagem de finos acumulados,  $D$  é o tamanho das partículas,  $D_s$  é o menor tamanho de partícula,  $D_L$  é maior tamanho de partícula e  $n$  é o módulo da distribuição.

### 2.3.2 Compactação

De acordo com REED (1995) se as partículas forem simplesmente colocadas no interior de um recipiente de modo que sejam permitidas o livre ordenamento e uma favorável posição, o empacotamento será reduzido. A aplicação da vibração mecânica facilita o rolamento e o deslizamento de partículas entre si, favorecendo o aumento da densidade do empacotamento de um material.

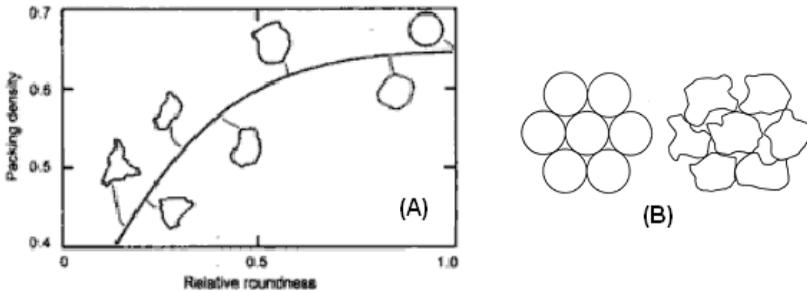
Para OLIVEIRA (2000), no caso do concreto, os mesmos podem comportar-se como suspensões ou como pós para prensagem, dependendo do teor de água empregado para sua moldagem. À medida que as partículas maiores vão sedimentando, formam uma estrutura de poros grandes dentro da qual as partículas menores podem percolar. Se o teor de partículas finas for pequenos, não haverá volume suficiente dessas partículas para preencher os vazios gerados pelas grandes. Neste caso, ocorrerá o empacotamento em camadas distintas. Por outro lado, se a distribuição possui uma maior proporção de finos, esses preenchem os vazios entre as partículas grandes, levando a uma estrutura homogênea com uma população unimodal de poros.

### 2.3.3 Morfologia

Segundo REED (1995), em sistemas reais com menores porosidades, os movimentos de translação e rotação das partículas durante o processamento podem ser impedidos por fatores externos e internos. A superfície rugosa das partículas limita efetivamente o processamento da mistura e a sua compactação é dificultada pelo aumento das forças de fricção entre as partículas.

A forma geométrica também limita o processamento e empacotamento das partículas, segundo a Figura 2.14 (A). A convexidade favorece o ordenamento, enquanto a concavidade atua adversamente (MORA & KWAN, 2001). Este fato pode ser atribuído à dificuldade de preenchimento dos interstícios entre as partículas adjacentes, devido à ação de bloqueio ser relativamente grande nessas regiões. Portanto, a densificação é maior para estruturas isotrópicas

obtidas a partir de esferas devido à maior facilidade de orientação ou posicionamento, conforme Figura 2.14 (B).

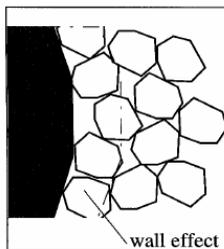


**Figura 2.14 (A) Densidade de empacotamento em função do arredondamento relativo para partículas discretas ordenadas aleatoriamente e (B) O efeito da área convexa sobre o empacotamento (MORA & KWAN, 2000).**

As partículas anisotrópicas podem até apresentar uma elevada densidade de empacotamento, mas se estiverem ordenadas. Porém, no caso da aleatoriedade, a densificação pode ser muito baixa. Na tecnologia clássica do concreto, os agregados com formatos esféricos podem ser preferíveis, pois facilitam a trabalhabilidade quando comparados aos agregados não esféricos. Além disso, a diferença entre a quantidade de água adsorvida em relação aos agregados côncavos deve ser considerada. Porém, as misturas com agregados côncavos desenvolvem melhores ligações com a pasta de cimento, graças à sua “aspereza”. Na prática, as partículas são raramente esféricas e com superfícies lisas.

### 2.3.4 Efeito de parede

Quando um grão maior é incorporado em um sistema em que há predominância de grãos menores ocorre um aumento da porosidade na região situada entre as superfícies dos grãos maiores e os grãos menores. Esse fenômeno físico é denominado de efeito de parede, apresentado na Figura 2.15.



**Figura 2.15** Efeito de parede exercido por um grão maior em um empacotamento com grãos finos (DE LARRARD, 1999).

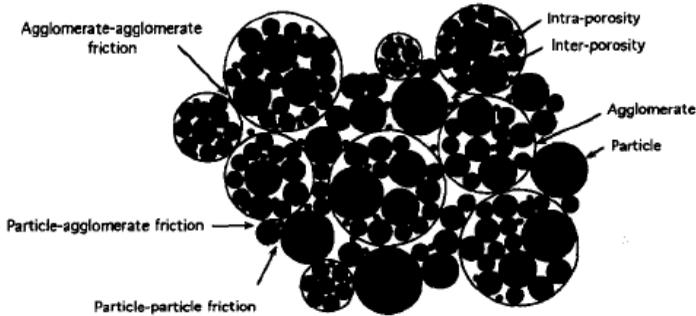
Por causa de tal efeito, o empacotamento fica prejudicado na interface com os agregados, formando uma região com maior porosidade. Este efeito depende da relação entre os tamanhos das partículas que estão interagindo e da proporção volumétrica. De acordo com esse efeito, a diferença entre os diâmetros efetivos das partículas deve ser grande o suficiente para que uma partícula fina “considere” a superfície de contato da partícula grossa como praticamente plana (parede) (OLIVEIRA, 2000).

No caso de materiais à base de cimento a microestrutura da zona interface é determinada pelo empacotamento dos grãos de cimento nas proximidades dos grãos de agregados. A partir da matriz há uma diminuição gradual da quantidade de partículas de cimento até a superfície do agregado (SCRIVENER *et al*, 1986). Por essa razão há um aumento na porosidade na zona de interface.

### 2.3.5 Dispersão das partículas

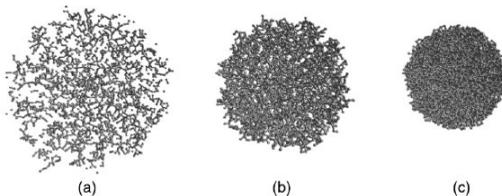
A aglomeração consiste na formação de um conjunto de partículas sólidas que se unem a partir da existência de forças atrativas entre si. As partículas podem aglomerar-se sob a influência de forças de van der Waals, reduzindo as suas superfícies livres. Esse mecanismo pode ser favorecido com aplicação de uma força mecânica (granulação seca) ou através de uma pasta líquida (granulação molhada) (PODCZECK, 1998). O empacotamento pode ser definido através da relação sólidos/(sólidos + poros) e do número de coordenação (NC). Neste último, atribuído ao número de contatos entre as partículas vizinhas. A quantidade de poros e NC estão relacionados entre si, uma vez que diminuindo a presença de poros implica na maior aproximação entre as partículas, e conseqüentemente, o aumento do NC (DEBRINCAT,

2008). Quanto mais denso o empacotamento menor será o tamanho dos interstícios entre as partículas. No caso do processamento de pó cerâmico convencional uma boa densificação é obtida desde que sejam eliminados os aglomerados antes do processo de sinterização (PIERRE, 1998). O efeito de aglomeração tende a inibir a coordenação espacial das partículas, resultando na diminuição da densidade de empacotamento conforme apresentado na Figura 2.16.



**Figura 2.16** Representação em duas dimensões da intra/inter porosidade e os tipos de fricções existentes entre partículas (YU *et al*, 1995).

YANG *et al* (2008) simularam a variação da densidade do empacotamento com a formação de aglomerados de partículas com 10  $\mu\text{m}$  de diâmetro. Os resultados mostraram que o tamanho das partículas favorece a formação de diferentes tipos de estruturas. Uma rede tridimensional mais “solta” é formada à medida que o tamanho de partícula diminui de 10  $\mu\text{m}$  para 1  $\mu\text{m}$  conforme a Figura 2.17. O empacotamento menos denso de partículas é causado pela força coesiva mais forte de van der Waals, que reduz o ordenamento das partículas e consequentemente diminui a densidade do empacotamento.



**Figura 2.17** Estruturas de redes formadas a partir do empacotamento de partícula para diferentes tamanhos: (a) 1  $\mu\text{m}$ , (b) 10  $\mu\text{m}$  e (c) 100  $\mu\text{m}$  (YANG *et al*, 2008).

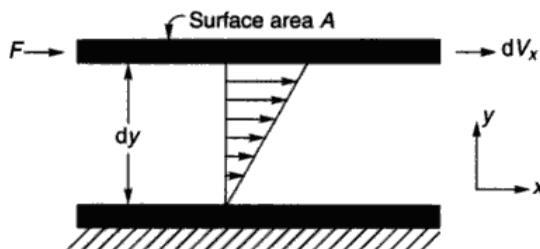
## 2.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

O controle dos parâmetros reológicos é importante na produção e qualidade dos concretos, pois no estado fresco o concreto é um material fluido e seu comportamento reológico afeta ou mesmo limita o seu processamento (RAMACHANDRAN & BEAUDOIN, 2001). Para GAMBHIR (2004) a reologia pode ser definida como a ciência da deformação e do fluxo dos materiais e permite relacionar entre si a tensão de cisalhamento, a taxa de cisalhamento e o tempo.

Newton propôs o primeiro modelo para descrever o comportamento reológico dos fluidos. Newton considerou uma camada fina de líquido contido entre dois planos paralelos com distância  $dy$ , conforme mostrado na Figura 2.18. Quando se aplica uma força  $F$  sobre uma das superfícies, observam-se diferentes velocidades na mesma direção  $dV_x$ .

Neste caso, a taxa de cisalhamento pode ser descrita pela Eq. (2.6):

$$\sigma = \frac{dV_x}{dy} \quad (2.6)$$

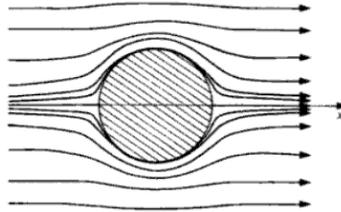


**Figura 2.18** Esquema do fluxo da tensão unidireccional (CHHABRA & RICHARDSON, 1999).

A taxa de cisalhamento pode ser expressa como o gradiente da velocidade no sentido perpendicular a aplicação da tensão de cisalhamento. Newton observou que, em fluidos com fluxo laminar, a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) é sempre proporcional à taxa de cisalhamento ( $\sigma$ ). Estabeleceu também que o parâmetro que estabeleceria essa igualdade dependia do tipo de fluido utilizado. Essa constante foi denominada de viscosidade ( $\mu$ ), como se indica na Eq. (2.7).

$$\tau = \mu\sigma \quad (2.7)$$

Para o modelo de Newton, a presença de partículas entre as lâminas, causa um obstáculo ao escoamento. As lâminas que antes eram paralelas passam a contornar essa partícula (ver Figura 2.19), formando linhas curvas e consequentemente, aumentando a viscosidade do fluido. Portanto, a viscosidade pode ser definida como sendo uma medida da resistência interna do fluido ao deslizamento, devido à concentração, tipo e tamanho dos sólidos presentes.



**Figura 2.19 Fluxo em torno de uma esfera estacionária (GUYON *et al*, 2001).**

Através do estudo do fluxo laminar em torno da partícula, Einstein verificou que o aumento da fração volumétrica de sólidos ( $\phi$ ) causa um aumento considerável da viscosidade e propôs a seguinte Eq. (2.8).

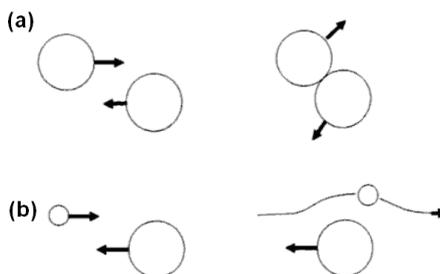
$$\eta = \eta_c(1 - 2.5\phi) \quad (2.8)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade da suspensão,  $\eta_c$  é a viscosidade da fase fluida e  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos. Entretanto, essa equação é aplicável em suspensões com baixa fração volumétrica de sólidos, onde a interação entre as partículas é desprezível. Para melhor descrever a relação entre a concentração de sólidos e a viscosidade, Krieger and Dougherty propuseram (Eq. 2.9):

$$\eta = \eta_c \left( 1 - \frac{\phi}{\phi_m} \right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (2.9)$$

onde  $\phi_m$  é a máxima fração volumétrica de partículas na suspensão e  $\phi$  é a fração volumétrica de sólidos. Porém, em ambas as equações (2.8 e 2.9), o efeito da floculação de partículas não é considerado.

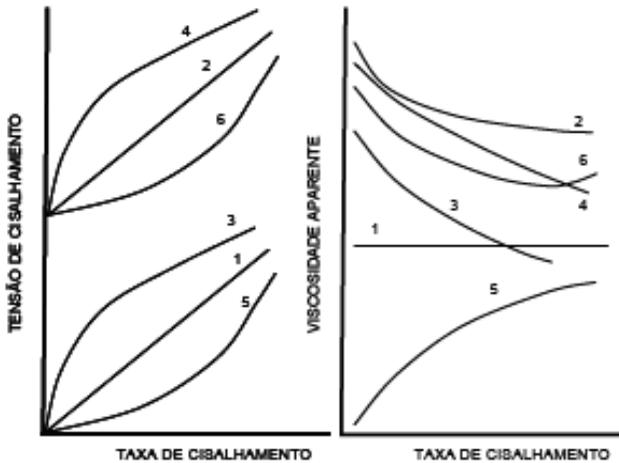
À medida que se eleva a concentração de sólidos na suspensão, a distância média entre as partículas é menor, o que favorece o aumento no número de colisões e, em muitos casos, a mudança na direção conforme a Figura 2.20 (A). Quando ocorre a aproximação entre duas partículas, sendo uma pequena e outra maior, a partícula de massa menor é mais influenciada pelo fluido no qual está se movendo em torno da partícula maior. Neste caso, a partícula pequena continua no mesmo sentido anterior a aproximação da partícula maior, sem interrupção considerável do seu trajeto conforme demonstrado na Figura 2.20 (B).



**Figura 2.20 (a) colisão entre duas partículas grandes e (b) fluxo de uma pequena partícula envolta a uma grande partícula (FUNK & DINGER, 1993).**

Neste contexto, o aumento na concentração, associado a floculação de partículas sólidas modifica a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação e passa a não ser mais linear como sugerido no modelo de Newton (Figura 2.21 (1)). Para esses casos, modelos adicionais são necessários para descrever o comportamento reológico das suspensões conforme a Figura 2.21.

Para os fluidos não-newtonianos, a viscosidade deixa de ser uma característica intrínseca do fluido e passa a depender da taxa de cisalhamento, da concentração de sólidos, da característica do meio líquido, da temperatura, das características físicas das partículas (distribuição granulométrica, área de superficial, rugosidade, forma) e do tipo de interação entre partículas (repulsão ou atração) (OLIVEIRA *et al*, 2000).



**Figura 2.21 Comportamentos básicos de fluidos. (1) newtoniano; (2) de Bingham; (3) pseudoplastico; (4) pseudoplástico com tensão de escoamento; (5) dilatante; (6) dilatante com tensão de escoamento (OLIVEIRA *et al*, 2000).**

Um fluido em que a viscosidade diminui com o aumento da taxa e/ou da tensão de cisalhamento é chamado de pseudoplástico (3). Este fenómeno pode ser atribuído ao alinhamento das estruturas no fluido ou a quebra dos agregados (reduzindo a quantidade do líquido retido), à medida que a taxa de cisalhamento é mais elevada (TANNER, 2000). No caso do comportamento dilatante (5) os fluidos aumentam a viscosidade à medida que se eleva a taxa de cisalhamento. Este fenómeno ocorre em suspensões com elevada concentração de sólidos. O líquido contido dentro desse empacotamento é insuficiente para preencher todos os vazios e o movimento relativo entre as partículas, causando a expansão ou dilatação (TANNER, 2000).

Os modelos indicados em (2), (4) e (6) (ver Figura 2.23) mostram que o início do movimento dos fluidos acontece quando for aplicada uma tensão acima da tensão mínima de cisalhamento, denominada de tensão de escoamento. Para tensões de cisalhamento abaixo da tensão de escoamento, tais fluidos se comportam como sólidos rígidos. A tensão de escoamento pode ser originada a partir da aglomeração tridimensional de partículas no fluido, onde o fator responsável pela formação dessas estruturas rígidas tridimensionais é a atração entre partículas da suspensão (OLIVEIRA *et al*, 2000).

Enquanto para a viscosidade de Newton, os fluidos pseudoplástico e dilatante são independentes do tempo, outros fluidos tais como os tixotrópicos e os reopéticos são dependentes do tempo (BRAUN & ROSEN, 1999). Para uma taxa constante de cisalhamento, os fluidos tixotrópicos diminuem a viscosidade com o tempo, enquanto os fluidos reopéticos exibem maior resistência ao fluxo com o passar do tempo. Neste último, o comportamento está geralmente associado com a formação de agregações em meio líquido.

### 2.4.1 Reologia dos materiais cimentícios

Para BANFILL (2003) nos materiais à base de cimento, as interações entre partículas dependem de suas formas, distribuição de tamanhos, concentração, propriedades de superfície e composição do líquido. O aumento gradual dos parâmetros reológicos (viscosidade plástica e tensão de escoamento) podem ser associados com: (a) formação tridimensional das estruturas; (b) redução da água no sistema; (c) formação dos produtos hidratados e (d) adição das partículas das ultra-finas. De acordo com PAPO & PIANI (2004) o comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco é complexo, e depende de vários fatores de natureza distinta, tais como: (a) fatores físicos (relação de  $a/c$ , a forma e o tamanho das partículas do cimento, etc.); (b) fatores químicos e mineralógicos (composição de cimento e suas modificações estruturais devido a processos de hidratação, etc.); (3) condições de mistura (taxa e o tipo de misturador, etc.); (4) condições de medida (instrumentos, procedimentos experimentais, etc.); (5) presença de adições e aditivos.

Para GAMBHIR (2004) a viscosidade da matriz contribui para a facilidade da movimentação e arranjo dos agregados dentro da matriz. Além disso, quando a resistência da ligação entre partículas é excedida pela tensão aplicada ocorre a diminuição gradual da viscosidade. As pastas de cimento exibem um comportamento não-newtoniano, em que a viscosidade é função da taxa de deformação específica ao qual a pasta está sujeita. Dentro dos modelos existentes, o modelo de Bingham (2) (ver Figura 2.21) é o mais utilizado para caracterizar o comportamento reológico em pasta de cimento, argamassa ou concreto. O modelo de Bingham é caracterizado através de dois parâmetros, a tensão de escoamento e a viscosidade plástica, segundo a Eq. 2.10.

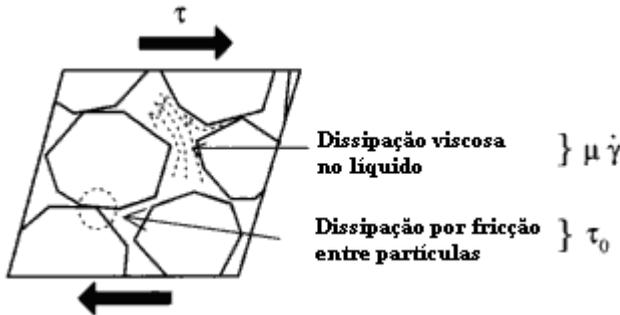
$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma} \quad (2.10)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$  é a tensão de escoamento (Pa),  $\mu$  é a viscosidade plástica (Pa.s) e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ). O modelo de Bingham pode também ser representado pela Eq. 2.11.

$$T = g + hN \quad (2.11)$$

onde  $T$  é o torque (N mm),  $g$  é a tensão de escoamento (N mm),  $h$  é a viscosidade plástica (N mm min). Para BANFILL (1991), a curva de fluxo sob a forma de um gráfico do torque  $T$  em função da velocidade  $N$  é construída pelos valores do torque obtidos em cada velocidade. Nos casos onde há o rompimento estrutural, o torque final é alcançado quando a velocidade alcançada for constante.

Para DE LARRARD (1999) a tensão de escoamento é governada pelo número de contatos entre os grãos, sendo controlada principalmente pela distância entre os grãos. Por outro lado, o produto  $\mu \cdot \dot{\gamma}$  é controlado pela fase líquida e está associada à velocidade de deformação do corpo sólido, conforme apresentado na Figura 2.22.



**Figura 2.22 Contribuição do sólido e líquido para a resistência ao cisalhamento do concreto (DE LARRARD, 1999).**

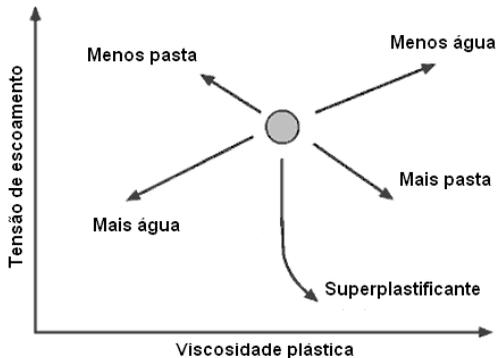
Para GAMBHIR (2004) a fricção interna ocorre através dos movimentos de translação e rotação dos agregados durante a mistura do material. A resistência à deformação depende da forma e da textura dos agregados, da quantidade de aglomerante na mistura, da relação a/c e do tipo de cimento usado. Além disso, o ângulo de fricção do agregado é um importante fator a ser considerado na mobilidade do concreto.

Para BANFILL (2003) a mistura prolongada da pasta de cimento diminui a tensão de escoamento e a viscosidade plástica até o equilíbrio. Esse equilíbrio é alcançado através do rompimento das estruturas tridimensionais formadas e a consequente redução do diâmetro efetivo

da partícula. Para FUNK & DINGER (1993) o rompimento do gel, reconstrução do gel e colisões entre partículas acontecem simultaneamente. A combinação entre as características das matérias-primas, quantidade de sólidos e a química entre partículas produzem os efeitos medidos através dos reogramas. O equilíbrio entre a formação e a quebra de estruturas de tais géis fornecem muitas propriedades que afetam a maioria do processo de produção cerâmica. As colisões entre partícula-partícula podem, entretanto, causar a dilatância. Portanto, o controle da quantidade de sólidos e distribuições do tamanho da partícula pode influenciar a frequência destas colisões, mas nunca podem evitá-las completamente, em especial no caso de materiais com elevada concentração de sólidos.

Como descrito no ítem 2.1, os materiais adicionados na forma de particulados finos apresentam forte tendência a formar aglomerações quando em contato com a água. Essas aglomerações são indesejáveis no caso do cimento, uma vez que afetam o comportamento reológico no estado fresco. O aumento sucessivo do teor de aditivo causa a diminuição da viscosidade plástica e da tensão de escoamento e tixotropia. Para REPETTE (2005) a ação do aditivo à base de poliacrilato, devido à maior massa molecular e tamanho das cadeias poliméricas, é mais intensa sobre a tensão de escoamento do que sobre a viscosidade plástica. A redução menos expressiva da viscosidade contribui para a estabilidade da mistura, diminuindo a ocorrência de segregação.

Para KHURANA *et al* (2003) é importante ter um equilíbrio entre a viscosidade plástica e a tensão de escoamento no concreto. Caso contrário, é possível haver problemas de insuficiência do fluxo, o que poderá causar o preenchimento incompleto dos moldes. Além disso, uma viscosidade plástica demasiado baixa pode favorecer a segregação. A Figura 2.23 mostra de maneira qualitativa a influência dos componentes individuais do concreto sobre a tensão de escoamento e viscosidade plástica.

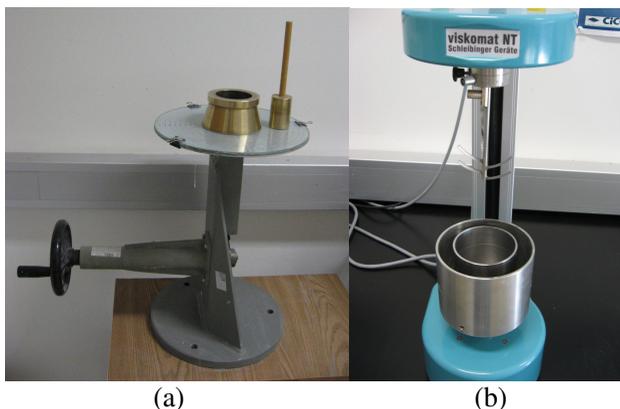


**Figura 2.23 Efeitos dos materiais usado no concreto sobre os parâmetros reológicos de Bingham (NEWMAN *et. al.*, 2003).**

O aumento ou a diminuição da quantidade de água altera a tensão de escoamento e viscosidade plástica. O superplastificante reduz em maior intensidade a tensão de escoamento quando comparado à viscosidade plástica. Maior quantidade de pasta (qualitativamente chamada de “rica” ou “gorda”) conduz para maior viscosidade mas menor tensão de escoamento. A mistura tende a fluir mais prontamente, porém é mais coesiva. Entretanto, misturas com menos pasta, embora tendendo a fluir menos, são menos viscosas e mais “ásperas”. Todos estes efeitos, embora típicos, não ocorrerão necessariamente em todas as misturas, e o comportamento pode variar de acordo com o tipo e a natureza dos materiais (particularmente com as adições) e das propriedades da mistura inicial (NEWMAN *et. al.*, 2003). Em geral, as adições afetam o comportamento do fluxo da pasta do cimento sem alterar a composição ou o comportamento dos agregados. Parece razoável selecionar adições (química e mineral), somente testando a pasta do cimento. “Idealmente”, os resultados serão relacionados com a trabalhabilidade do concreto. Entretanto, a relação entre a reologia da pasta do cimento e a reologia do concreto não tem sido completamente estabelecida. A razão principal para isto é que a reologia da pasta de cimento é tipicamente medida sob determinadas condições que não são experimentadas pelas pastas de cimento no concreto. Consequentemente, os parâmetros reológicos medidos na pasta do cimento podem diferir daqueles estimados através dos concretos (FERRARIS *et al.*, 2001).

## 2.4.2 Ensaio de espalhamento e reometria

O teste de consistência também chamado de espalhamento na mesa ou *flow table test* (Figura 2.24a), é um método de ensaio há muitos anos utilizado para avaliação das propriedades de pastas e argamassas no estado fresco.



**Figura 2.24 (a) Mesa de espalhamento e (b) Reômetro**

É um equipamento simples e de fácil operação e permite que sejam definidos alguns parâmetros, entre os principais, a viscosidade e a consistência. Possibilita, ainda, a distinção de materiais finos com propriedades físicas distintas. A consistência é uma propriedade da argamassa associada a resistência à deformação imposta. É influenciada pela relação água, granulometria da areia e natureza do aglomerante. É comum também associar os resultados do *flow table* como uma medida da trabalhabilidade do material. A trabalhabilidade é uma propriedade que determina a facilidade e a homogeneidade com que um material pode ser misturado, manuseado, aplicado e consolidado (ACI, 1991). A relação entre *flow table test* e a viscosidade é estabelecida, uma vez que aplicação das quedas na mesa é superior à tensão de escoamento do material. Entretanto, essa associação deve ser encarada com certo cuidado, uma vez que o ensaio não avalia o material em função do tempo (BAUER, 2006). O *flow table test* (NBR 7215, 1991) consiste na medida do espalhamento (média aritmética de dois diâmetros ortogonais) de uma quantidade de argamassa que é forçada a deformar-se mediante as quedas padronizadas. A força de impacto causada pela queda é traduzida pela ação constante da aceleração. A

energia potencial perdida pela queda da mesa é consumida pela deformação da argamassa (WIERIG, 1990). O valor do fluxo da argamassa aumenta com a redução do valor da tensão de escoamento e viscosidade plástica. O valor do fluxo é afetado mais pela viscosidade plástica. Entretanto, é menos afetado quando os parâmetros reológicos (tensão de escoamento e viscosidade plástica) se tornam mais elevados (WIERIG, 1990).

Mesmo sendo bastante popular é um método muito criticado pela sua forma de concepção. Para BAUER (2006), um dos muitos fatores que contribuem para esta discussão, além da própria concepção do ensaio, diz respeito a uma não correspondência de resultados entre as argamassas caracterizadas sob mesmas condições de trabalhabilidade. Entretanto, a falta de parâmetros deste género a serem adotados para a caracterização das argamassas de revestimento no estado fresco favorece o uso deste ensaio nos dias atuais.

O Viskomat NT (Figura 2.24b) é um reômetro que aplica velocidade rotatória para monitorar as alterações da argamassa em consequência da hidratação ou das interações entre o cimento e as adições (BANFILL 1987b). O tamanho máximo de partícula que pode ser utilizado é de 2 mm. A possibilidade de variar a velocidade favorece a sua utilização e obtenção de curvas de fluxo para a argamassa ensaiada. O Viskomat NT possui um recipiente cilíndrico (onde se coloca a argamassa) que é fixado em uma plataforma giratória na parte inferior do equipamento. Na parte superior, há uma mesa móvel onde a haste é fixada a um conjunto de molas calibradas que fazem a leitura do torque. Para o início do ensaio essa mesa desce e a parte inferior da haste permanece imersa na amostra. O movimento rotacional do cilindro associado a resistência causada pela viscosidade da argamassa que flui através das lâminas da haste, tendem a causar um giro da haste no mesmo sentido. Esse movimento é transferido para o sistema de molas onde é registrado o valor do torque. O torque máximo do equipamento é de 300 Nmm e a velocidade da rotação máxima de rotação é de 250 rev/min. O tempo total de duração do teste, a velocidade máxima e o período de leitura dos parâmetros reológicos (g e h) podem ser programados pelo operador. Uma curva de fluxo é obtida através de leituras sucessivas do torque (T) para diferentes velocidades (N). Com base na curva de descida, é construída uma reta de regressão, onde se determina o valor de g (coeficiente angular) e de h (intersecção sobre o eixo da tensão de cisalhamento).

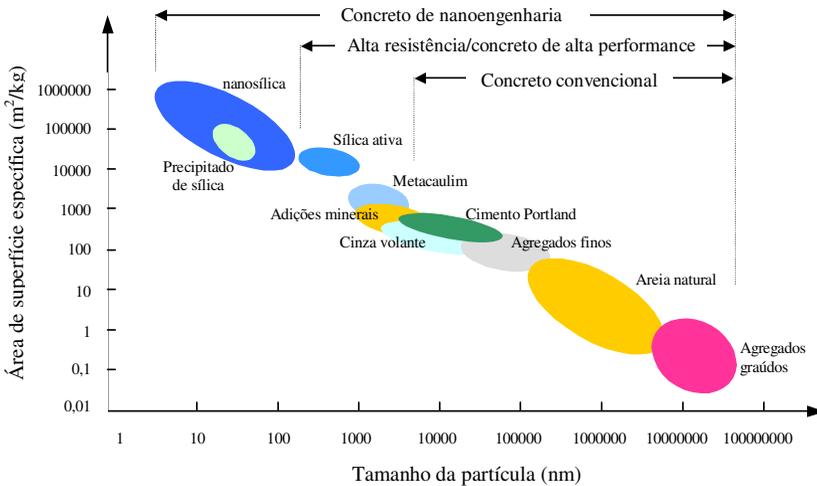
## 2.5 SÍLICA ATIVA E O EMPREGO DA NANOSSÍLICA EM MATERIAIS À BASE DE CIMENTO

Devido ao elevado custo de manutenção, exige-se que os materiais à base de cimento apresentem melhores desempenhos em relação as suas propriedades. Nesse sentido, diferentes tipos de adições minerais são usados, de modo a obter propriedades que não seriam alcançadas com o uso do cimento comum. As vantagens da utilização da adição podem ser atribuídas ao aumento de propriedades tecnológicas, à redução do consumo de clínquer, à diminuição no impacto ambiental através da diminuição do acúmulo de desperdícios, além da redução da emissão de CO<sub>2</sub> dos fornos de cimento. Os tipos de adições mais comuns são: o fíler calcário, a escória de alto-forno e as adições pozolânicas, tais como: cinza volante, metacaulim, sílica ativa ou fumo de sílica e cinza de casca de arroz (TAYLOR, 1990; OLDER, 1998; NEVILLE, 1996; MEHTA & MONTEIRO, 1994).

A sílica ativa, também conhecida como fumo de sílica é um subproduto da indústria de silício metálico e ligas de ferro-silício. Exerce um efeito físico (microfíler) e um efeito químico (pozolânico) durante o processo de hidratação do cimento. A sílica ativa é uma pozolana altamente reativa e eficaz em pequenas quantidades na ordem de 10 % e tende a aumentar a resistência nas primeiras idades (NEVILLE, 1997). O ganho de resistência nas primeiras idades é favorecido em parte a uma ligeira aceleração na hidratação do cimento e nas idades finais pode ser atribuído principalmente à reação pozolânica (MEHTA & MONTEIRO, 1994). Essa reação favorece o refinamento dos poros e substituição do constituinte mais fraco (hidróxido de cálcio) que é solúvel em água, por uma fase mais forte o C-S-H. A substituição do hidróxido de cálcio por C-S-H evita possíveis problemas de lixiviação. O efeito químico da sílica ativa também está presente na zona de transição através do aumento da aderência. Devido a sua maior superfície específica em relação ao cimento causa o aumento do consumo de água na mistura. Nesse caso, uma alternativa é usar aditivos superplastificantes para a manutenção da relação *a/c* e a trabalhabilidade da mistura (NEVILLE, 1997). Além disso, as partículas de sílica ativa possuem tendência à aglomeração quando misturadas com o cimento. Como consequência pode ocorrer uma interferência na velocidade em que ocorrerá a reação pozolânica. Esse fato pode ser atribuído a camada de C-S-H formada pela reação pozolânica na superfície da partícula de sílica aglomerada, bloqueando a continuidade da reação (MITCHELL *et al*, 1998).

A nanotecnologia aplicada aos materiais cimentícios permanece ainda em sua fase exploratória e esforços vêm sendo realizados principalmente nas questões do entendimento dos fenômenos e o aprimoramento dos materiais/produtos já existentes (ZHU *et. al.*, 2004). Diversos materiais nanoparticulados (de  $\text{TiO}_2$ , de  $\text{SiO}_2$ , de  $\text{CaCO}_3$ ) vêm sendo utilizados com o propósito de desenvolver novos materiais/revestimentos funcionais para o uso na construção. Nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ , por exemplo, quando utilizados em revestimentos podem absorver poluentes orgânicos e inorgânicos presentes no ar por meio de um processo fotocatalítico.

As nanopartículas possuem uma grande área de superfície quando comparadas com as matérias-primas tradicionais, conforme mostrado na Figura 2.25. Essa característica é responsável pela alteração das propriedades do material no estado fresco e endurecido quando comparado com as adições convencionais. Nesse sentido, a adição de nanopartículas em substituição parcial do cimento tem adquirido atenção crescente nos últimos anos.



**Figura 2.25** Relação entre o tamanho e a área da superficial da partícula (SOLOBEV & GUTIÉRREZ, 2005).

Alguns exemplos de trabalhos que fazem uso da adição de nS em pastas, argamassas e concretos são apresentados na Tabela 2.1. A nS adotada foi de baixa cristalinidade e grau de pureza próximo de 99% com o propósito de obter elevada reatividade. A área superficial variou

entre 160 m<sup>2</sup>/g e 670 m<sup>2</sup>/g, e diâmetro máximo das partículas entre 5 nm e 50 nm.

**Tabela 2.1 Trabalhos experimentais com uso de nanosílica em pasta, argamassa ou concreto.**

Mistura	$\phi$ (nm) A (m <sup>2</sup> /g)	a/c	Composição (%)				Autores
			nS	SA	Outros	SP	
Pasta	5 500	0.4	1 e 5	-	-	-	BJÖRNSTRÖ M <i>et al</i> (2004)
Pasta	20 -	0.55	0-0.8	-	-	-	SHIH <i>et al</i> (2006)
Pasta	15 160	0.22	0 a 5	0-5	-	2.5	QING <i>et al</i> (2007)
Arg.	15 -	0.5	3-10	3-15	-	0.75-5	LI <i>et al</i> (2004)
Arg.	40 160	0.5	3-12	5-15	-	1.2-3.3	BYUNG-WAN <i>et al</i> (2006)
Arg.	10 670	0.7	0-2	-	20*	-	LIN <i>et al</i> (2008)
Conc.	5-50 -	0.58	0-2	-	0-2**	0.7-1.6	COLLEPARDI <i>et al</i> (2002)
Conc.	10 640	0.28	4	-	0-50**	1.5-2.0	LI (2004)
Conc.	5-50 -	0.56	0.3	-	0-3**	1.9	COLLEPARDI <i>et al</i> (2005)
Conc.	15 160	0.41	0-3	-	-	1.1-3	TAO JI (2005)
Conc.	10 640	0.42	1-3	-	-	1.5-2.0	LI <i>et al</i> (2006)
Conc.	10 640	0.42	1	-	0.25***	1.5-2.0	LI <i>et al</i> (2007)

\* Cinza incinerada de lodo

\*\* Cinza volante

\*\*\* Fibra de polipropileno

Segundo esses trabalhos ainda não existe um consenso sobre a quantidade ideal de nano-SiO<sub>2</sub> a ser utilizado nas misturas. Alguns autores afirmam que as percentagens adequadas deveriam ser baixas, variando entre 1% até 3%, enquanto outros afirmam que o teor deveria estar entre 3% e 5%. Existem ainda autores que usaram teores de até

12%. O teor de água variou entre 0,22 a 0,7, dependendo do teor e tamanho de nS adicionada e também do tipo de mistura executada (pasta, argamassa ou concreto). As propriedades mecânicas foram as mais estudadas dentre os trabalhos consultados, sendo a resistência a compressão a mais amplamente estudada. Para a maior parte dos trabalhos, os ensaios foram realizados com 28 dias de cura e a maioria dos autores (SHIH *et al*, 2006; BYUNG-WAN *et al*, 2006; LIN *et al*, 2008; LI 2004; TAO JI 2005; LI *et al*, 2006; LI *et al*, 2007 e QING *et al*, 2007), afirmam que a adição de nano-SiO<sub>2</sub> conduz a um aumento dos resultados quando comparado aos materiais sem adição ou com adições de SA ou cinzas. Entretanto, em nenhum desses trabalhos foram aplicados ensaios de reologias e um planejamento experimental que permitisse identificar eventuais efeitos de interação entre os componentes utilizados. As demais propriedades como potencial zeta, tempo de pega, taxa de liberação de calor, difração de raio X e consistência também foram avaliados (BJÖRNSTRÖM *et al*, 2004; SHIH *et al*, 2006; QING *et al*, 2007; LI *et al*, 2004; BYUNG-WAN *et al*, 2006; LIN *et al*, 2008; COLLEPARDI *et al*, 2002 e COLLEPARDI *et al*, 2005). Para a maioria dos trabalhos à medida que a nano sílica é adicionada a mistura reduz o tempo de pega de pega, aumenta a taxa de liberação de calor, o Ca(OH)<sub>2</sub> reage com a nS e as mistura se mostra mais consistente.

## 2.6 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS

O uso da metodologia estatística que avaliam os efeitos de interação entre adições minerais, aditivos químicos e relação a/c são pouco aplicados em materiais à base de cimento. Esse fato pode ser atribuído principalmente ao desconhecimento por parte da maioria dos experimentalistas em utilizar essa ferramenta estatística. Para um programa experimental, o mais importante não consiste somente na análise dos dados, e sim no planejamento dos experimentos que originam esses dados (BARROS NETO *et al*, 1996). É comum, por exemplo, para um mesmo teor de adição usar regressões lineares simples para comparar o efeito das adições minerais com características físico-química distintas. Além disso, é também comum a execução de planejamentos experimentais através da análise de um fator de cada vez, onde após a determinação do teor ótimo do primeiro fator, faz-se variar o segundo fator com base no teor ótimo do primeiro. Essa metodologia é ineficiente, uma vez que mais ensaios experimentais serão executados

do que num planejamento onde se variam os dois fatores simultaneamente. Além disso, não permite a identificação da interação entre os fatores estudados (MONTGOMERY & RUNGER, 1999). Quando identificada a existência de uma interação entre dois fatores, isso sugere que os dois fatores não são independentes entre si, ou seja, o desempenho de um vai depender do nível do outro. No caso da interação não ser significativa, a interpretação dos testes sobre os efeitos principais é direta. É de conhecimento geral, por exemplo, que a presença da água na mistura é um fator importante em termos da trabalhabilidade do material no estado fresco. A alteração do seu teor pode influenciar no desempenho de materiais adicionados, tais como aditivo superplastificante, adições minerais e agregados. Neste contexto, as análises estatísticas através de regressões múltiplas constituem ferramentas importantes nas análises comparativas quando há uma variação simultânea tanto dos tipos quanto dos teores de adições incorporadas.

### **2.6.1 Planejamento fatorial de experimentos**

O planejamento fatorial é normalmente utilizado em situações onde há muitos fatores a serem estudados simultaneamente. Inicialmente, definem-se os níveis (inferior e superior) de cada fator e realizam-se as tentativas (ou corridas) experimentais em todas as combinações entre os níveis ou tratamentos. Quando o efeito de uma variável depende do nível de outra, diz-se que as duas variáveis interagem, e calcula-se a magnitude dessa interação. À medida que o número de fatores aumenta, o modelo matemático também aumenta, incluindo cada vez mais interações entre os fatores. Com dois fatores, por exemplo, temos apenas dois efeitos principais e uma interação. Com três, o modelo estende-se até incluir uma interação de três fatores. Para o modelo com K fatores, o modelo completo continua até a interação de todos os K fatores. Em geral, podemos esperar que a importância de uma interação para um modelo diminua com o número de fatores envolvidos na sua definição. Assim, um modelo matemático é geralmente definido pelos efeitos principais e interações de ordens mais baixas como as interações de segunda ordem. As interações de terceira ordem e superiores são na maioria dos casos negligenciáveis. Para os ensaios com duplicatas (replicações) poderemos estimar o erro experimental de uma resposta individual. A extensão desse erro é

importante para decidirmos se existem ou não efeitos significativos que possamos atribuir à ação dos fatores.

### 2.6.2 Planejamento de experimento com fatorial $2^k$ e $3^k$

O planejamento fatorial  $2^k$  é usado no estudo do efeito dos fatores sobre uma resposta, onde  $k$  representa os fatores e a base 2 os níveis de tratamentos de cada fator. Para esse tipo de planejamento, costuma-se identificar o nível inferior com o sinal (-1) e o nível superior com o sinal (+1) (Myers e Montgomery, 1995). O planejamento fatorial  $3^k$  possui  $K$  fatores e 3 níveis de tratamentos, sendo os níveis divididos em baixo (-1), intermediário (0) e alto (+1) (MONTGOMERY, 1997).

Para MONTGOMERY & RUNGER (2003) o planejamento fatorial  $2^k$  é um método bastante útil nos estágios iniciais de um trabalho experimental quando muitos fatores são prováveis de serem investigados e não sabemos se esses fatores têm ou não influência sobre uma resposta. Se estivermos considerando um número de fatores relativamente grande, é possível que alguns deles não tenham influência significativa sobre a resposta.

Para um planejamento fatorial  $2^2$  é possível obter um modelo de regressão representado na Eq 2.12.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \varepsilon \quad (2.12)$$

Com este modelo é possível incluir no máximo termos lineares e de interação. Entretanto, se adicionarmos um ponto central é possível estimar a existência ou não da curvatura na superfície de resposta. O projeto fatorial com ponto central é bastante útil na metodologia de superfície de resposta, pois permite estimar a curvatura sem a necessidade de se executar um planejamento fatorial completo em 3 níveis. Isto se traduz na redução no número de experimentos. A existência da curvatura implica que o modelo linear não se mostra mais adequado e devemos ampliar o projeto para um central composto e ajustar um modelo de 2ª ordem. Esse procedimento é feito com a inclusão de pontos axiais ao planejamento anterior ou através da expansão para 3 níveis de tratamentos. Pois, o planejamento fatorial  $2^2$  com ponto central possui apenas 5 observações independentes, enquanto que um modelo de regressão de 2ª ordem existem 6 parâmetros a serem estimados (MONTGOMERY, 1997).

O projeto fatorial  $3^k$  mais simples é o projeto  $3^2$  onde há dois fatores cada um a três níveis, formando 9 combinações de tratamentos. Através deste projeto fatorial é possível obter um modelo de regressão de 2ª ordem que relaciona a resposta  $y$  as variáveis  $x_1$  e  $x_2$  conforme mostrado na Eq 2.13.

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (2.13)$$

Neste caso, é possível estimar os 6 parâmetros da equação, pois o projeto fatorial possui 9 observações independentes. Se o número de observações independentes for inferior ao número de parâmetros a serem estimados, o planejamento adotado deverá ser alterado.

O projeto fatorial  $3^k$  aumenta rapidamente com o valor de  $k$ . No caso de 3 fatores (A, B e C) organizados a três níveis de tratamentos, haverá 27 combinações de tratamentos por cada replicação. Para um projeto com  $3^4$  e  $3^5$  haverá 81 e 245 combinações a serem executadas, respectivamente. Neste caso, a aplicação do fracionamento deve ser considerado, pois as interações de ordem elevadas obtidas pelo planejamento fatorial completo, de um modo geral, não apresentam nenhuma importância física para o experimento. Só apresentam algum valor prático se todas as interações tiverem um pequeno efeito principal (MONTGOMERY, 1997).

### 2.6.3 Testes de hipóteses

Muitos problemas em engenharia requerem que decidamos entre aceitar ou rejeitar uma afirmação acerca de algum parâmetro. A afirmação é chamada de hipótese e o procedimento de tomada de decisão é chamado de teste de hipóteses. Frequentemente analisamos uma amostra com o objetivo de testar uma hipótese, chamada hipótese nula ( $H_0$ ) e a hipótese alternativa ( $H_1$ ). As hipóteses podem ser apresentadas da seguinte forma:

$H_0: \tau_1 = \tau_1 = \dots = \tau_g = 0$  (efeito nulo) ou  $H_0: \mu_1 = \mu_2 = \dots = \mu_g$   
(médias não diferem)

$H_1: \tau_i \neq 0$  (para algum  $i$ ) ou  $H_1: \mu_i \neq \mu_j$  (para algum par  $ij$ )

Para MONTGOMERY & RUNGER (2003), procedimentos do teste de hipóteses usam informações de uma amostra aleatória proveniente da população de interesse. Se essa informação for consistente com a hipótese, então concluiremos que ela é verdadeira. No entanto, se essa informação for inconsistente com a hipótese, concluiremos que ela é falsa. A hipótese nula é aquela que desejamos testar. A rejeição da hipótese nula sempre leva à aceitação da hipótese alternativa. Operacionalmente, isso é conseguido através de uma região crítica do teste F. Caso o valor da estatística pertença a esta região rejeita-se  $H_0$ , caso contrário não deve-se rejeitar  $H_0$ . Sob esta hipótese, as diferenças observadas nos dados são consideradas casuais.

Nos problemas de regressão múltipla, certos testes de hipóteses relativos aos parâmetros do modelo são úteis na verificação da adequação do modelo. Assim, para testar a adequação do modelo de regressão normalmente é utilizada a análise da variância conforme é apresentado na Tabela 2.2.

**Tabela 2.2 Análise de variância para verificação da adequação do modelo de regressão (KHURI & CORNELL, 1996).**

Fonte de variação	Soma Quadrática	gl	Média Quadrática	Teste $f$
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y})^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	Significância estatística
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$	$F_{se} = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$	Falta de ajuste
Erro puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$	$F_{aj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Total ajustado	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y})^2$	n-1	-	-

onde  $y_i$  são valores obtidos nos experimentos,  $\hat{y}_i$  são os valores preditos pelo modelo de regressão,  $\bar{y}_i$  é a média dos valores observados no

laboratório,  $n$  é o número total de observações,  $p$  é o número de parâmetros do modelo e  $m$  o número de níveis distintos.

Para KHURI & CORNELL (1996), a partir da análise dos valores das médias quadráticas é possível testar  $H_0$ . A hipótese nula será rejeitada a um nível de significância pré-determinado se  $f_{\text{calculado}} > f_{\text{tabelado}}$ . Sendo o  $f_{\text{tabelado}}$  dependente do nível de significância ( $\alpha$ ) e do grau de liberdade ( $\nu_1, \nu_2$ ) da fonte de variação, ou seja,  $f_{\text{tabelado}} = f(\alpha, \nu_1, \nu_2)$ . Normalmente, o valor adotado para  $\alpha$  é 95 ou 99%.

Alguns procedimentos de testes podem ser utilizados para testar a adequação do modelo de regressão, utilizando a análise de variância. Esses testes são apresentados nos ítems a seguir.

#### 2.6.4 Análise dos resíduos

De um modo geral, deseja-se que os resíduos provenientes do modelo ajustado sejam pequenos. Se um determinado modelo deixa resíduos consideráveis, este é um modelo inadequado. Assim, para o caso de um modelo ideal, a distância vertical entre os pontos que representam os dados originais e a reta ou curva de regressão é nula, indicando que todas as previsões (ou predições) coincidem exatamente com as respostas observadas. Para o planejamento completamente aleatório, o resíduo é calculado como sendo a diferença entre a observação e os valores preditos pelo modelo de regressão, segundo a Eq. 2.14.

$$e_{ij} = y_{ij} - \hat{y}_{ij} \quad (2.14)$$

onde  $e_{ij}$  é o resíduo,  $y_{ij}$  são os valores obtidos em laboratório e  $\hat{y}_{ij}$  são os valores preditos pelo modelo de regressão. Portanto, os resíduos contêm informação sobre a variabilidade não explicada.

A verificação da adequação do modelo pode ser feita através da suposição de normalidade do resíduo e representação gráfica dos resíduos em função dos valores preditos (MONTGOMERY, 1997). Se os resíduos estiverem distribuídos de forma aproximada ao longo de uma linha reta, então a suposição de normalidade estará satisfeita. A distribuição da linha reta no diagrama de probabilidade normal é determinada visualmente, concentrando-se mais especificamente na região central dos dados.

### 2.6.5 Testes de significância estatística do modelo

Para MONTGOMERY (1997), o teste da significância do modelo é usado para determinar se a relação entre a variável de resposta  $y$  e um subconjunto de regressores  $x_1, x_2, \dots, x_k$  do modelo de regressão são adequados. As hipóteses são:

$$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \beta_3 = \beta_{12} = \beta_{13} = \beta_{23} = 0$$

$$H_1: \beta_j, \beta_{ij} \neq 0 \text{ para no mínimo um } j$$

A rejeição de  $H_0$  implica que no mínimo um dos regressores  $x_1, x_2, \dots, x_k$  contribui significativamente para o modelo. O teste envolve os seguintes componentes, segundo a Eq. 2.15.

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (2.15)$$

A soma quadrática total consiste na adição da soma quadrática dos regressores com o resíduo. Além disso, a estatística de teste é uma relação entre a média quadrática da regressão com a média quadrática dos resíduos conforme é apresentada na Eq. 2.16.

$$F_{se} = \frac{MQ_R}{MQ_r} \quad (2.16)$$

Rejeita-se  $H_0$  se o valor calculado na Equação 2.16 for maior do que  $F_{\text{tabelado}}$ . Assim, teremos evidência para acreditar na existência de uma relação entre as variáveis  $y$  e  $x$ .

### 2.6.6 Coeficiente de ajuste do modelo ( $R^2$ )

Para MONTGOMERY & RUNGER (2003), o coeficiente de ajuste do modelo representa a percentagem da variabilidade de  $y$  que é explicada pelas variáveis de regressão  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , definido na Eq. 2.17.

$$R^2 = \frac{\text{variação explicada}}{\text{variação total}} = 1 - \frac{\text{variação não explicada}}{\text{variação total}} = \frac{SQ_R}{SQ_T} = 1 - \frac{SQ_r}{SQ_T} \quad (2.17)$$

onde a variação total é a soma dos desvios elevados ao quadrado, a variação não-explicada é a soma de quadrados de desvio em relação a reta,  $SQ_R$  é a soma quadrática da regressão,  $SQ_T$  é a soma quadrática total em torno da média e  $SQ_r$  é a soma quadrática do resíduo.

Esse teste é usado como uma medida do grau de ajustamento da equação de regressão múltipla aos dados amostrais, variando de  $0 \leq R^2 \leq 1$ . À medida que se incluem mais variáveis na equação, em geral  $R^2$  aumenta. Embora o maior valor de  $R^2$  seja atingido simplesmente com a inclusão de todas as variáveis disponíveis, a melhor equação de regressão múltipla nem sempre inclui todas essas variáveis. Conseqüentemente, é melhor usar o coeficiente de determinação ajustado ao comparar diferentes equações de regressão múltipla, porque ele ajusta o valor de  $R^2$  com base no número de variáveis e no tamanho da amostra.

Para STEVENSON (1981), quando a variação não-explicada for representada por uma grande parcela da variação total,  $R^2$  será pequeno. Inversamente, quando a dispersão em torno da reta de regressão for pequena, isto significa que a variação explicada representa uma grande percentagem da variação total, e  $R^2$  estará mais próximo de 1. Portanto, um ajuste perfeito resulta em  $R^2 = 1$ . Um ajuste muito bom apresenta um valor próximo de 1. Um ajuste fraco gera um valor de  $R^2$  próximo de zero.

### **2.6.7 Falta de ajuste do modelo**

Os modelos de regressão podem ser ajustados aos dados quando a relação verdadeira entre  $y$  e  $x$  for desconhecida. Para MYERS & MONTGOMERY (1995), este procedimento de teste permite julgar se o modelo escolhido é uma boa representação dos dados experimentais. Se o teste mostrar que a regressão da função não é apropriada, então o modelo estudado deve ser abandonado e novas tentativas deverão ser feitas para encontrar uma equação mais adequada. Essas conclusões podem ser obtidas a partir da análise de variância, onde se determina a significação da qualidade da regressão. Através do teste de hipóteses é possível medir a boa qualidade do ajuste do modelo de regressão.

$H_0$ : o modelo de regressão é adequado

$H_1$ : o modelo de regressão não é adequado

A soma quadrática dos resíduos apresentada pelo modelo pode ser decomposta em duas partes: uma causada pelos erros aleatório ou puro, e a outra devida à falta de ajuste do modelo, segundo a Eq. 2.18.

$$SQ_r = SQ_{EP} + SQ_{FA} \quad (2.18)$$

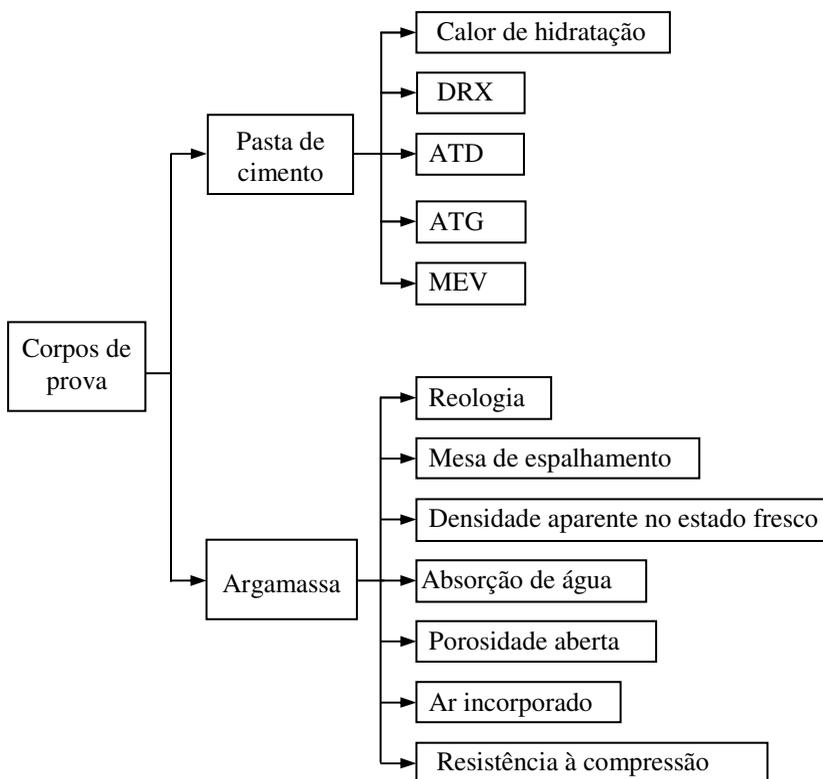
onde  $SQ_r$  é a soma quadrática do resíduo,  $SQ_{EP}$  é a soma quadrática do erro aleatório ou puro e o  $SQ_{FA}$  é a soma quadrática à falta de ajuste.

A estatística de teste é uma relação entre a média quadrática da falta de ajuste com a média quadrática do erro puro, apresentado na Eq. 2.19. Se o teste  $F_{aj}$  apresentar um valor maior que o  $F_{tabelado}$ , teremos evidência suficiente para rejeitar  $H_0$ , isto é, o modelo de regressão adotado não se mostra apropriado (Eq. 2.19).

$$F_{aj} = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}} \quad (2.19)$$

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão listados os materiais e as técnicas de ensaios usadas para avaliar as propriedades físicas, mecânicas e microestruturais dos corpos-de-prova com adição de nanossílica e sílica ativa. Corpos-de-prova em pastas de cimento foram produzidos para os ensaios de calor de hidratação, difração de raio X, análise térmica e microscopia eletrônica de varredura, enquanto, reologia, mesa de espalhamento, resistência a compressão, absorção de água, porosidade aparente, ar incorporado e densidade aparente foram produzidos em argamassa (ver Figura 3.1).



**Figura 3.1** Ensaios realizados para caracterização dos corpos-de-prova em pastas e argamassas.

Além disso, os corpos-de-prova foram avaliados em dois estados distintos: fresco (após a mistura do material) e endurecido (1, 3, 7, 28 e 90 dias de cura).

### 3.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas para a formulação das amostras foram:

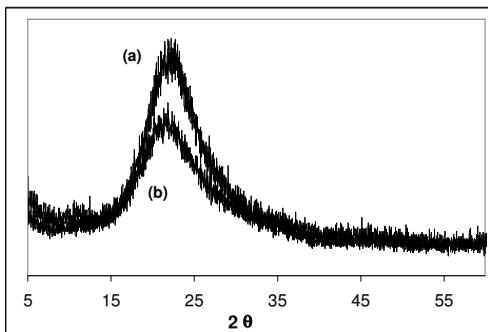
- Sílica ativa (Microsílica 920 D, Elkem, Noruega) cuja composição química, física e DRX são apresentadas na Tabela 3.1, Figura 3.2, e Figura 3.3 (b).

- Nanossílica (Gaia nanosilice, Ulmen, Chile; Levasil<sup>®</sup> 300/30%, H.C. Starck, Alemanha), com composição química, física e DRX apresentadas na composição química e física são apresentados na Tabela 3.1 e Figura 3.2 (b).

- Cimento Portland (CP V ARI RS, Votoram, Brasil; CEM I 52.5R, Cimpor e Secil, Portugal). Os dados relativos à composição química e física são apresentados na Tabela 3.1 e Figura 3.3 (a).

- Aditivo superplastificante a base de ácido policarboxílico (Glenium 51, Basf, Brasil e Portugal) com densidade entre 1,067-1,107 g/cm<sup>3</sup> e teor de sólidos entre 28,5-31,5 em % em massa.

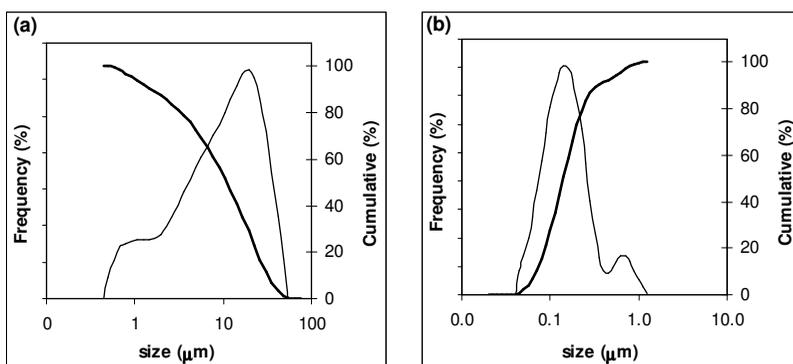
- Areia comercial (Weber, Portugal) composta por 4 frações de tamanho (1.2, 0.6, 0.3 and 0.15 mm), cada uma correspondendo a 25% em massa, foram usadas como agregados nas argamassas.



**Figura 3.2 Difração de raios X (a) sílica ativa e (b) nanossílica.**

**Tabela 3.1 Composição química e física do cimento, microsilica e nanossilica.**

	Cimento CEM I 52.5R	Microsilica 920 D	Nanossilica Levasil®
SiO <sub>2</sub> (%)	20.6	91.3	99.4
CaO (%)	62.79	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	4.84	-	0.075
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	3.15	-	-
SO <sub>3</sub> (%)	3.55	-	< 0.1
MgO (%)	1.93	-	-
K <sub>2</sub> O (%)	0.7	-	-
Na <sub>2</sub> O (%)	0.9	1.4	0.45
Loss On Ignition (%)	3.2	2.5	-
Ca (ppm)	-	-	10
Fe (ppm)	-	-	25
Zn, Pb and Cu (ppm)	-	-	< 0.1
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	3.1	2.2	1.21
Finura Blaine (m <sup>2</sup> /g)	0.46	18.41	300
Tamanho médio	12.0 μm	0.15 μm	9 nm



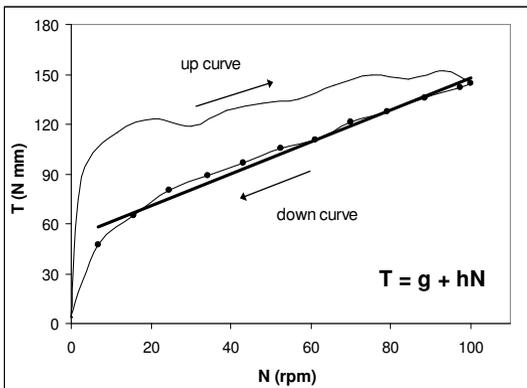
**Figura 3.3 Distribuição dos tamanhos de partículas (a) cimento e (b) sílica ativa.**

## 3.2 PROPRIEDADES AVALIADAS

A preparação das amostras em pastas e argamassas envolveu: (a) pesagem de todos os componentes, (b) mistura a seco dos componentes sólidos, (c) adição do superplastificante na água, (d) inclusão dos componentes sólidos na água, (e) mistura mecânica por 3½ min.

### 3.2.1 Reologia

O ensaio foi realizado em um reômetro (Viskomat NT, Alemanha) com torque máximo de 300 Nmm e a velocidade da rotação máxima de 250 rev/min. O tempo total do teste variou de acordo com a composição utilizada. A velocidade máxima do reômetro foi de 100 rpm, sendo a cada 15 min a velocidade foi reduzida para zero, onde permaneceu por 30 s e após a velocidade retornou (em 30 s) a velocidade máxima de 100 rpm. Em todas as medições a viscosidade plástica e tensão de escoamento foram obtidas a partir da curva de descida, pois a curva de subida mostra um comportamento mais irregular, devido à reestruturação durante o período de repouso (Figura 3.4).



**Figura 3.4 Modelo de Bingham aplicado nos reogramas da argamassa.**

O modelo de Bingham foi utilizado segundo a Equação 3.1.

$$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \gamma \quad (3.1)$$

onde

$\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa)

$\tau_0$  = tensão de escoamento (Pa)

$\mu$  = viscosidade plástica (Pa.s)

$\gamma$  = taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ).

O modelo de Bingham pode ser também representado como um torque (T) em função da velocidade de rotação (N). Nesse caso, o modelo é expresso por:

$$T = g + hN \quad (3.2)$$

onde:

g: tensão de escoamento (N mm)

h: viscosidade plástica (N mm min)

### 3.2.2 Mesa de consistência

Os procedimentos adotados para a execução do ensaio seguiram a norma EN 1015-3, que consiste na medida do espalhamento (diâmetros) de uma quantidade de argamassa (moldada em fôrma tronco-cônica) sobre a mesa de ensaio no qual é forçada a se deformar mediante a aplicação de 15 quedas padronizadas.

### 3.2.3 Tempo de pega

Para a execução do ensaio foi utilizada a norma EN 196-3 no que se refere aos procedimentos. Realizam-se medições sucessivas, através da introdução da agulha de Vicat até o momento que ocorreu o início da pega.

### 3.2.4 Calor de hidratação

Esse ensaio foi realizado em um calorímetro de semi-adiabático. Após a mistura, o material foi colocado em um porta-amostra cilíndrico (100 ml) com termopares embutidos para a leitura da temperatura. Os porta-amostras foram colocados no interior de uma caixa de com isolamento térmico. Os resultados foram registrados através de um computador, que permitiu a construção do gráfico da temperatura

liberada em relação ao tempo. O equipamento permaneceu em uma sala com temperatura de 20°C e umidade relativa de 65%.

### 3.2.5 Absorção de água e porosidade aparente

Para a determinação da absorção de água e porosidade aparente (ver Tabela 3.2) foi usado o princípio de Arquimedes proposto por Pennings & Grellner (1989).

**Tabela 3.2 Equações utilizadas para os cálculos das propriedades físicas (PENNING & GRELLNER, 1989).**

Propriedades avaliadas	Equações	Comentários
Absorção (%)	$\frac{M_{sss} - M_s}{M_s} \times 100$	M <sub>s</sub> : massa seca em estufa M <sub>i</sub> : massa imersa em água
Porosidade Aberta (%)	$\frac{M_{sss} - M_s}{M_{sss} - M_i} \times 100$	M <sub>sss</sub> : massa saturada com superfície seca

### 3.2.6 Resistência a compressão

Este ensaio seguiu a norma EN 196-1 que consiste em submeter o corpo-de-prova a um esforço de compressão até a ruptura. Os ensaios foram executados em uma máquina com célula de carga de 250 kN e taxa de aplicação de força de 3mm/min.

### 3.2.7 Difração de raios X

Para a identificação das fases formadas, as amostras foram submetidas a moagem manual com o auxílio de pistilo e almofariz. Não foi realizada nenhuma secagem prévia da amostra. Todas as amostras que passaram pela peneira de 75 µm foram usadas no ensaio. Foi usado um difratômetro (Rigaku, Geigerflex, Japão) cujas condições do ensaio foram: varredura de 0,02°/s, radiação Cuk<sub>α</sub>, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

### **3.2.8 Ar incorporado**

Para a execução do ensaio foi utilizada a norma EN 1015-7. As medições foram realizadas logo após a mistura do material.

### **3.2.9 Densidade aparente no estado fresco**

A densidade aparente no estado fresco foi calculada através de um volume conhecido (245 ml) que foi preenchido com argamassa. Após 15 golpes, as bolhas foram retiradas da superfície e o conjunto foi pesado, descontando a massa do copo.

### **3.2.10 Análises térmicas (ATD/TG)**

Para a análise térmica diferencial (ATD) e termogravimetria (TG), as amostras foram fragmentadas na forma de pó com o auxílio de pistilo e almofariz de ágata. Na seqüência, o pó foi peneirado e o material passante na peneira de 75  $\mu\text{m}$  foi destinado ao ensaio. Não foi realizada nenhuma secagem prévia da amostra. As condições adotadas para a realização deste ensaio no equipamento (Shimadzu, TGA-50, Japão), foram as seguintes: taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , cadinho aberto de alumina, gás  $\text{N}_2$ , fluxo de 40  $\text{cm}^3/\text{min}$  e massa da amostra de 50 mg.

### **3.2.11 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Após o período de cura pré-estabelecido, as amostras foram submetidas à secagem por 24 h a temperatura de 100 $^{\circ}\text{C}$ . Em seguida, as amostras foram fixadas em um porta-amostra com uma massa de cimento carbono. O conjunto foi encaminhado para a deposição de uma fina camada de ouro, permitindo a condução dos elétrons até o porta-amostra. Após a deposição, as amostras foram levadas para a análise no microscópio (Hitachi, SU-70, Japão).



## 4 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE PASTAS DE CIMENTO COM ADIÇÃO DE SÍLICA ATIVA, NANOSSÍLICA E DISPERSANTE POLICARBOXÍLICO\*

### 4.1 INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Uma das principais estratégias no desenvolvimento sustentável na indústria da construção civil é aumentar a durabilidade dos materiais. Normalmente, nos materiais a base cimento Portland isso pode ser conseguido com a substituição parcial do clínquer Portland por adições minerais. A presença de tais adições modifica as características microestruturais e as propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido. No entanto, o desempenho de um material cimentício depende da interação das adições com o cimento, sendo relevante a seleção criteriosa dos muitos materiais disponíveis e das proporções dos constituintes para sua composição.

Os materiais adicionados na forma de particulados finos apresentam forte tendência a formar aglomerações quando em contato com a água. Essas aglomerações são indesejáveis no caso do cimento Portland, uma vez que afetam o comportamento reológico no estado fresco [1] e as propriedades mecânicas e de durabilidade no estado endurecido. Desse modo, para produzir suspensões mais estáveis procura-se elevar as forças repulsivas entre partículas, favorecendo sua dispersão no meio aquoso. Aditivos químicos podem atuar através de fenômenos físico-químicos distintos e reações superficiais podem acontecer em pontos localizados das partículas de cimento que apresentam maior reatividade. Os compostos adsorvidos modificam as propriedades da superfície do cimento e suas interações com a fase líquida e com outras partículas sólidas, como agregados e adições [2].

Nos últimos anos, o uso de nanopartículas tem recebido atenção especial em muitos campos de aplicação com o propósito de fabricar materiais com novas funcionalidades. No caso dos materiais a base de cimento, as partículas de sílica de tamanho nanométrico, chamadas de nanossílica (NS), podem através das reações pozolânicas com o hidróxido de cálcio, principalmente favorecer a maior formação de silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Como resultado, uma maior densificação da matriz de cimento será obtida e, por conseguinte, uma

---

\* *Submetido* para publicação na **Revista Matéria**. 2008.

maior resistência e durabilidade de pastas, argamassas ou concretos. Vários autores [3-13] estudaram a influência da nano-SiO<sub>2</sub> em propriedades como resistência a compressão ou flexão, *flow table*, calor de hidratação, tempo de pega, além da microestrutura. Entretanto, não houve indicação do uso da reologia nos trabalhos consultados.

O controle dos parâmetros reológicos é importante na produção e qualidade dos concretos, pois no estado fresco o concreto é um material fluido e seu comportamento reológico influencia o seu processamento [14]. Nos últimos anos, os reômetros passaram a ser mais utilizados na caracterização dos materiais cimentícios com a vantagem de se realizar medições da viscosidade e tensão de escoamento simultaneamente para uma ampla faixa de taxas de deformação. O comportamento reológico de pastas, argamassa ou concreto é representado pelo modelo de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde  $\tau$  = tensão de cisalhamento (Pa),  $\tau_0$  = tensão de escoamento (Pa),  $\mu$  = viscosidade plástica (Pa·s),  $\dot{\gamma}$  = taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>).

Tal comportamento é um caso particular da equação de Herschel-Bulkley (H-B):

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

onde  $k$  = índice de consistência,  $n$  = índice de comportamento do fluido.

O comportamento reológico das pastas de cimento no estado fresco é complexo, e depende de vários fatores de natureza distinta [15], como fatores físicos (relação água/cimento, forma e tamanho de partículas de cimento), fatores químicos e mineralógicos (composição do cimento e suas modificações estruturais devido a processos de hidratação), condições de mistura (taxa, tipo de misturador), condições de medição (instrumentos, procedimentos experimentais) e presença de aditivos. Alguns trabalhos [16-20] compararam o efeito das adições minerais (escória de alto forno, cinza volante, sílica ativa) com as pastas de cimento padrão (sem adições). Foram usados reômetros com cilindros concêntricos e foram aplicados modelos distintos, tais como Bingham, Herschel-Bulkley e Casson para a determinação da tensão de escoamento e viscosidade plástica. Neste contexto, o objetivo deste artigo é apresentar os resultados de um estudo sobre o comportamento reológico, no estado fresco, de pastas de cimento com adições de SA, NS e SP a base de ácido policarboxílico.

## 4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizados cimento CP V ARI – RS [21], aditivo dispersante ou superplastificante (SP) a base de ácido policarboxílico (Glenium 51, Basf), sílica ativa (SA) Microsilica 920 D, fornecida pela Elkem do Brasil e com dimensões de partículas entre 0,04 e 1,26  $\mu\text{m}$  e nanossílica (NS) Gaia Nanosilice, fornecida por Ulmen, com partículas com dimensões de 3 a 150 nm [22].

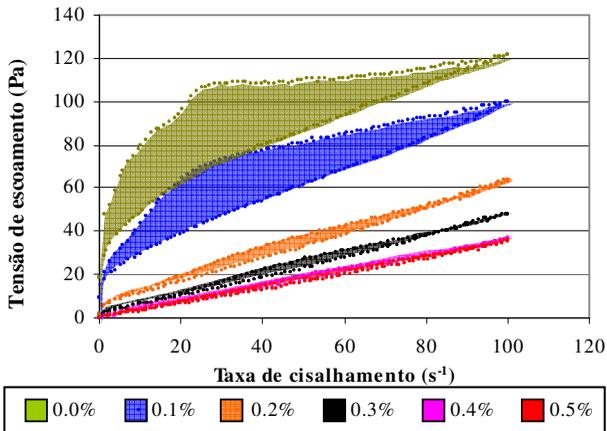
O programa experimental teve seu início com a produção de pastas de cimento sem a incorporação de SA e NS, denominadas de misturas de referência (REF). Em seguida, foram produzidas outras pastas com adições de SA, com teores em massa de 0, 2,5, 5,0 ou 10%. Além disso, 1,0% NS foi utilizada na forma de suspensão, sendo a quantidade de água incorporada com a NS descontada do teor nominal de água adicionada para o preparo da pasta. SP foi adicionado em teores de 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 e 0,5%, correspondente à massa de cimento, sendo o teor de sólidos compreendido entre 28,5 a 31,5%. A relação água/aglomerante (cimento e SA ou NS) foi de 0,4. As matérias-primas foram colocadas no local onde foram executados os ensaios de reologia com um dia de antecedência a temperatura constante de 25°C. A homogeneização foi feita em um misturador mecânico, aplicando velocidade de 140 rpm durante todo o processo. O volume total misturado foi de aproximadamente 400 ml, sendo utilizados 70 ml para o ensaio de reologia.

O ensaio de reologia teve seu início 2 minutos após a produção das amostras e um viscosímetro rotacional de cilindros concêntricos Thermo Haake DC 10, modelo VT 500 foi utilizado. As medidas foram feitas nas temperaturas de  $25,0 \pm 0,5$  °C, controlada através de um banho termostático acoplado ao equipamento. As análises reológicas foram obtidas com variação da taxa de deformação de 0 a 100  $\text{s}^{-1}$  (curva ascendente) e de 100 a 0  $\text{s}^{-1}$  (curva descendente), com um tempo de 3 minutos para cada curva. O aparelho forneceu diretamente os dados de tensão de cisalhamento, taxa de deformação e viscosidade.

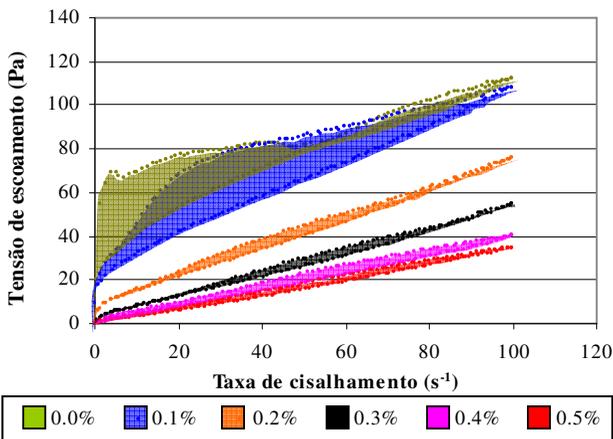
## 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento reológico das pastas de cimento com adição de SA, NS e SP são apresentados nas Figuras 1 a 5. O comportamento tixotrópico representado pela área de histerese é modificado

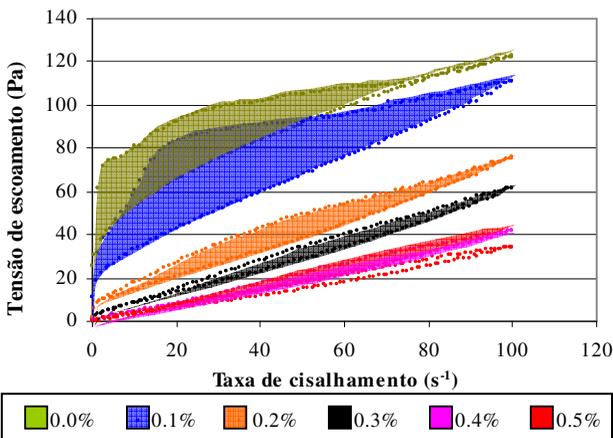
significativamente com a variação de SP e SA. Essa área representa a energia necessária a ser aplicada para a quebra das estruturas formadas [14,23]. Quando SA é mantido constante e aumenta-se gradativamente o teor de SP na mistura, observa-se uma redução da área de histerese. Esse fato pode ser atribuído ao efeito repulsivo das partículas de cimento e SA, favorecendo a dispersão das partículas na mistura. Conseqüentemente, há uma redução na formação de aglomerados e a quantidade de energia a ser aplicada para destruir os aglomerados remanentes é menor. Entretanto, quando o teor de SP é mantido constante e aumenta-se o teor de SA na mistura, um efeito contrário é observado, isto é, o aumento da histerese. Nesse caso, ocorre uma formação mais intensa de aglomerados na mistura devido à presença crescente de partículas finas de SA na mistura. Conseqüentemente, maior energia será necessária para romper essas estruturas formadas.



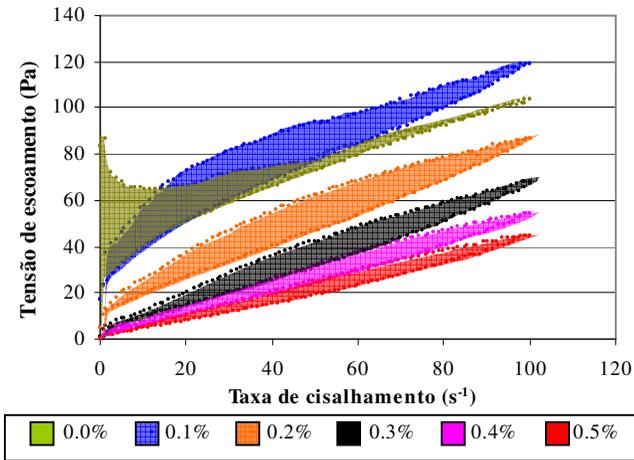
**Figura 1:** Comportamento reológico das pastas com 0% SA e 0 a 0,5% SP.



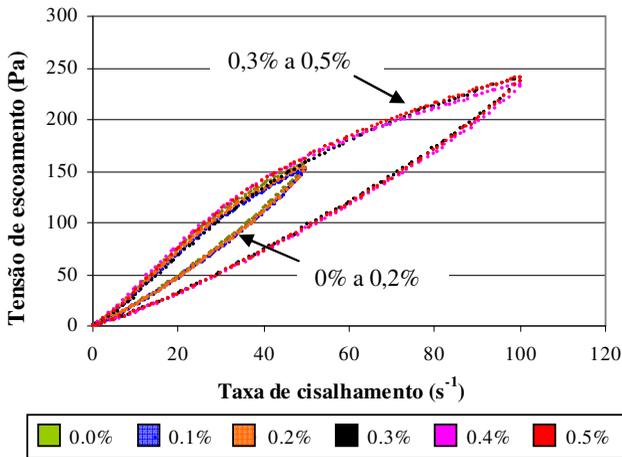
**Figura 2:** Comportamento reológico das pastas com 2,5% SA e 0 a 0,5% SP.



**Figura 3:** Comportamento reológico das pastas com 5,0% SA e 0 a 0,5% SP.



**Figura 4:** Comportamento reológico das pastas com 10,0% SA e 0 a 0,5% SP.

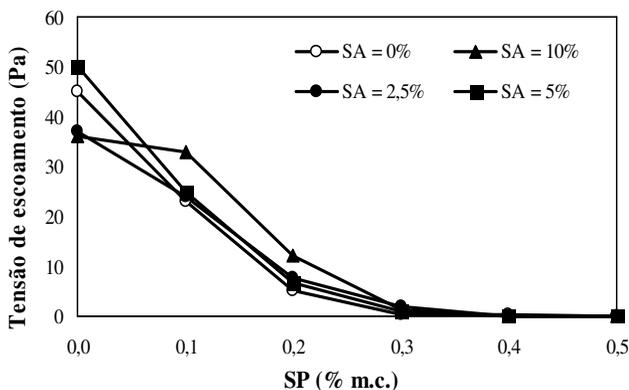


**Figura 5:** Comportamento reológico das pastas com 1,0% NS e 0 a 0,5% SP.

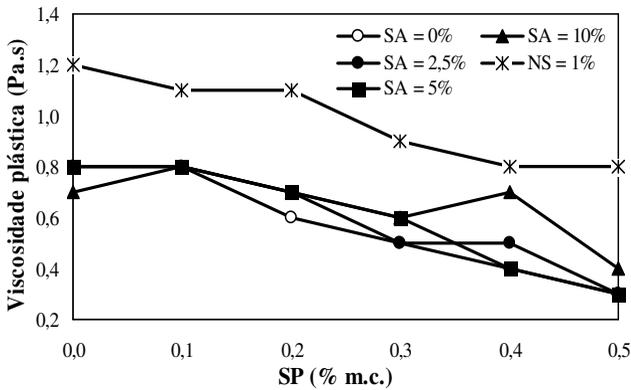
Para as amostras com NS, não foi possível identificar diferenças significativas nas áreas de histerese para SP = 0 a 0,2% ou SP = 0,3 a 0,5%. Esse efeito pode ser atribuído ao baixo teor de NS adicionado ou à dificuldade de dispersão da NS na mistura. O tamanho ultrafino da NS, associado à grande área de superfície implicam em grande

reatividade superficial [24], a qual é responsável pela intensa interação química de interface [25] quando comparado às outras adições minerais. Na Figura 5, as áreas de histerese para  $SP = 0$  a  $0,2\%$  são apresentadas em menor escala em função da limitação do torque do equipamento que não permitiu a execução de taxas acima de  $50 \text{ s}^{-1}$ .

As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, os valores da tensão de escoamento e viscosidade plástica obtidos a partir das Figuras 1 a 5 com aplicação dos modelos de Bingham e H-B. Em geral, a adição de SA, NS e SP influenciou os resultados da tensão de escoamento e viscosidade plástica. Para Banfill [26,27] o aumento gradual desses parâmetros reológicos pode estar associado à formação de estruturas tridimensionais, à redução da água no sistema devido à formação dos produtos hidratados e, também, à presença de partículas ultrafinas. Os resultados obtidos apresentam alguma similaridade com trabalhos da literatura [16-20] que investigaram pastas de cimento e pastas com adições de sílica ativa, escória de alto forno e cinza volante. Para Banfill [20], os valores típicos da tensão de escoamento e viscosidade plástica para pastas de cimento estão na ordem de 10-100 Pa e 0,01-1 Pa-s, respectivamente.



**Figura 6:** Variação da tensão de escoamento com SA em função do teor de SP segundo o modelo de Bingham.



**Figura 7:** Variação da viscosidade plástica em função do teor de SP.

De acordo com os resultados, foram aplicados diferentes modelos (Bingham ou H-B) para descrever o comportamento reológico das misturas. Essa escolha foi definida em função dos resultados da tensão de escoamento. O modelo de Bingham foi preferencialmente aplicado até o momento em que a tensão de escoamento resultou em valores negativos, o que em termos práticos não existe. A partir daí, o modelo de H-B foi usado para os ajustes das curvas, que além de evitar o valor negativo para a tensão de escoamento, apresenta maiores valores para o  $R^2$  quando comparado ao modelo de Bingham.

As tensões de escoamento para as misturas com NS e (SA = 0% e SP = 0,5%) e (SA = 2,5 a 10% e SP = 0,4 a 0,5%), segundo o modelo de Bingham, apresentaram valores negativos. Para essas composições foi aplicado o modelo H-B. As amostras NS (Figura 5) com SP (0 a 0,2%), alcançaram uma tensão máxima de escoamento de aproximadamente 50% superior ao valor máximo alcançado por SA (Figura 2). Para as misturas com NS (Figura 5) com SP (0,3 a 0,5%), a tensão máxima de escoamento foi praticamente o dobro do máximo valor alcançado por SA (Figura 3). Portanto, no caso de NS, o elevado valor alcançado pela tensão de escoamento implicou em uma elevada inclinação das curvas descendentes, o que dificultou o ajuste por Bingham, já que os valores de tensão de escoamento, obtidos por regressão linear, resultaram negativos. Para as misturas (REF e SA) e com teores mais elevados de SP, observou-se também uma dificuldade no ajuste por Bingham. Neste caso, a baixa tensão de escoamento alcançada durante todo o ensaio, devido à ação de dispersão de SP, resultou em valores iniciais da tensão de escoamento muito próximos a

zero e quando o ajustamento linear por Bingham foi executado, o valor da tensão de escoamento inicial resultou em um valor negativo. Portanto, para tensões máximas de escoamento muito elevadas ou muito reduzidas, o modelo de Bingham não se mostra o mais apropriado. O efeito da adição de SA sobre a elevação da tensão de escoamento pode ser visualizada mais claramente (Figura 6) para as amostras com SA = 10% e SP entre 0,1 e 0,3%, uma vez que SA são partículas cuja área superficial a ser molhada é maior que o cimento Portland substituído. Para misturas com 0% SP e acima de 0,3% SP essa tendência não pode ser observada. Para SP = 0%, o efeito de aglomeração ou dispersão das partículas pode ter influenciado nos resultados, enquanto que SP acima de 0,3% as misturas apresentavam uma fluidez mais elevada, o que dificultou a visualização da influência de SA na mistura. Nesse caso, o efeito do SP deve ter sobreposto ao efeito da adição da SA. A manutenção das mesmas condições de misturas para adições com características física e química distintas (NS e SA) dificulta em muitas vezes a análise dos parâmetros reológicos. No presente caso, por exemplo, foi necessário o uso de elevada quantidade de água na mistura com NS para que houvesse a possibilidade de ensaiar as amostras. Porém, essa quantidade de água implicou em uma redução significativa dos parâmetros reológicos para as misturas com SF e conseqüentemente não foi possível uma visualização mais clara da diferença entre os valores da tensão de escoamento para os teores mais elevados de SP.

Para a viscosidade plástica (Figura 7), os sucessivos aumentos de SP na mistura causaram a diminuição gradativa dos seus valores, exceto para SA = 10% e SP = 0,4%. Quando os aditivos a base de ácido policarboxílico são adsorvidos pelas partículas, estes provocaram a defloculação e dispersão do sistema através do efeito eletroestérico, o que favorece a liberação da água antes aprisionada e confere maior fluidez à mistura [15,28]. Os resultados mostraram que a adição de SP atuou mais intensamente sobre a tensão de escoamento do que sobre a viscosidade plástica. Para Repette [29], a ação dos aditivos policarboxílicos, devido à maior massa molecular e tamanho das cadeias poliméricas, é mais intensa sobre a tensão de escoamento do que sobre a viscosidade plástica. A redução menos expressiva da viscosidade contribui para a estabilidade da mistura, diminuindo a ocorrência de segregação. No caso de SA, o efeito da sua adição não é tão significativo quanto aquele que ocorre para SP. Entretanto, o efeito da NS na mistura elevou a viscosidade plástica em relação a REF e SA, confirmando o efeito da maior reatividade da NS. Além disso, o aumento na viscosidade plástica pode ser atribuído ao fato do

dispersante não ter conseguido dispersar as partículas floculadas e, conseqüentemente, não ter ocorrido a liberação de água livre para atuar como lubrificante da movimentação de partículas.

Os resultados obtidos neste trabalho indicaram um comportamento similar ao que os autores encontraram em estudos realizados com argamassas [30,31]. Em todos os casos, o efeito da elevada área superficial associada a grande reatividade da SA e NS implicaram na elevação significativa da tensão de escoamento inicial quando comparada a viscosidade plástica. Além disso, causaram um aumento considerável dos parâmetros reológicos em relação as misturas sem adição (SA ou NS). Conseqüentemente, foram responsáveis pela definição da quantidade de água adicionada e limitações quanto ao ensaio de reologia.

#### 4.4 CONCLUSÕES DO CAPÍTULO

Teores mais elevados de SP favoreceram a redução da área de histerese, sugerindo uma redução na formação de aglomerados, enquanto o aumento gradual de SA, mantido SP constante, mostrou um comportamento inverso, ou seja, um aumento na formação de aglomerados. Para NS, essa diferença não foi possível de ser observada.

O aumento do teor de SP na pasta de cimento, mantidos SA ou NS constantes, causa a diminuição da viscosidade plástica e da tensão de escoamento, sendo essa última a que mais sofre influência da adição de SP. O efeito da adição de SA sobre a tensão de escoamento é mais visível para SP = 0,1% e abaixo de 0,3%, enquanto que para a viscosidade, o efeito não é muito visível. Para 1% NS é possível observar um efeito significativo da viscosidade plástica em relação a REF e SA. Para as amostras com SP de 0 a 0,2%, NS apresentou uma tensão máxima de escoamento 50% superior a SA. Para as misturas com SP de 0,3 a 0,5%, a tensão máxima de escoamento de NS foi praticamente o dobro de SA.

Quando o modelo de Bingham foi utilizado na modelagem do comportamento das argamassas REF e SA, das argamassas com teores elevados de SP e de todas as formulações com NS, a tensão de escoamento apresentam resultados negativos. Para as argamassas REF e SA, o baixo valor da tensão de escoamento obtido durante o ensaio foi o responsável por esse resultado, enquanto que nas argamassas com elevado teor de SP o motivo foi a elevada tensão de escoamento alcançada. Portanto, o modelo de Bingham não se mostrou adequado

nos casos onde a tensão de escoamento foi muito baixa ou muito elevada; quando o modelo de Herschel-Bulkley passa a ser a representação mais apropriada do comportamento reológico dessas misturas.

As amostras com 1% NS e baixos teores de SP apresentaram maiores dificuldades de caracterização devido à limitação do torque máximo aplicado pelo reômetro.

#### 4.5 REFERÊNCIAS

- [1] PARK, C.K., NOHB, M.H., PARKB, T.H., “Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 5, pp. 842-849, 2005.
- [2] JOLICOEUR, C., SIMARD, M-A., “Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physical-chemical concepts”, *Cement and Concrete Composites*, v. 20, n. 2-3, pp. 87-101, 1998.
- [3] COLLEPARDI, M., OLAGOT, O., SKARP, J.J., TROLI, R., “Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes”, In: *Proceedings of the International Conference in Concrete Constructions*, Dundee, Scotland, UK, pp 473-483, 2002.
- [4] BJÖRNSTRÖM, J., MARTINELLI, A., MATIC, A., BÖRJESSON, L., PANAS, I. “Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement”, *Chemical Physics Letters*, v. 392, n. 1-3, pp. 242-248, 2004.
- [5] LI, G., “Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 6, pp. 1043-1049, 2004.
- [6] LI, H., GANG, H., J., X, YUAN, J., OU, J., “Microstructure of cement mortar with nano-particles”, *Composites Part B: Engineering*, v. 35, n. 2, pp. 185-189, 2004.
- [7] COLLEPARDI, M. “Admixtures-enhancing concrete performance”. In: *Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Congress of Global Construction*, Dundee, UK, pp 55-66, 2005.
- [8] TAO, J. “Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 10, pp. 1943-1947, 2005.
- [9] LI, H., ZHANG, M., OU, J., “Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement”, *Wear*, v. 260, n. 11-12, pp. 1262-1266, 2006.

- [10] SHIH, J.Y., CHANG, T.P., HSIAO, T.C. “Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite”, *Materials Science and Engineering: A*, v. 424, n. 1-2, pp. 266-274, 2006.
- [11] JO, B.W., KIM, C.H., TAE, G., PARK, J.B., “Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles”, *Cement and Concrete Composites*, v. 21, n. 6, pp. 1351-1355, 2007.
- [12] QING, Y., ZENAN, Z., DEYU, K., RONGSHEN, C., “Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume”, *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 3, pp. 539-545, 2007.
- [13] LIN, K.L., CHANG, W.C., LIN, D.F., LUO, H.L., TSAI, M.C. “Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar”, *Journal of Environmental Management*, v. 88, n. 4, pp. 708-714, 2008.
- [14] RAMACHANDRAN, V.S., BEAUDOIN, J.J., *Handbook of analytical techniques in concrete science and technology*, New York, Noyes / William Andrew, 2001.
- [15] PAPO, A., PIANI, L., “Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes”, *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 11, pp. 2097-2101, 2004.
- [16] PARK, C.K., NOHB, M.H., PARKB, T.H., “Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures”, *Cement and Concrete Research*, v. 35, n. 5, pp. 842– 849, 2005.
- [17] NEHDI, M., RAHMAN, M.A. “Estimating rheological properties of cement pastes using various rheological models for different test geometry, gap and surface friction” *Cement and Concrete Research*, v. 34, n. 11, pp. 1993–2007, 2004.
- [18] ROSQUO, F., ALEXIS A., KHELIDJ A., PHELIPOT A. “Experimental study of cement grout: Rheological behavior and sedimentation”. *Cement and Concrete Research*, v. 33, n. 5, pp. 713–722, 2003.
- [19] SHIA, Y., MATSUIB, I., FENG, N. “Effect of compound mineral powders on workability and rheological property of HPC. *Cement and Concrete Research*, v. 32, n. 1, pp. 71–78, 2002.
- [20] BANFILL, P.F.G. “Feasibility of a coaxial cylinders viscometer for mortar”. *Cement and Concrete Research*, v. 17, n. 2, pp. 329–339, 1987.
- [21] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, *NBR 5733: Cimento Portland de alta resistência inicial*, Rio de Janeiro, ABNT, 1991.

- [22] SOBOLEV, K., FERRADA-GUTIÉRREZ, M., “How nanotechnology can change the concrete world: Part 2”, *American Ceramic Society Bulletin*, v. 84, n. 11, pp. 16-19, 2005,
- [23] ROUSSEL, N., “A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications”, *Cement and Concrete Research*, v. 36, n. 10, pp. 1797-1806, 2006.
- [24] BERGNA, H.E., ROBERTS W.O., *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications*, New York / Taylor & Francis Group, 2006.
- [25] ILER, R.K., *The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry*, New York / John Wiley, 1979.
- [26] BANFILL, P.F.G., “Influence of fine materials in sand on the rheology of fresh mortar”, In: *Proceedings of the British Mansory Society*, pp. 119-124, 1988.
- [27] BANFILL, P.F.G., “The rheology of fresh cement and concrete - a review”, In: *Proceedings of the 11th International Cement Chemistry Congress*, pp. 50-62, 2003.
- [28] RAMACHANDRAM, V.S., *Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science and Technology*, New Jersey, Noyes, 1984.
- [29] REPETTE, W.L., “Concretos de última geração: presente e futuro”, In: ISAIA, G.C. (ed.). *Concreto: Ensino, Pesquisa e Realizações*, v. 2, cap. 49, pp. 1509-1550, São Paulo, IBRACON, 2005.
- [30] SENFF, L., LABRINCHA, J.A., FERREIRA, V.M., HOTZA, D., REPETTE, W.L., “Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars”, *Construction and Building Materials*, In press.
- [31] SENFF L., BARBETTA, P. A., REPETTE, W.L., HOTZA, D., PAIVA, H., FERREIRA, V.M., LABRINCHA, J.A., “Mortar composition defined according to rheometer and flow table tests using factorial designed experiments”, *Construction & Building Materials*, Submitted.



## 5 MORTAR COMPOSITION DEFINED ACCORDING TO RHEOMETER AND FLOW TABLE TESTS USING FACTORIAL DESIGNED EXPERIMENTS\*

### 5.1 INTRODUCTION

There are several advantages in using mineral additions to cement based materials, from economical to environmental aspects, including durability. Silica fume (SF) is made of very small *quasi*-spherical particle composed of SiO<sub>2</sub> with specific surface area reaching 15-30 m<sup>2</sup>/g [1]. Due to its large specific surface area, when SF is used in concrete mixtures, higher water-to-binder (W/B) or superplasticizer (SP) amount is necessary in order to give concrete its desirable rheological properties in the fresh state. When Portland cement and mineral additions are mixed in a suspension, there is a high tendency for agglomeration, due to the attraction between the fine solid particles [2,3]. Specific additives named superplasticizers (SP) modify the surface properties of cement particles and their interactions with the liquid phase and other solid particles [4-6]. As a result, the SP influences the rheology in fresh state [7,8].

The flow table test or consistency test is widely used to evaluate the fresh properties of mortars. It is simple to perform, employs easy-handling equipment, and allows a guided evaluation of the influence of fine materials addition. In the same way, rheometers have been used [9,10] in the rheological characterization of cement based materials with additional advantage of measuring simultaneously the apparent viscosity and yield stress for a wide range of deformation rates [5,11]. The rheological behavior of the cement paste in fresh state depends on a number of different factors, such as: water/cement ratio, Portland cement type and fineness, mixing rate and the type of mixer, type and dosages of mineral additions and chemical admixtures [9]. The rheological behaviour of a cement mortar is often described by the Bingham model:

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \gamma \quad (1)$$

where  $\tau$  (Pa) is the shear stress,  $\tau_0$  (Pa) is the yield stress,  $\mu_p$  (Pa.s) is the plastic viscosity and  $\gamma$  (s<sup>-1</sup>) is the shear rate. For rheometers that measure

---

\* Submitted for publication in **Construction and Building Materials**. 2009.

torque as a function of rotation speed, the Bingham equation can be described as [5,11]:

$$T = g + hN \quad (2)$$

where  $T$  is the torque (N mm),  $g$  is related to the yield stress (N mm) and  $h$  to the plastic viscosity (N mm min).

The simultaneous characterization of mixtures by the two techniques (rheometer and flow table) may bring additional advantages, at least in the sense that it will be possible to define the interval of formulations that show a measurable behavior in both tests, which will allow correlate them. This characterization may be helped by the use of experimental design method [12,13], to identify the main effects of the components and their interactions (SP, SF and W/B). This method allows reducing the number of trials to identify the effects of variables and their interactions [12].

The main purpose of this paper is to implement a factorial experimental design to help formulate mortars, defined accordingly to results obtained on flow table and rheological tests. Samples with SF (0 to 10 wt%), SP (1.0 to 1.2 wt%) and W/B ratio (0.30 to 0.35) were produced and the effects of these parameters on the properties of the mortars are also discussed.

## 5.2 EXPERIMENTAL

### 5.2.1 Materials

Portland cement used was a type I cement (CEM I 52.5R), according to EN 197-1 [14] with specific area 0.46 m<sup>2</sup>/g (Blaine fineness) and chemical composition (Table 1) was obtained by X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). The sand, used as aggregate, was composed by four particles size fractions (1.2, 0.6, 0.3 and 0.15 mm), each one corresponding to 25 wt%. The SF used (Microsilica 920 D, Elkem) presented a specific surface area of 18.41 m<sup>2</sup>/g (BET) and an average particle size of 0.15 microns, as it was obtained with laser diffraction test. The SP was polycarboxylic acid based, with density between 1.067-1.107g/cm<sup>3</sup> and solids content between 28.5-31.5% (Glenium 51, Basf).

**Table 1 Chemical composition of Portland cement CEM I – 52.5R, as determined by XRF.**

<b>Component</b>	<b>wt (%)</b>
SiO <sub>2</sub>	20.6
CaO	62.79
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15
SO <sub>3</sub>	3.55
MgO	1.93
K <sub>2</sub> O	0.7
Na <sub>2</sub> O	0.9
Loss of Ignition	3.2

### 5.2.2 Mortar mixing and testing procedures

All mortar mixtures were prepared with a binder-to-aggregate weight ratio (B/A) of 1:2. Mortars without SF (identified as REF for reference) and with SF are shown in Table 2, with variable amounts of SP and W/B. The preparation of mortars involved: (a) weighing the components, (b) dry mixing solid components inside a plastic bag for 1 min, (c) adding superplasticizer into water, (d) pouring the solid components into water, (e) mixing the components mechanically for 3.5 minutes.

Rheological behaviour of fresh mortars was measured in a rheometer (Viskomat PC) appropriate for testing cement paste and mortars (Fig. 1a). The total duration of test was 1 hour and a specific speed profile was set in which the maximum speed of 100 rpm was used. At every 15 min the speed was brought to zero, kept by 30 s and then increased back to 100 rpm. Under this condition, flow curves were defined according to the Bingham model (Eq. 1), as well as the determination of the rheological parameters, such as, plastic viscosity (h) and yield stress (g) (Eq. 2). In all measures g and h were obtained using the downcurve, since that the curve shows a regular behavior. The upper curve more irregular behavior is affected by the preceding resting period where some restructuring exists.

**Table 2 Studied mortar compositions (W/B = water binder ratio)**

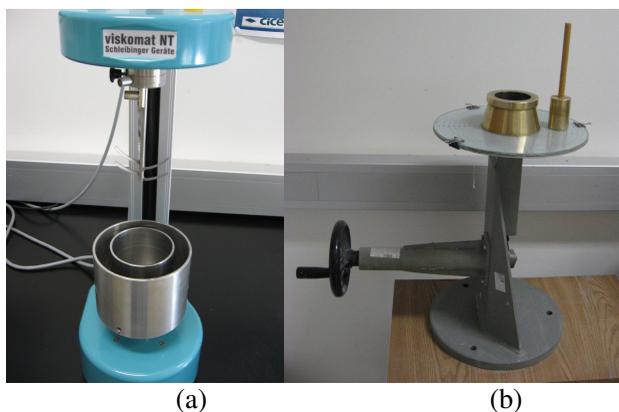
Mixture	W/B	Mixtures Components				
		Water (ml)	Cement (g)	Sand (g)	SF (g)	SP (g)
REF <sub>1</sub>	0.300	174	580	1160	-	5.80
REF <sub>2</sub>	0.300	174	580	1160	-	6.96
REF <sub>3</sub>	0.350	203	580	1160	-	5.80
REF <sub>4</sub>	0.350	203	580	1160	-	6.96
SF <sub>1</sub>	0.300	174	522	1160	58	5.80
SF <sub>2</sub>	0.300	174	522	1160	58	6.96
SF <sub>3</sub>	0.350	203	522	1160	58	5.80
SF <sub>4</sub>	0.350	203	522	1160	58	6.96
CP	0.325	188.5	551	1160	29	6.38

(<sup>1,2,3,4</sup>) Indicate the composition

The flow table test (Fig. 1b) were done after mixing, corresponding to the initial testing time for rheological measurements, following EN 1015-3 [15]. The setting time was determined with Vicat's needle, according to EN 196-3 [16]. Specimens with 40x40x160 mm were produced EN 196-1 [17]. Regarding curing, moulds were put into plastic bags for 24 h. After demoulding, the specimens were immersed in water for 28 days and the compressive strength was determined by EN 1015-11 [18]. Water absorption and apparent porosity were also determined by the immersive techniques [19].

### 5.2.3 Experimental design methodology

To study the influence of SF, SP, W/B and their interactions, a factorial design 2<sup>3</sup> with central point (CP) was used initially, as shown in Table 3.



**Figure 1 (a) Rheometer and (b) Spread on flow table**

**Table 3 Level of factors of the design experiments**

Factor	Low level (-1)	High level (+1)	Central point (CP)
SP	1.0	1.2	1.1
SF	0	10	5
W/B	0.300	0.350	0.325

The factorial  $2^k$  is one of the used designs to research the effects of different factors in a particular response, where k stands for the factors (SF, SP or W/B) and the base 2 represents the level of treatments for each factor. For SF, the higher level of 10% was used to evaluate the effect on the properties compared with REF (0% SF). The lower value of the SP was used according to the limitation of rheometer, because this equipment requires appropriate workability levels. The maximum level of SP and W/B was based on the results obtained by spread values on flow table. Lower level of the W/B was established with the aim of producing a material with a higher strength.

To evaluate the variance of experimental error in fresh state properties (spread and setting time) 4 samples replications were produced in the central point, while 1 replication was made on the other compositions. To obtain more reproducibility of the responses to the hardened state characteristics (compressive strength, water absorption and apparent porosity) 4, 2 and 2 replications in crossing to the levels of factors were produced, respectively. In the case of compressive strength, a surface of response and a regression model were also found in order to

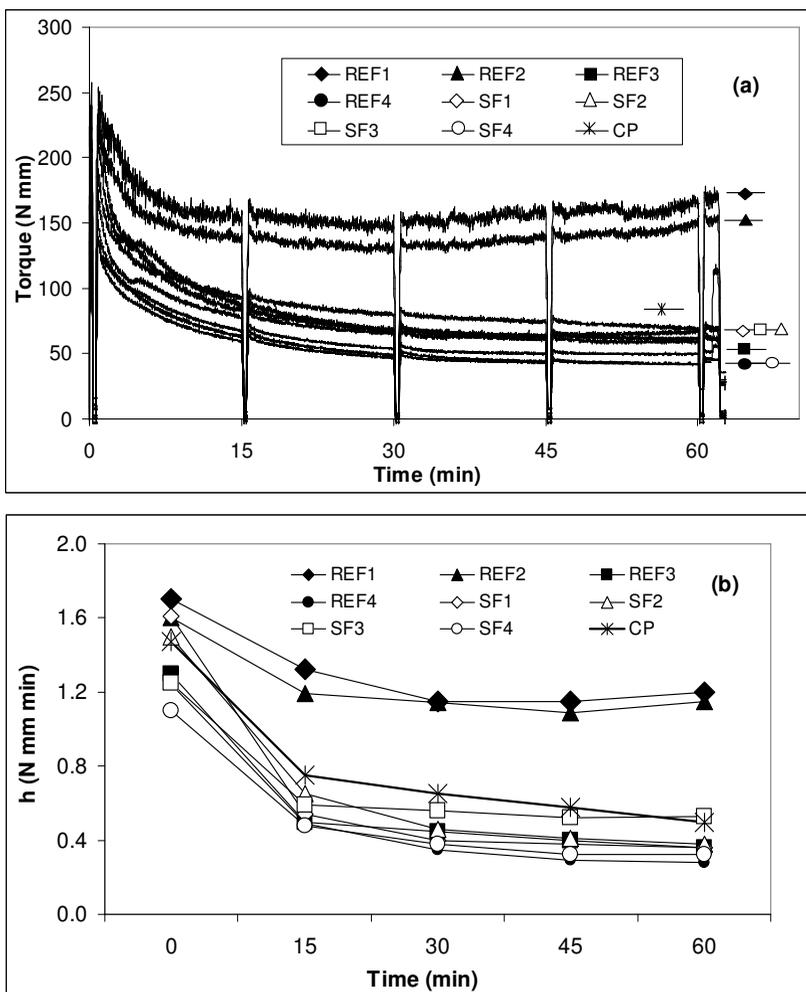
evaluate the performance of mortar at 28 days. In this case, through the experiments initial design (Table 3), it has been observed the existence of a significant curvature. Therefore, there was a need to extend the experiments design to obtain all the 2<sup>nd</sup> order parameters of the model. In this case, moreover, SP was kept constant with the value 1.0%, since the SP content had no significant effect when the results of the initial design experiments were analyzed. The factorial design used to find the area of response and the regression model was 3<sup>2</sup> with the levels of treatment of SF (0, 5 and 10%) and W/B (0.30, 0.325 and 0.35).

## 5.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 5.3.1 Rheometry and Flow Table Measurements

The definition of the compositions of a mortar from flow table and rheometer tests is quite difficult, since in some cases the mortar flows well in only one of the equipments and not in both. For the rheological tests, some mixtures with low W/B ratio don't present enough plasticity or lose it quickly in the first moments. The reduction of mortars plasticity is denoted by an increase of torque, while in the flow table there is a reduction of spread diameter. In general, available rheometers show operating limitations, namely maximum torque (300 N mm in this case). In addition, for higher torques the measured flow curves are not steady, so that the fitting to the Bingham relation is less accurate. In both equipments, the reduction of plasticity may be attributed to the increasing friction between the grains.

The rheological behavior of mortars is shown in Fig. 2. The torque variation with time (Fig. 2a) shows that by increasing the W/B ratio, SF and SP contents, a reduction of torque values in all the mixtures is induced. Mortars with SF reach the lowest levels than REF for similar time intervals. The particle shape seems to play an important role here, since the cubic particles occupy more volume when they are rotating than during rest, while spherical particles take up almost the same volume when are rotating or when are resting [20]. Fig. 2b shows that the plastic viscosity for REF is always higher than for SF mixtures. Again the dimension and shapes of the aggregate grains may be considered to explain the differences, since SF is made of round particles (Fig. 3) which have an effective lubricating action through a reduction of the aggregate interlocking [21].



**Fig. 2 Rheological properties of fresh mortar mixtures: (a) torque (b) plastic viscosity (c) yield stress**

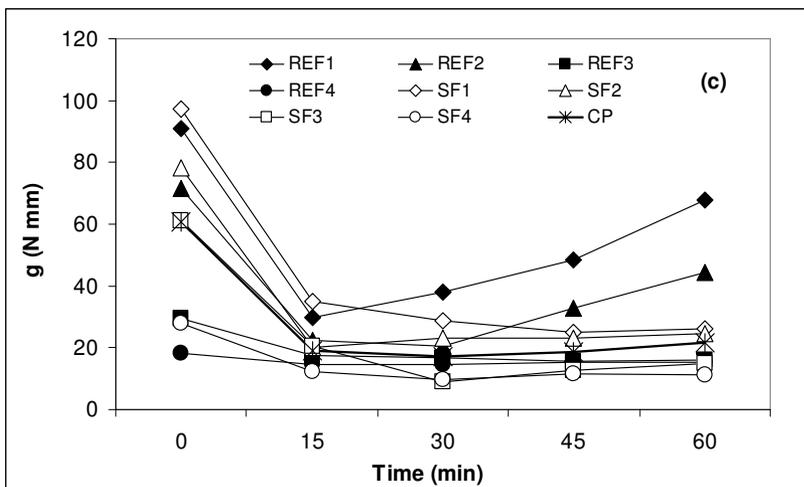


Fig. 2 (Cont.)

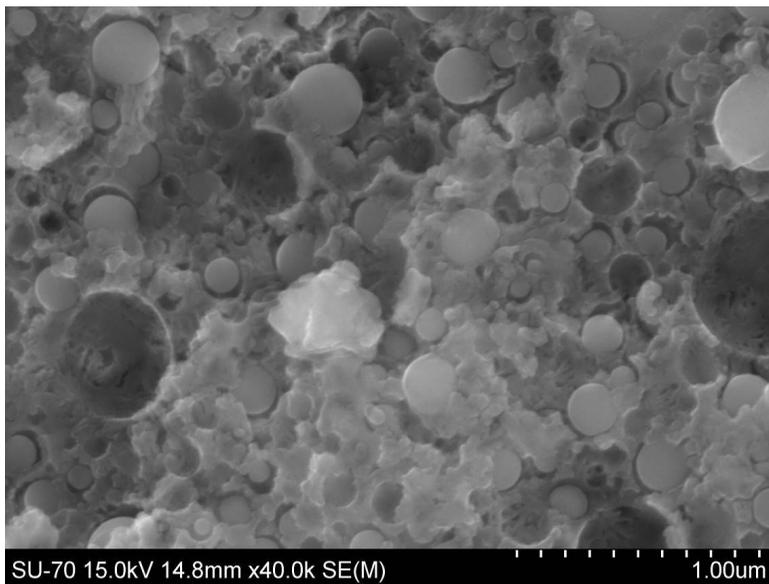


Fig. 3 SEM image showing the typical rounded shape of SF particles

Fig. 2c shows that the initial yield stress of SF is higher than REF. SF reduces the free water available in the mixture, because its surface specific area is higher than the Portland cement substitute. In addition, intense agglomeration of particles may occur. However, REF shows higher yield stress values (more visible for W/B = 0.30) than SF during and at the end of the test. This behavior may result from a faster hardening of the samples, because the higher internal attrition between irregular-shaped aggregates may contribute indirectly (heating by attrition) for the evolution of the cement hydration, reflecting on yield stress values.

Table 4 shows the effect estimates of SF, SP and W/B on the plastic viscosity and yield stress measured in the first period of the rheological test. All variables are significant (indicated by \*) and the negative or positive sign indicates that the rheological parameters decrease or increase, respectively when SF, SP or W/B are added into the mixture. SF decreases (minus sign) the plastic viscosity, while yield stress increases (plus sign). These results confirm the discussion given above. For SP, the results show that plastic viscosity and yield stress decrease the values, when SP was added. In this case, the repulsive effect, dispersion of particles and low buildup of structure formation may be responsible for these results. In relation to W/B ratio, the friction reduction of surface particle may be considered. For the interaction between SF and W/B indicated in the yield stress, it is suggested that SF and W/B cannot be studied independently, since values are mutually affected. This interaction is a consequence of the higher dispersion of SF particles in the mixtures when W/B increased.

**Table 4 Effect Estimates of the fresh state of mortar**

	Plastic viscosity	Yield stress	Spread on table	Setting time
SF	-0.10*	13.5*	-18.3*	-20.0*
SP	-0.11*	-20.6*	22.3*	45.0*
W/B	-0.38*	-50.2*	95.3*	65.0*
SF*SP	-0.03	-5.39	5.25	0.01
SF*W/B	0.01	7.15*	-6.75	0.01
SP*W/B	0.01	-1.48	-5.25	15.0*

(\*) Significant effect for a significance level of 95%

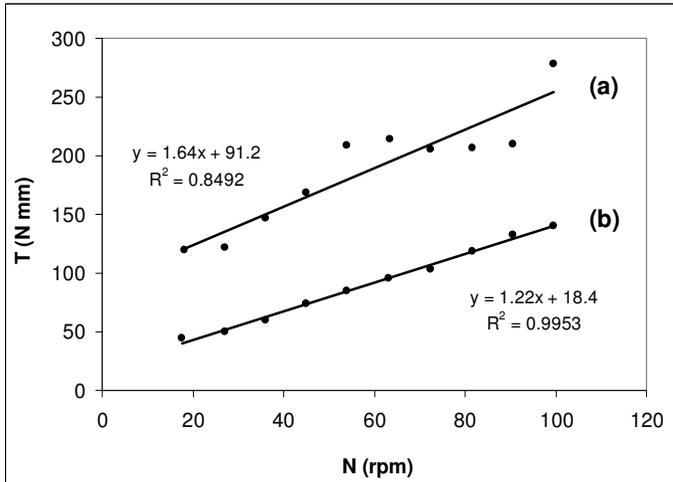
The spread values on flow table test (Table 5) are significantly affected by SF, SP and W/B (Table 4). SF reduces the spread, due to an enhanced cohesivity, while SP and W/B increase the spread, due to the dispersion of particles and reduction of particles friction, respectively. W/B is again the most relevant variable.

**Table 5 Spread, setting time initial, water absorption and apparent porosity of mortar with variables amounts of SF, SP and W/B**

Fresh state			Hardened state			
SF (%)	SP (%)	W/B	Spread on table (mm)	Setting time (min)	Water absorption (%)	Aparent porosity (%)
0	1.0	0.300	163	230	4.85	10.8
0	1.0	0.350	269	280	6.61	14.6
0	1.2	0.300	184	260	4.57	10.2
0	1.2	0.350	282	340	6.67	14.5
10	1.0	0.300	145	210	2.57	5.78
10	1.0	0.350	240	260	4.95	11.0
10	1.2	0.300	179	240	2.61	5.90
10	1.2	0.350	261	320	4.96	11.0
5	1.1	0.325	200	270	3.71	8.46
5	1.1	0.325	206	260	3.77	8.46
5	1.1	0.325	201	260	-	-
5	1.1	0.325	199	260	-	-

When flow table and rheology test are related, the effect estimates (Table 4) show that SF decreases the spread on table, increases the yield stress and decreases the plastic viscosity, suggesting that the spread value on flow table test is more related to yield stress. For SP and W/B the yield stress and plastic viscosity show similar effects. The formulation composed by 0.3 W/B, 1.0% SP and 0% SF, shows the highest initial torque (278 N mm), as shown in Fig. 4 (regression equation A). Its spread value on flow table test reaches 163 mm which is close to the maximum limit of torque in the available rheometer, while the spread values on table is still inside the measurable range. Therefore, these techniques detect distinct levels of plasticity for different formulations. In the case of formulation with 0% SF, 1.2% SP and 0.35 W/B, the maximum spread was 282 mm, while the torque was 152 N

mm. This result corresponds to suitable working conditions in the rheometer (Fig. 4, regression equation B) while the spread value on flow table test value is higher.



**Fig. 4 Regression linear by Bingham model (a) maximum torque reached by rheometer (b) torque in rheometer to composition with maximum spread on table.**

### 5.3.2 Setting time

Setting time of mortars (Tables 4 and 5) are also significantly affected by the single variables SF, SP, W/B tested and by the SP-W/B interaction. SF reduces the setting time (minus sign) due to the acceleration of hydration reactions of  $C_3A$  and  $C_3S$  in the early ages [22], while SP increases the setting time, because of the repulsive charge created between cement particles and also due to their displacement. The SP-W/B interaction indicates that SP effects in the mixtures are influenced by W/B added. Finally, W/B ratio is again the most influent variable.

### 5.3.3 Compressive Strength, Water Absorption and Apparent Porosity

The compressive strength of hardened mortars (Table 6) is affected by the SF and W/B ratio in the mixture, while the action of SP is not significant. SF effect exerts a direct influence on the mechanical strength and is the most relevant factor. The effect of W/B is also strong but has a negative impact, as usual, increasing the porosity. The regression model for the compressive strength is given by Eq. (3):

$$\hat{y} = -255 + 1.86 \cdot SF - 0.12 \cdot SF^2 + 2381 \cdot W/B - 4104 \cdot (W/B)^2 + 2.27 \cdot SF \cdot W/B \quad (3)$$

**Table 6 Effect Estimates of hardened state of mortar**

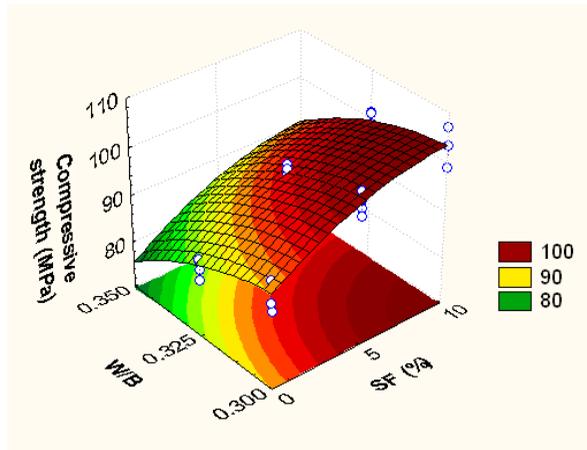
	Compressive strength	Water absorption	Aparent porosity
SF	15.0*	-1.91*	-4.09*
SP	-1.11	-0.04	-0.12
W/B	-14.8*	2.15*	4.61*
SF*SP	1.14	0.07	0.19
SF*W/B	0.67	0.22	0.54*
SP*W/B	-0.24	0.08	0.1

(\*) Significant effect for a significance level of 95%

To validate the model, residual analyses indicated that the model fit adequately the data [13]. The response surface that Eq. (3) represents is shown in Fig. 5. Therefore, the maximum compressive strength is reached for 10% SF and 0.3 W/B.

Values of water absorption and apparent porosity are affected by SF, W/B and SF-W/B (in this case only the apparent porosity), while the action of SP may be neglected (Table 6). In the presence of SF, the water absorption level and the apparent porosity of the mortar (Table 5) are both reduced (negative sign, Table 4), because the packing density is enhanced. For these compositions, the compressive strength (Fig. 5) showed an increase on the results, confirming the opposite relation between porosity and compressive strength. When SF is added, the intergranular spaces are filled (physical effect) while the reaction (pozzolanic effect) with calcium hydroxide (CH) is also expected for longer periods. According to Mehta [23] pozzolans can lead to the processes of pore-size and grain-size refinement in a hydrating cement paste, reducing both the size and the volume of voids, microcracks, and CH crystals. In this case, a substantial improvement in strength and impermeability can be reached. In addition, when water content in a

concrete mixture is lower, a reduction the porosity (matrix and the transition zone) and a strengthening effect is obtained [23].



**Fig. 5 Variation of compressive strength of hardened mortars**

The effect estimation (Table 4,6) helps to evaluate separately the effect of each factor on the response of the mortar and then to optimize their formulation. In the current study, the maximum compressive strength reached was about 103 MPa. This mortar shows a spread value on flow table test of 145 mm, while the maximum initial torque on rheometer was about 240 N mm and the setting time was 170 min. In the hardened state, the water absorption was 2.57 % while the apparent porosity was 5.78%.

#### 5.4 CHAPTER CONCLUSIONS

It was possible to optimize the formulation process of mortars containing water-to-binder below 0.35 based on information obtained from the rheometer and spread on table.

Mortar formulations with low fluidity show have its characterization hindered in the rheometer, while the measuring of fluid mortars is limited for the spread on table. Torque tends to decrease when cement particles are replaced by SF. For higher torques, adjustments with the regressive equation of the Bingham model are less accurate, since the flow behavior is less constant. However, these compositions

show spread values still compatible with proper workability to deformation.

The effects estimations showed that spread value on flow table test is more related to yield stress than to plastic viscosity. For almost all the relevant properties, W/B ratio is the most influent parameter with the exception of compressive strength, where SF was found to be more important. SP seems not to present a significant effect on the hardened properties of the mortars.

## 5.5 REFERENCES

- [1] Older II. Lea's chemistry of cement and concrete. 4<sup>th</sup> ed. London: Arnold, 1998.
- [2] Taylor HFW. Cement chemistry. New York: Academic Press, 1990.
- [3] Park CK, Noh MH, Park TH. Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures. *Cem Concr Res* 2005;35:842-849.
- [4] Neubauer CM, Yiang M., Jennings HM. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: effects of admixture. *Cem Concr Res* 1998;8:17-27.
- [5] Banfill PFG. Rheological methods for assessing the flow properties of mortar and related materials. *Const Build Mat* 1994;8:43-50.
- [6] Uchikawa H, Hanehara S, Sawaki D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. *Cem Concr Res* 1997;27:37-50.
- [7] Ramachandran VS, Beaudoin JJ. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, techniques, and applications. New York: Noyes/William Andrew, 2001.
- [8] Jolicoeur C, Simard MA. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. *Cem Concr Comp* 1998;20:87-101.
- [9] Papo A, Piani L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. *Cem Concr Res* 2004;34:2097-2101.
- [10] Ferraris CF, Obla KH, Hill R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cem Concr Res* 2001;31:245-255.
- [11] Paiva H, Silva LM, Ferreira VM, Labrincha JA. Effects of a water retaining agent on the rheological behaviour of a single-coat render mortar. *Cem Concr Res* 2006;36:1257-1262.

- [12] Myers HR, Montgomery DC. Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments. Nova York: Wiley, 1996.
- [13] Montgomery AD. Design and analysis of experiments. 4<sup>th</sup> ed. Nova York: Wiley, 1996.
- [14] EN 197-1:2004. Cement: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [15] EN 1015-3:2007. Methods of test for mortar for masonry: Determination of consistence of fresh mortar (by flow table).
- [16] EN 196-3:2005. Methods of testing cement: Determination of setting time and soundness.
- [17] EN 196-1:2005. Methods of testing cement: Determination of strength.
- [18] EN 1015-11: 1999. Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar.
- [19] Pennings ECM, Grellner W. Precise nondestructive determination of density of porous ceramics. *J Am Cer Soc* 1989;72:1268-1270.
- [20] Hedda V. Rheology and reactivity of cementitious binders with plasticizers. PhD thesis. Trondheim: University of Science and Technology, 2005.
- [21] Nehdi SM, Aïtcin PC. Rheology of high-performance concrete: Effect of ultrafine particles. *Cem Concr Res* 1998;28:687-697.
- [22] Cheng YH, Feldman RF. Hydration reactions in Portland cement–silica fume blends. *Cem Concr Res* 1985;15:585-592.
- [23] Mehta PK and Monteiro PJM. Concrete - microstructure, properties, and materials, New York: McGraw-Hill, 1993.



## 6 EFFECT OF NANO-SILICA ON RHEOLOGY AND FRESH PROPERTIES OF CEMENT PASTES AND MORTARS\*

### 6.1 INTRODUCTION

In recent years, the use of nano-particles has received particular attention in many fields of applications to fabricate materials with new functionalities. When ultra fine particles are incorporated into Portland cement paste, mortar or concrete, materials with different characteristics from conventional materials were obtained [1-3]. The performance of these cementitious based materials is strongly dependent on nano-sized solid particles, such as particles of calcium-silicate-hydrates (C-S-H), or nano-sized porosity at the interfacial transition zone between cement and aggregate particles. Typical properties affected by nano-sized particles or voids are strength, durability, shrinkage and steel-bond [4]. Nano-particles of  $\text{SiO}_2$  (nS) can fill the spaces between particles of gel of C-S-H, acting as a nano-filler. Furthermore, by the pozzolanic reaction with calcium hydroxide, the amount of C-S-H increases, resulting a higher densification of the matrix, which improves the strength and durability of the material. Previous research [2,5-10] indicates that the inclusion of nano-particles modifies fresh and hardened state properties, even when compared with conventional mineral additions. Colloidal particles of amorphous silica appear to considerably impact the process of  $\text{C}_3\text{S}$  hydration [5]. Nano-silica decreased the setting time of mortar when compared with silica fume (SF) [6] and reduced bleeding water and segregation, while improving the cohesiveness of the mixtures in the fresh state [7]. When combined with ultra-fine fly ash it assures better performance than that achieved by the use of silica fume alone [2]. Besides, the compressive strength of mortar or concrete with silica fume is improved when compared with formulations without addition [8-10].

Some authors defend that the appropriate percentage of nS has to be small (1% to 5 wt%) due to agglomeration caused by difficulties to disperse the particles during mix [8,11-13], while others indicate that the improvement of the properties can also be achieved with higher dosages, of about 10 wt%, if proper adjustments are made to the formulation in order to avoid excessive self-desiccation and micro-cracking that could hinder the strength [14].

---

\* *In Press Construction and Building Materials*. 2009.

When fine particles are added to cement, materials have a strong tendency to form settlements or agglomerates when in contact with water. These phenomena affect the rheological behaviour of the paste [15] and the ultimate hardened properties [6,12]. Thus, there is a need to increase the repulsive forces between adjacent colloidal particles, by adding proper chemical admixtures or by adding extra water to disperse the solid particles in aqueous solution.

This paper reports the effects of nano-sized amorphous silica on rheological properties, setting time, air content, and apparent density of cement-based mortars. The heat of hydration and phase's determination (XRD) of cement pastes were also estimated.

## 6.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 6.2.1 Materials

The Portland cement used was CEM I - 52.5R, as classified by the EN 197-1 standard [16]. Its chemical composition is shown in Table 1.

**Table 1 Chemical composition of Portland cement CEM I – 52.5R.**

Constituents	Content (wt%)
SiO <sub>2</sub>	20.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15
CaO	62.0
MgO	2.00
SO <sub>3</sub>	3.60

The superplasticizer (SP) admixture was a polycarboxylic acid based (Glenium 51) with density between 1.067-1.107 g/cm<sup>3</sup> and solids content between 28.5-31.5 wt%. The nS slurry (Levasil<sup>®</sup> 300/30%) contains 30 wt% solids and 1.21 g/cm<sup>3</sup> density. Nano-SiO<sub>2</sub> particles have an average size of 9 nm and specific surface area of 300 m<sup>2</sup>/g. Its chemical composition is shown in Table 2. A commercial sand, composed by four size fractions (1.2, 0.6, 0.3 and 0.15 mm), each one corresponding to 25 wt%, was used as aggregate in the mortar.

**Table 2 Chemical composition of nS.**

Constituents	Content
SiO <sub>2</sub> (wt%)	99.4
Na <sub>2</sub> O (wt%)	0.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.075
Sulphate (wt%)	< 0.1
Fe (ppm)	25
Ca (ppm)	10
Zn, Pb and Cu (ppm)	< 0.1

### 6.2.2 Paste and Mortar Mixing

Fresh mortars were prepared with binder/aggregate weight ratio (B/A) of 1:2 and water/binder (W/B) ratio of 0.35. The cement paste was prepared with the same W/B ratio. Mortars and paste were produced with 0%, 1.0%, 1.5%, 2.0% and 2.5% nS in weight, replacing cement. The amount of SP was 2.0 wt% of the binder (cement plus nS). These compositions are shown in Table 3.

**Table 3 Mortar formulations.**

nS (wt%)	W/B	Mixture components				
		Water (ml)	Cement (g)	Sand (g)	nS (g)	SP (g)
0	0.35	87.5	250.00	500	0	5.0
1.0	0.35	87.5	247.50	500	2.50	5.0
1.5	0.35	87.5	246.25	500	3.75	5.0
2.0	0.35	87.5	245.00	500	5.00	5.0
2.5	0.35	87.5	243.75	500	6.25	5.0

**Table 4 Paste formulations.**

nS (wt%)	W/B	Mixture components			
		Water (ml)	Cement (g)	nS (g)	SP (g)
0	0.35	87.5	250	0	5
2.5	0.35	87.5	243.75	6.25	5

The preparation of mortars involved: (a) weighing of the components, (b) mixing the solid components inside a plastic bag for 1 min, (c) adding nS and superplasticizer into water, (d) pouring the solid components into water, and (e) mechanical mixing for 3.5 min at 60 rpm. The amount of water incorporated with nS was taken into account by reducing the nominal content of water added to the preparation of the mortar. The paste formulation are shown in Table 4.

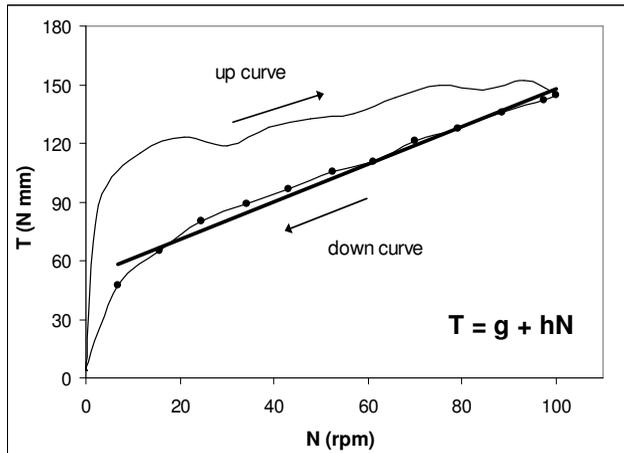
### 6.2.3 Testing Procedures

The flow table test is widely used to evaluate the workability of cement pastes, since it is easy to operate, and allows some parameters such as viscosity to be inferred. However, the use of a rheometer permits a more accurate determination and discrimination of the rheological parameters for distinct operational situations. The rheological behaviour of the mixtures was represented by the Bingham equation ( $\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \dot{\gamma}$ ) where,  $\tau$  (Pa) is the shear stress,  $\tau_0$  (Pa) is the yield stress,  $\mu_p$  (Pa·s) is the plastic viscosity and  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ) is the shear rate. Bingham model can be represented as a torque (T) as a function of rotation speed (N). In this case, the Bingham model is expressed by ( $T = g + hN$ ), where g and h are directly proportional to the yield stress and plastic viscosity, respectively.

The rheological behaviour of fresh mortars was evaluated in a Viskomat PC viscometer. The total testing time ranged from 75 min to 150 min, depending on the nS content. The rheometer maximum speed used was 100 rpm and at every 15 min the speed was brought to zero, kept as that for 30 s, and after the speed was increasing during the 30 s until reach to 100 rpm. In all measures g and h were obtained from Bingham's model and using the down curve, since it shows a more regular behaviour, as shown in Figure 1. The upper curve more irregular behaviour is affected by the preceding resting period where some

restructuring exists. In this work the rheological behaviour was measured in mortars.

Flow table tests EN 1015-3 [17], air content EN 1015-7 [18] and apparent density were carried out immediately after mixing, in a situation that corresponds to the initial testing time of the rheological measurements.



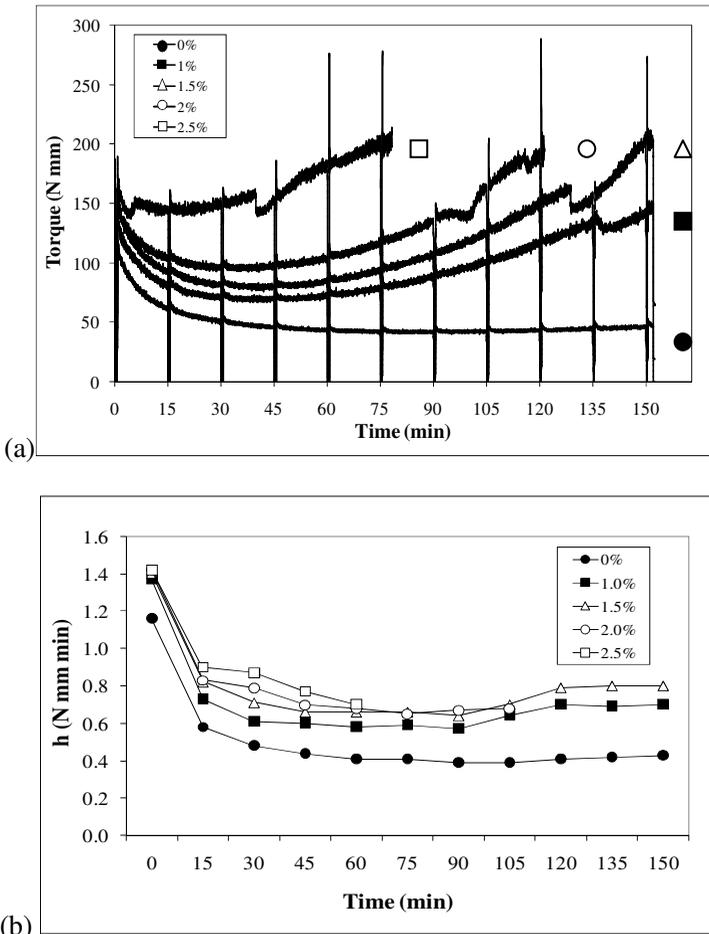
**Figure1 Bingham's model applied on rheogram of mortar.**

The apparent density was measured into the recipient with known volume 245ml. The setting time (initial and final) was determined by Vicat's needle, according to EN 196-3 [19]. The measurement of the heat of hydration of cement paste was determined through a quasi-adiabatic calorimeter (Langavant). The XRD (Rigaku Geigerflex, CuK $\alpha$ ) was determined at the moment where the maximum temperature is reached, and after 1 and 3 days curing. The scanning speed was 0.02°/s.

### 6.3 RESULTS AND DISCUSSION

The influence of the nS content on the rheological behaviour of mortars can be seen in Figure 2. There is an evident increase of torque values at early testing times when nS is incorporated into the mixture. The mortar with nS showed the higher torque along all the testing period (Figure 2a) due to the plastic viscosity and yield stress increase as it will

be shown below. By reducing mineral addition (nS) and keeping the equal SP content in mixture, more SP is available to help the dispersion of cement particles [20]. Although increasing slightly, the value of the plastic viscosity ( $h$ ) of nS-containing mortars is not considerably affected by the content of nS. Its variation along the testing time is also minor (Figure 2b). However, differences to the mortar without nS are clear. Yield stress increases by increasing the nS content in the mixture (Figure 2c).



**Figure 2** Influence of nS content on the time evolution of rheological behaviour of the mortar: (a) torque (b)  $h$  (c)  $g$ .

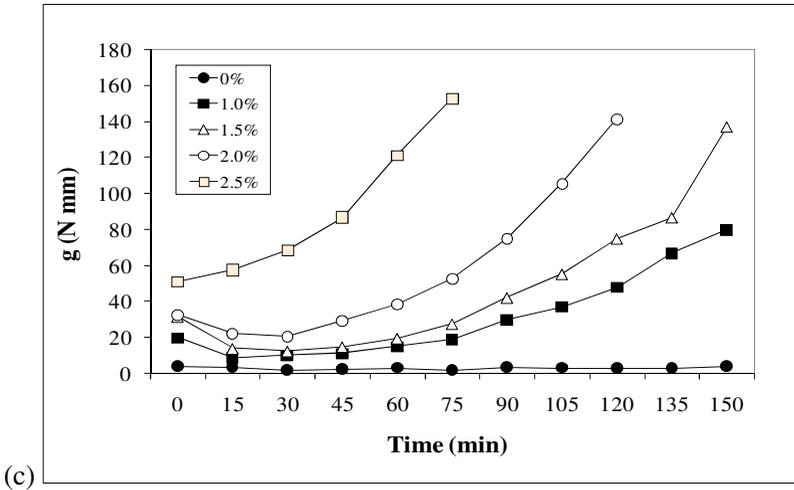


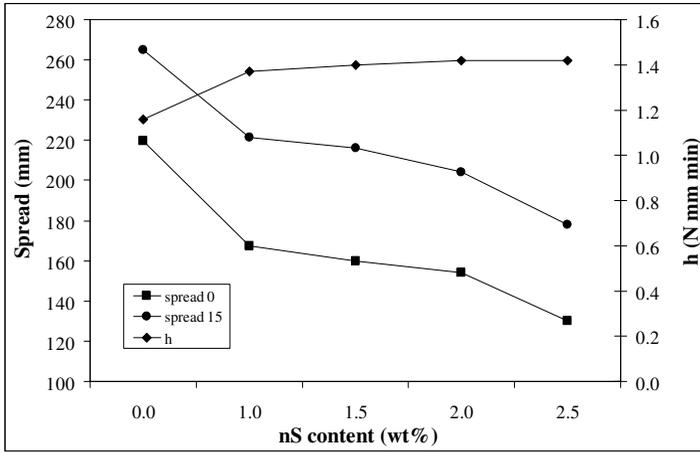
Figure 2 (Cont.)

After 75 min testing, the mortar with 2.5% nS shows very high yield stress values, over the maximum torque applied by the rheometer, so the test could not proceed further with time. By sequentially increasing the nS content (0, 1.0, 1.5, 2.0 and 2.5 wt%) the progression of yield stress after 75 min. testing is -126.4, -4.3, -14.7, +38.1 and +66.5%, respectively. This percentage is calculated taking as reference the maximum test time for the 2.5 wt% nS containing sample.

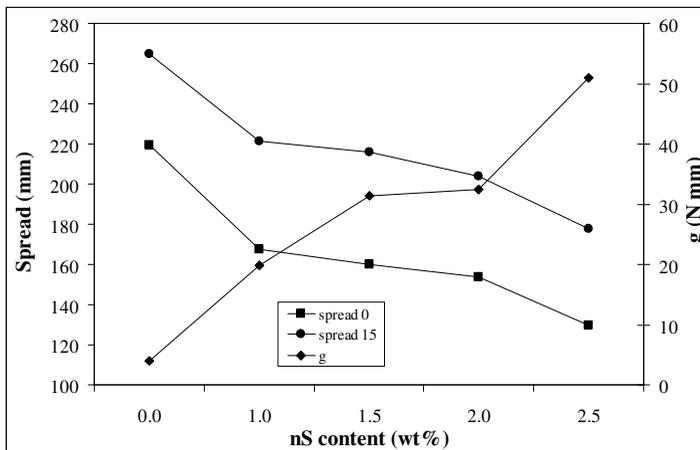
When nS is incorporated into the mortar in the fresh state it has a direct influence on the water amount required in the mixture. This behaviour confirms the fact that additions of high surface area mineral particles to cement mixtures cause the need for higher amounts of water or chemical admixtures in order to keep the workability of the mixture [2,3]. If the water content is kept constant, as in the actual conditions, an increase of nS content will promote the packing of particles, decreasing the volume between them and decreasing the free water. Therefore, there is a higher internal friction between solid particles, which contributes to the increase of torque. Hence, values of yield stress are seriously affected and nS content can be considered as a limiting factor that shortens the open testing time. Setting time is also anticipated and the dormant period was decreased, as it will be shown below.

The addition of nS to the mixture reduces the spread on flow table (Figure 3), due to the increase of cohesion in the mortar. Mortars with nS = 2.5 wt% shows a reduction of 32.8% in the spread diameter in

comparison to the mortar without nS. By increasing the nS content from 1 to 2.5 wt%, spread on flow table reduces by 19.6%, while plastic viscosity only increases 3.6%. The progression of yield stress values is even larger (157%). Therefore, the variation of spread is closely associated with yield stress when nS is added into the mortar.



(a)

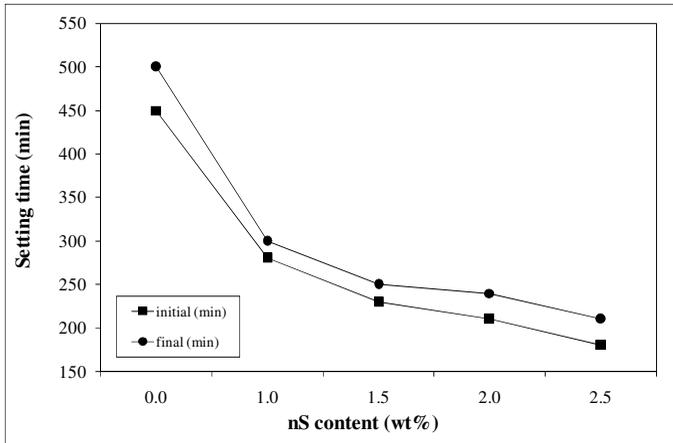


(b)

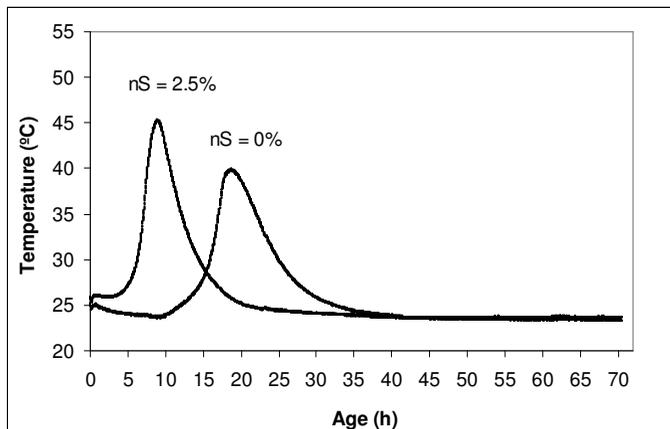
**Figure 3 Influence of nS content on spread (after 0 and 15 strokes) and rheological (h, g) parameters estimated after mixing**

The addition of nS reduces the setting time (Figure 4) and the beginning of the acceleration period of cement hydration (Figure 5). The

results showed that it is possible to establish a relationship between initial setting time and the time for the beginning of the acceleration period during cement hydration.



**Figure 4** Variation of setting time (initial and final) on the mortar with the nS content.



**Figure 5** Influence of nS (wt%) on temperature of cement paste hydration.

With 2.5 wt% nS, both the initial setting time and the time to reach the maximum temperature upon hydration decrease, respectively, 60% and 51% when compared with samples without nS. This corresponds to an opposing delaying action of the superplasticizer, due to the adsorption of superplasticizer on the surface of cement particles [21]. According to Björnström *et al.* [5] it has not yet been established whether the faster hydration of cement in the presence of nS is due to its chemical reactivity upon dissolution (pozzolanic activity) or to a high surface activity. The acceleration of cement hydration and consequently reduction of setting time and dormant period was also detected indirectly by an increase of torque values upon rheological tests. In addition, the presence of calcium hydroxide (CH) in the samples with nS addition is possible to be observed with 9 hours, using the XRD shown on Figure 6. According to Taylor [22], the rapid growth of crystalline CH and fall of calcium ions in solution occur at the end of induction period and suggest that the precipitation of CH is related to the start of the acceleratory stage.

The increasing nS addition also decreases the fresh apparent density state of mortar (Figure 7). This reduction can be attributed to the combined effect of air-entraining and the replacement of denser cement particles ( $3.1 \text{ g/cm}^3$ ) by lighter nS particles ( $2.21 \text{ g/cm}^3$ ). With 2.5 wt% nS, there is an increase on the air-entrained content of 79%, when compared with mortars without nS (Figure 7). Therefore, the effect of entrained air must be considered to the reduction of fresh apparent density [3]. Nevertheless, the lower density values and higher air contents were not enough to counteract the faster increase of torque and yield stress when nS is added (see Figure 2).

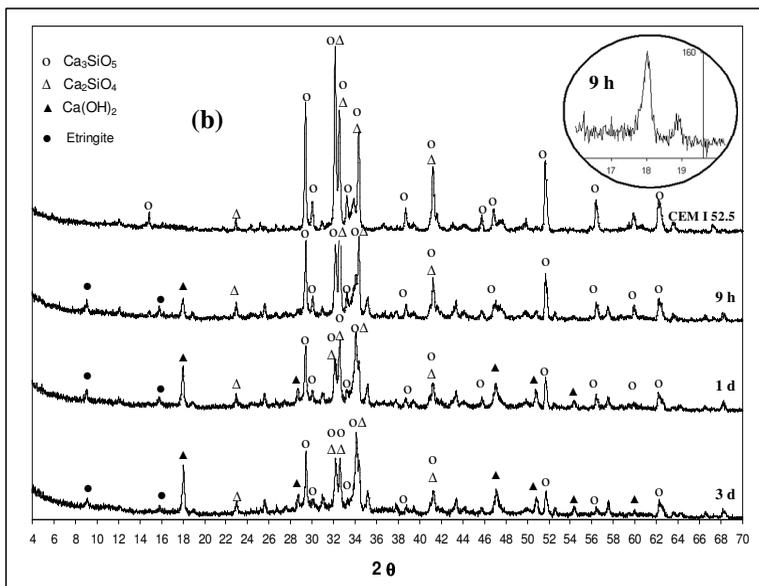
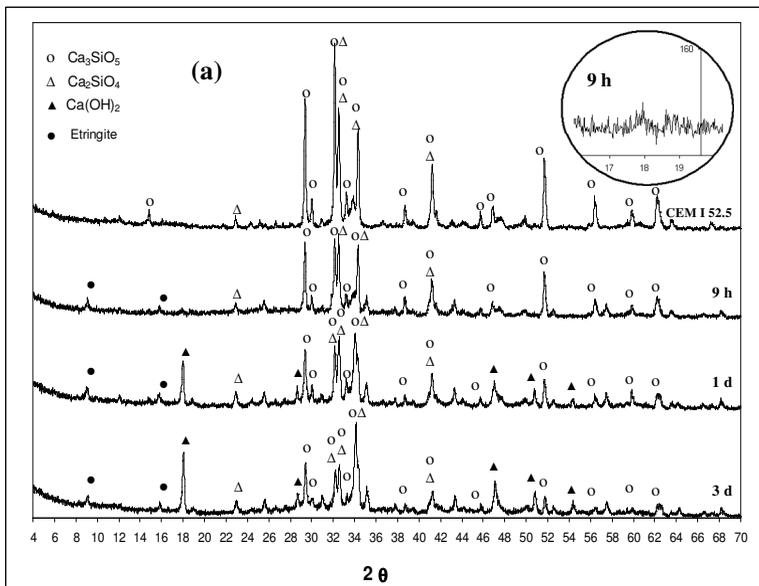
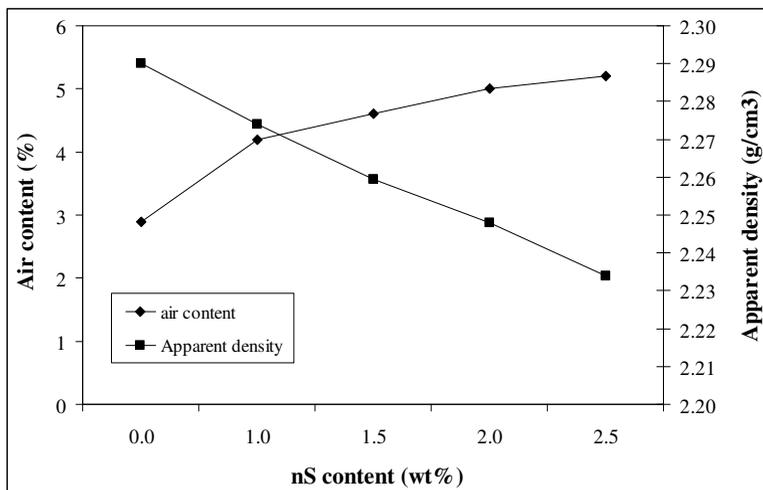


Figure 6 XRD of cement paste (a) without nS (b) with nS.



**Figure 7 Influence of nS content on air content and apparent density on the mortar**

## 6.4 CHAPTER CONCLUSIONS

Nano-SiO<sub>2</sub> modified the characteristics of fresh mortars. In formulations having fixed values of W/B and SP amount, the presence of nS decreases the amount of lubricating water available in the mixture. The yield stress increases considerably when nS is incorporated in the paste, being the most affected rheological parameter. On the other hand, changes on plastic viscosity are less intense. The addition of nS also reduces the spread diameter on the flow table of these mortars, due to the gain in cohesiveness of the paste. The relationship between spread and yield stress values better describes the effects of nS addition. For example, 2.5 wt% of nS causes a spread diameter reduction of 19.6%, while the yield stress progresses 157%. At the same time, the plastic viscosity increases only 3.6%.

By adding nS, the beginning of setting is anticipated and the dormant period is reduced. When 2.5 wt% of nS was added into the mixture, the setting time and the moment to reach the maximum hydration temperature decreased 60% and 51.3%, respectively. The XRD showed the presence of CH, already after 9h, in samples with nS addition. Therefore, the nS addition contributes to an increased production of CH at early age compared with samples without nS. The

nS addition decreases the apparent density and increases the air content in these mortars.

## 6.5 REFERENCES

- [1] H. Li, H. Gang, X. Jie, J. Yuan, J. Ou. Microstructure of cement mortar with nano-particles, *Comp. Part B: Engineering* 35 (2) (2004) 185-189.
- [2] I. Older, I. Lea's chemistry of cement and concrete. 4<sup>th</sup> ed. London: Arnold, 1998.
- [3] A.M. Neville, Properties of concrete, 4<sup>th</sup> ed., ELBS with Addison Wesley Longman, England, 1996.
- [4] S. Collepardi, A. Borsoi, J.J. Ogoumah Olagot, R. Troli, M. Collepardi, A. Q. Cursio. Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. 5-7 July 2005.
- [5] J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson and I. Panas. Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chem. Phys. Let.* 392 (1-3) (2004) 242-248..
- [6] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr. Build. Mat.* 21 (3) (2007) 539-545.
- [7] Collepardi, M., Ogoumah Olagot, J.J., Skarp, U. and Troli, R., "Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes". Proceedings of the international conference in concrete constructions - innovations and developments in concrete materials and constructions, Dundee, Scotland, UK, 9-11 September, 2002, pp 473-483.
- [8] H. Li, M. Zhang, J. Ou. Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement. *Wear* 260 (11-12) (2006) 1262-1266.
- [9] B.W. Jo, C.H. Kim, G. Tae, J.B. Park. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles, *Cem. Concr. Comp.* 21 (6) (2007) 1351-1355.
- [10] G. Li. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cem. Concr. Res.* 34 (6) (2004) 1043-1049.
- [11] Jeng-Ywan Shih, Ta-Peng Chang and Tien-Chin Hsiao. Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite. *Mat. Sci. Eng.* 424 (1-2) (2006) 266-274.

- [12] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr. Build. Mat.* 21 (3) (2007) 539-545.
- [13] G. Li. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cem. Concr. Res.* 34 (6) (2004) 1043-1049.
- [14] B.W. Jo, C.H. Kim, G. Tae, J.B. Park. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. *Constr. Build. Mat.* 21 (6) (2007) 1351-1355.
- [15] C.K. Park, M.H. Nohb, T.H. Park, Rheological properties of cementitious materials containing mineral admixtures, *Cem. Concr. Res.* 35 (5) (2005) 842-849.
- [16] EN 197-1:2004. Cement: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [17] EN 1015-3:2007. Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistency of fresh mortar (by flow table).
- [18] EN 1015-7: 2007. Methods of test for mortar masonry - Part 7: Determination of air content of fresh mortar.
- [19] EN 196-3:2005. Methods of testing cement: Determination of setting time and soundness.
- [20] V. S. Ramachandran, J. J. Beaudoin. Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, techniques, and applications. New York, Noyes/William Andrew, 2001.
- [21] V. S. Ramachandram. Concrete admixtures handbooks, properties, science and technology, New Jersey, Noyes, 1984.
- [22] H. F. W. Taylor. Cement chemistry. Ed. Academic Press, 1990.

## 7 INFLUENCE OF ADDED NANO-SILICA AND/OR SILICA FUME ON FRESH AND HARDENED PROPERTIES OF MORTARS AND CEMENT PASTES\*

### 7.1 INTRODUCTION

Using mineral additions may be beneficial for the durability of concrete and present environmental and economical advantages since it allows the use of lower amounts of Portland cement. Increasing the density of the consolidated material has been the goal of researchers that wish to produce material with a higher strength. The best packing is a consequence of increasing contacts or arrangements of solid particles enhancing the density of the material<sup>1-5</sup>.

When ultra-fine particles are added into the cement paste, mortar or concrete, it is necessary to use organic additives that modify the surface properties of powders. Particles in suspensions present a Brownian mobility and inevitably collide due to the mobility of the liquid phase. When dimensions of particles are lower than a certain value, the gravity is not the dominant force, and an interparticle force appears at small distances, i.e., Van der Waals and electrostatic forces become more important. Those weak forces may produce agglomerates or aggregates, which behave differently from individual particles<sup>6</sup>. One of the most important functions of dispersants is hindering the approach of particles where the attractive forces are predominant and stabilize the dispersion against flocculation. The stability of a dispersion depends on particle size distribution and solubility of solids in a dispersion medium<sup>7</sup>. Nanoparticles with 4 nm of diameter have more than 50 per cent of the atoms at the surface. This characteristic enhances their reactivity at the surface and is responsible for stronger chemical interactions at the interfaces<sup>8,9</sup>. In this case, more dispersant is needed to hinder particle agglomeration when in suspension.

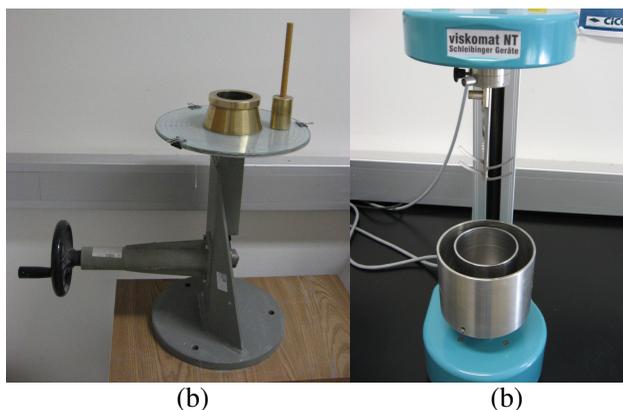
The rheological properties of suspensions and pastes are very important for end properties of ceramic bodies made by wet processing<sup>2</sup>. According to Ferraris *et al.*<sup>10</sup>, the relationship between the rheology of the cement paste and the rheology of the concrete has not been completely established. The main reason is that the rheology of the cement paste is typically measured under different conditions than those encountered in concrete. As a consequence, the rheological parameters

---

\* *In Press Advances in Applied Ceramics*. 2009.

measured in the cement paste can differ from those defined from concrete parameters.

The flow table spread test illustrated in Fig. 1 (a) is widely used to evaluate the properties of fresh mortars. It is simple, easy-handling equipment, and gives qualitative information about the consistency. The mortar spread on the flow table allows the evaluation of the influence of fine materials added to a cement paste.



**Figure 1 (a) Flow table and (b) Rheometer**

More recently, the rheometer (see Fig. 1 (b)) has been used in the rheological characterization of cementitious materials with additional advantage of measuring simultaneously the apparent viscosity and yield stress for a wide range of deformation rates. Rheological study on mortars with low water content added is difficult, because of intense collision between grains and also by intense agglomeration of particles. When mixtures are formulated by following the simultaneous indications obtained from flow table and rheological tests, an additional advantage for adjustment of fresh state characteristics is assured. This methodology guarantees that all mixtures have an adequate workability for both equipments. The rheological behaviour of the cement mixtures may be described by the Bingham equation (1):

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \cdot \gamma \quad (1)$$

where  $\tau$  (Pa) is the shear stress,  $\tau_0$  (Pa) is the yield stress,  $\mu_p$  (Pa·s) is the plastic viscosity and  $\gamma$  ( $s^{-1}$ ) is the shear rate. Some rheometers measures

torque (T) as a function of rotational speed (N) and then the Bingham model has been also expressed by equation (2):

$$T = g + hN \quad (2)$$

where  $g$  (N·mm) and  $h$  (N·mm·min) are directly proportional to the yield stress and plastic viscosity, respectively.

Systematic studies applying a methodology of experimental design are not frequently used in cement-based materials. However, they can help to identify the main effects and their interactions of the constituents (chemical admixtures, mineral additions and W/B (water/binder) ratio). Normally, a simple linear regression model is used to evaluate such influence, but this method does not account with the simultaneous cross interaction of the variables. Regarding the experimental design method, the factorial  $2^k$  is a widely used design to research the effects of different factors in a particular response, where  $k$  stands for the factors (nS, SF, SP or W/B) and the base 2 represents the level of treatments for each factor. After the definition of the type of experimental design planning ( $2^k$  or  $3^k$ ), an analysis of the variance (ANOVA) is used to statistically test if the results average really differ or if that difference is casual.

Some authors<sup>11-21</sup> tested the influence of nS in cement paste, mortar or concrete, in trials where the cement was replaced by nS, SF or other mineral admixtures and by keeping constant the W/B ratio. However, in any case there is no indication of using rheological parameters as a tool to design experiments. Thus, the purpose of this paper is to implement factorial design experiments to help in the formulation of mortars prepared with low water/total solids ratio (below 16%), from information obtained in the flow table and rheological tests.

## 7.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 7.2.1 Materials

The Portland cement used was CEM I - 52.5R (Cimpor), as classified by the EN 197-1<sup>22</sup> standard. Its chemical composition is shown in Table 1.

**Table 1 Chemical composition of Portland cement CEM I – 52.5R.**

Constituents	Content (wt%)
SiO <sub>2</sub>	20.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.60
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15
CaO	62.0
MgO	2.00
SO <sub>3</sub>	3.60

The superplasticizer (SP) admixture was a polycarboxylic acid based (Glenium 51, BASF, Germany) with density between 1.067-1.107 g/cm<sup>3</sup> and solids content between 28.5-31.5 wt%. The nS slurry (Levasil<sup>®</sup> 300/30%, H.C. Starck, Germany) contains 30 wt% solids corresponding to a 1.21 g/cm<sup>3</sup> density. Nano-SiO<sub>2</sub> particles have an average size of 9 nm, specific surface area of 300 m<sup>2</sup>/g and chemical composition shown in Table 2.

**Table 2 Chemical composition of nS.**

Constituents	Content
SiO <sub>2</sub> (wt%)	99.4
Na <sub>2</sub> O (wt%)	0.45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt%)	0.075
Sulphate (wt%)	< 0.1
Fe (ppm)	25
Ca (ppm)	10
Zn, Pb and Cu (ppm)	< 0.1

Micro-SiO<sub>2</sub> (SF) used (920 D, Elkem Microsilica, Norway) presented a specific area of 18.41 m<sup>2</sup>/g. A commercial sand (Weber Cimenfix, Saint Gobain, Portugal), composed by four size fractions (1.2, 0.6, 0.3 and 0.15 mm), each one corresponding to 25 wt% were mixtures between them and used as aggregate in the mortar. The individual fraction of particles was determined through the retained material between the sieves with low nominal opening.

The rheological behaviour of fresh mortars was evaluated in a rheometer (Viskomat PC, Germany) Fig. 1 (b). The maximum speed was 100 rpm and the total testing time ranged from 120 min to 150 min, depending on the mineral addition content. At every 15 min the speed was brought to zero, kept these for 30 s, and later increased during 30 s until reaching again 100 rpm. This procedure allowed building flow curves from which  $g$  and  $h$  values were extracted.

Flow table tests (EN 1015-3)<sup>23</sup>, air content (EN 1015-7)<sup>24</sup> and apparent density were carried out immediately after mixing, corresponding to the initial testing time of the rheological measurements. The apparent density was calculated with a known volume recipient ( $V = 245$  ml) that was filled out with mortar and after 15 strokes the bubbles air were taken out of the surface and after, the recipient with mortar was weighed. The initial setting time was determined by Vicat's needle, according to EN 196-3<sup>25</sup>. The heat of hydration of cement paste was measured by a quasi-adiabatic calorimeter (Langavant). The X-ray diffraction (XRD) pattern was determined at the moment where the maximum temperature of hydration is reached. The measurements were accomplished in a diffractometer (Rigaku, Geigerflex, Japan) at a scanning speed of 0.02°/s.

## 7.2.2 Cement paste and Mortar Mixing

Mortars samples were prepared with a binder/aggregate weight ratio of 1:2 to study rheology, spread on flow table, air content, fresh apparent density, initial setting time and compressive strength. In addition, samples of cement paste were prepared for determination of temperature of hydration and X-ray diffractograms. The lower and upper limits of nS, SF, W/B and SP were established after testing mortars at the fresh state according to rheometric and flow table measurements, since appropriate plasticity levels are required. The range of W/B ratio was set up using mortars with nS, since nS requires much more water in the mixture when compared to SF. The factorial design method used to prepare nS and SF containing formulations for rheometry and spread on flow table are shown in Table 3 (A,B). For compressive strength the compositions are shown in Table 4. The SP amount was kept constant, since it did not show a significant effect from preliminary results (compressive strength) of mortars with SF. Compressive strength was measured after 28 days and the factorial  $3^2$  was used to find the response area and the regression model. Four replications were carried out in

order to obtain a higher reproducibility. After defining the optimum content of nS and SF (by compressive strength), mortars with combined additions (nS+SF) were produced and the rheology test was used as a tool to replace SF by nS. The content was determinate when the minimum plasticity for beginning the test was reached. For all subsequently tests, the amount of SP added (nS+SF) was the higher value used in mixtures with SF (Tables 3 and 4,C).

**Table 3 Factorial design of mortar formulations**

Design	Component	nS (wt%)	SF (wt%)	SP (wt%)	W/B
(A)	nS	0, 1.75, 3.5	-	3.0, 3.3, 3.6	0.35
	SF	-	0, 10, 20	0.7, 0.95, 1.2	
	nS+SF	0+12.25, 1+11.25, 2+10.25		1.2	
(B)	nS	0, 3.5	-	3.0, 3.6	0.35
	SF	-	0, 20	0.7, 1.2	
	nS+SF	0+12.25, 2+10.25		1.2	

(A): Flow table, setting time, air content, fresh apparent density and temperature of hydration

(B): Rheology and X-ray diffraction

**Table 4 Factorial design of mortar formulations for compressive strength**

Design	W/B	Mixture Components (g)					
		Water	Cement	Sand	nS	SF	SP
A	0.35	203	580	1160	-	-	17.4
	0.47	272.6	580	1160	-	-	17.4
	0.35	203	559.7	1160	20.3	-	17.4
	0.47	272.6	559.7	1160	20.3	-	17.4
B	0.35	203	580	1160	-	-	4.06
	0.47	272.6	580	1160	-	-	4.06
	0.35	203	464	1160	-	116	4.06
	0.47	272.6	464	1160	-	116	4.06
C	0.35	203	508.95	1160	-	71.05	6.96
	0.47	272.6	508.95	1160	11.60	59.45	6.96

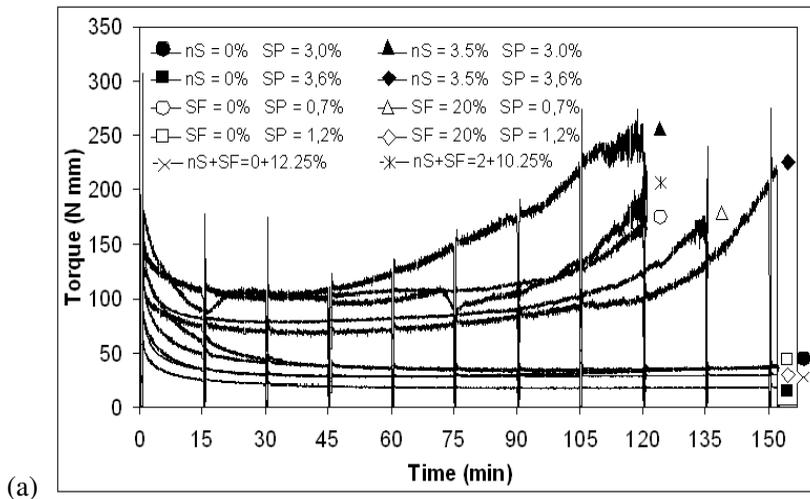
A factorial design  $2^3$  with a central point (Table 3,A) was built for flow table test, setting time, air content, fresh apparent density and temperature of hydration. Two samples were applied to each composition in order to evaluate the variance of experimental error. For the rheology test and X-ray diffraction, the percentages of nS, SF and SP are presented in Table 3 (B).

## 7.3 RESULTS AND DISCUSSION

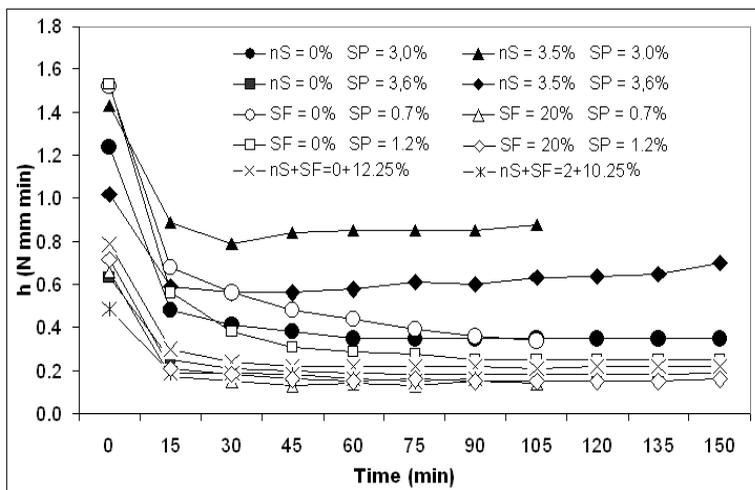
### 7.3.1 Rheometry and flow table spread test

The definition of the optimal working interval for fresh mortars based on simultaneous information obtained from the flow table and rheometer tests is tricky, since different indications are given by each test. In the rheometer, the reduction of plasticity of mortars is denoted by an increase of applied torque, while in the flow test there is a reduction of spread on table. In both cases, this tendency can be explained by as increasing friction between surface grains. In general, results obtained on the rheometer are limited by the maximum torque applied by the equipment (300 N mm in this case). At the same time, the torque increase is faster on nS containing mortars and the open time for rheological measurements becomes too small. By contrast, the fluidity of mortars increases faster without additions (nS, SF or nS+SF) and spread test on flow table becomes difficult to perform. Design experiments were defined by assuming this working interval and then attempting to quantify the individual effect of the studied variables (nS, SF, SP and W/B) and also their interactive effects, both in the fresh and hardened states.

When nS, SF and SP were added into the mixture, the rheological parameters were strongly modified. While nS and SF increased the torque and yield stress in different intensities, the SP decreased both, as shown in Fig. 2 (a,b,c).



(a)



(b)

**Figure 2 Rheological behaviour of the mortar with nS, SF and nS+SF: (a) torque (b)  $h$  (c)  $g$ .**

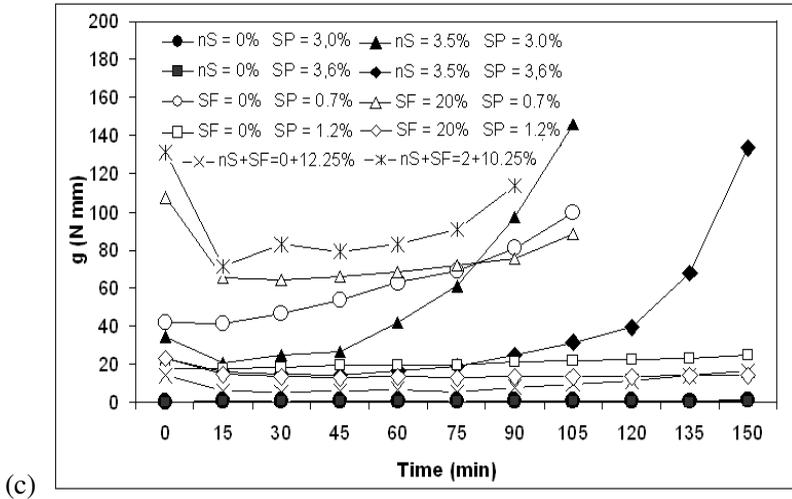


Figure 2 (Cont.)

In addition, nS increased the plastic viscosity, while SF and SP acted in the opposite way. The gradual increase of rheological parameters may be associated with formation of three-dimensional structures, reduction of water in the system due to the formation of the hydrated products and addition of ultrafine particles. In a mixture with higher nS and lower SP content, the higher reactivity characteristic of nS quickly increases the buildup of the structure formation. When this buildup exceeds breakdown, plastic viscosity, yield stress and torque increase faster. According to Banfill<sup>26</sup> the prolonged mixing of paste reduces the yield stress and plastic viscosity to equilibrium by means of breaking down three-dimensional particulate structures and decreasing the effective particle diameter. For the mortars with SF addition, yield stress and torque increase, while the plastic viscosity decreases. The increase of the yield stress with SF is less pronounced than that caused by nS, because SF has lower surface area and reactivity. This behavior confirms that additions of particles with high surface area to cement mixtures require higher amounts of water or chemical admixtures in order to keep the workability of the mixture<sup>20</sup>. For SF addition the reduction in plastic viscosity can be attributed to the lubricating effect and to the air incorporated. The SP content decreases all the rheological parameters. It was responsible for dispersion of particles and kept a low buildup of structure at longer times and lower torques.

The flow table test indicated that ultrafine particle addition modified the spread of the mixtures with a constant SP amount, as shown in Fig. 3 (a,b,c).

An ANOVA showed that effects of SF, nS and SP are significant. The particles with large surface area (nS or SF) produce a more cohesive material increasing the internal surface forces which influence spread<sup>27,28</sup>. The previously comments used on rheological results are valid here as well. Besides, an ANOVA has shown that there is an interactive effect between SF and SP. In this case, SF and SP cannot be studied independently from each other, since there is a mutual interaction between them. This interaction is a consequence of the improvement of particles dispersion in the mixtures. The regression models expressed for the original variables are given by equations 3 to 5.

$$SF = 131 + 204 \cdot SP - 63.9 \cdot (SP)^2 - 4.40 \cdot SF - 0.05 \cdot (SF)^2 + 2.13 \cdot SP \cdot SF \quad (3)$$

( $R^2 = 0.99541$ ; Adj. = 0.9935)

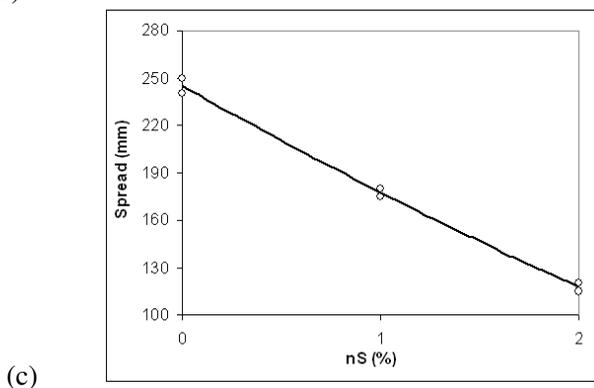
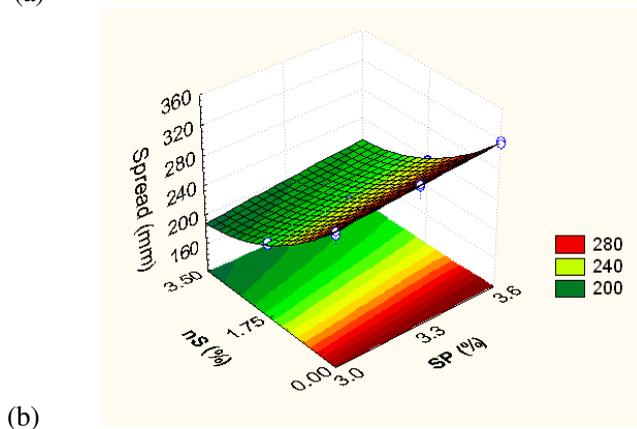
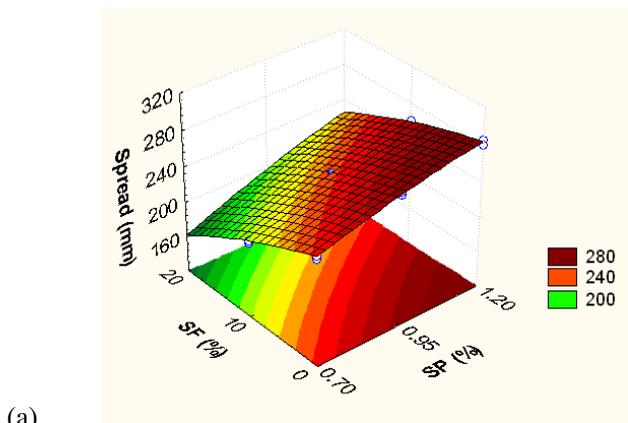
$$nS = 160 + 63.1 \cdot SP - 5.51 \cdot (SP)^2 - 65.4 \cdot nS + 7.64 \cdot (nS)^2 + 2.26 \cdot SP \cdot nS \quad (4)$$

( $R^2 = 0.99691$ ; Adj. = 0.99563)

$$nS+SF = 245 + 3.75 \cdot (nS)^2 - 71.3 \cdot nS \quad (5)$$

( $R^2 = 0.9954$ )

Where,  $R^2$  and Adj. are the adjustments of the multiple regression equation taking on account all or only significant parameters, respectively. When the minimum spreads on flow table are compared (see Figure 3), nS+SF blended showed lower results than nS (37%) or SF (28%). These results confirm the explanation above.



**Figure 3 Spread on table of mortar with (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF, after 15 strokes.**

### 7.3.2 Compressive strength

The addition of nS, SF, or nS+SF, with W/B constant, increases the compressive strength up to a maximum value, as shown in Fig. 4 (a,b,c). An ANOVA showed that nS, SF, W/B and their interaction are significant. For nS and SF the effect on results can be attributed to the densification of matrix. The physical effect of this interaction is related with the workability and the capability of water disperses the nS or SF, as discussed below. When the W/B ratio is changed, the optimum point also changes, and the difference between the maximum value and lower points of the model decreases.

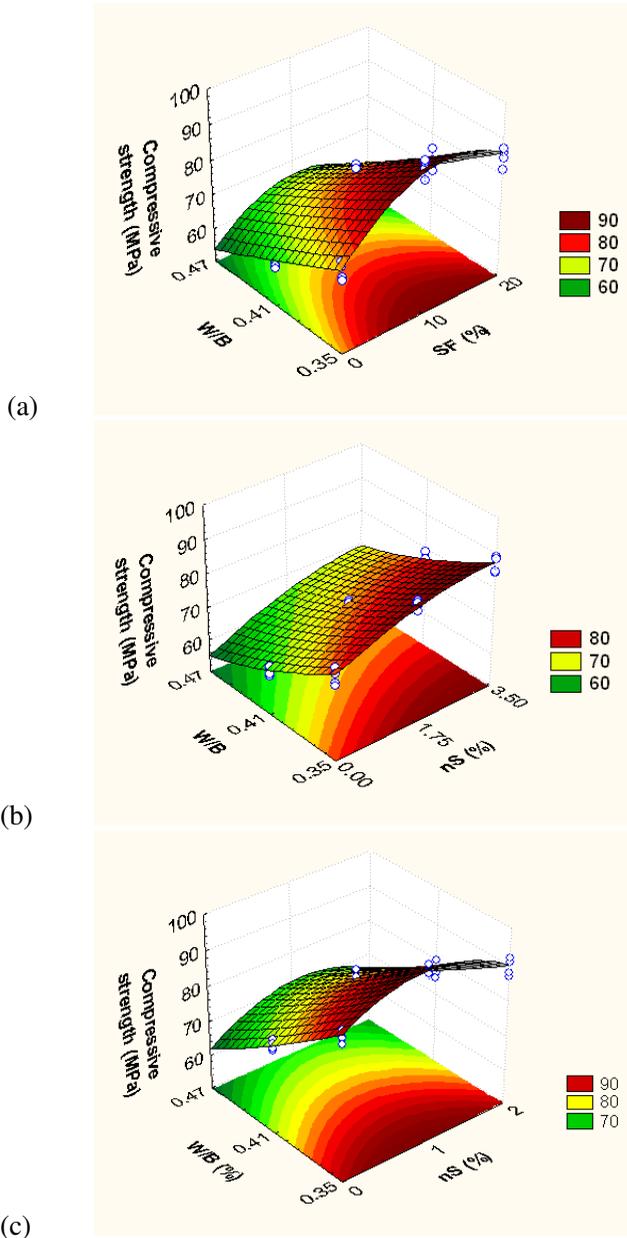
The results suggest that the high water content in the mixture overlaps the beneficial effect of nS and SF additions. The regression model estimated by the original variables is given by equations 6 to 8:

$$\text{SF} = 160 + 4.03 \cdot \text{SF} - 0.11 \cdot (\text{SF})^2 - 303 \cdot \text{W/B} + 164 \cdot (\text{W/B})^2 - 3.77 \cdot \text{SF} \cdot \text{W/B} \\ (\text{R}^2 = 0.96534; \text{Adj.} = 0.95956) \quad (6)$$

$$\text{nS} = 210 + 4.47 \cdot \text{nS} - 0.90 \cdot (\text{nS})^2 - 543 \cdot \text{W/B} + 453 \cdot (\text{W/B})^2 - 5.78 \cdot \text{nS} \cdot \text{W/B} \\ (\text{R}^2 = 0.97438; \text{Adj.} = 0.97011) \quad (7)$$

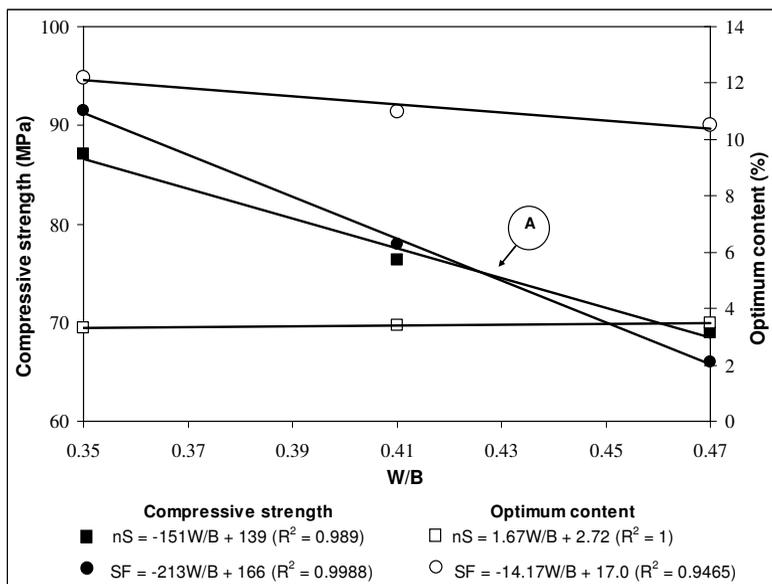
$$\text{nS+SF} = 221 + 7.25 \cdot \text{nS} - 7.72 \cdot (\text{nS})^2 - 464 \cdot \text{W/B} + 268 \cdot (\text{W/B})^2 - \\ 21.5 \cdot \text{nS} \cdot \text{W/B} \\ (\text{R}^2 = 0.97511; \text{Adj.} = 0.97096) \quad (8)$$

The values of nS = 3.3%, SF = 12.2% and nS+SF = 0.90+11.3% produced samples of maximum compressive strength for W/B = 0.35. For these compositions, the mortars with nS+SF increased 13% and 8% than compared to nS and SF, respectively.



(c) **Figure 4** Compressive strength of mortars with (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF after 28 days.

The variation of compressive strength and its optimum nS and SF content with W/B ratio are illustrated in Fig. 5.



**Figure 5 Variation of optimum content, strength compressive of mortar with W/B ratio after 28 days.**

These points were taken from regression equation (6) and (7). The point A shows the overlapping of the nS and SF curves. Through this point, is possible to determine the compressive strength (74 MPa), nS = 3.44%, SF = 10.9% and W/B = 0.43. For mortars with W/B < 0.43, SF showed the best performance, while for W/B > 0.43, nS addition implied an higher compressive strength. Probably, for W/B < 0.43 the lower quantities of water compromised the molding and the homogenization of particles in nS system. When water/total solids ratio content decreases, together very much surface area able to react and being wettable (e.g. nS), the mixtures show higher friction between the ultra-fine particles. As a consequence, the arrangement of particles is compromised and a low particle packing is obtained. In this situation, when the packing is lower in fresh state usually a lower compressive strength can be expected. When comparative studies between additions (nS and SF) are accomplished (e.g in compressive strength values), it is very important to associate the type of addition with the quantity of

water added in the mixture, since the interaction between nS or SF and water is significant. Therefore, the maximum compressive strength is dependent on the amount of added water, which is also dependent of the type of addition used. This last variable depends of the physical chemistry characteristics.

### 7.3.3 Entrained air

Additions of nS and SF modify the air content in the mortars, as shown in Figure 6 (a,b,c). An ANOVA showed that nS, SF, SP and their interactions strongly influence the results. The interaction indicates that the entrained air due to nS and SF addition depend on SP level. In both cases, SP reduces the air content. Probably SP improves fluidity and dispersion of particles, which fill the voids that eventually exist in the mortar. The increase of the air content in mortars with SF reflects directly on the rheological behavior. Increasing SF and reducing SP in the mixture increases the yield stress and fluidity of the mixtures since they incorporate air. This contributes to the reduction of contacts between particles, enhancing the motion of particles in the bulk suspension. Thus, SF may be considered as a fluidity agent for the mixture. When nS is used, the air content is not so high as in the previous case and close interactions between particles are still present increasing the torque and, consequently, the plastic viscosity. The regression models estimated by the original variables are given by equations 9 to 11.

$$SF = 6.17 - 2.32 \cdot SP + 0.09 \cdot SF - 0.07 \cdot SP \cdot SF \quad (9)$$

$(R^2 = 0.96494; \text{Adj.} = 0.94741)$

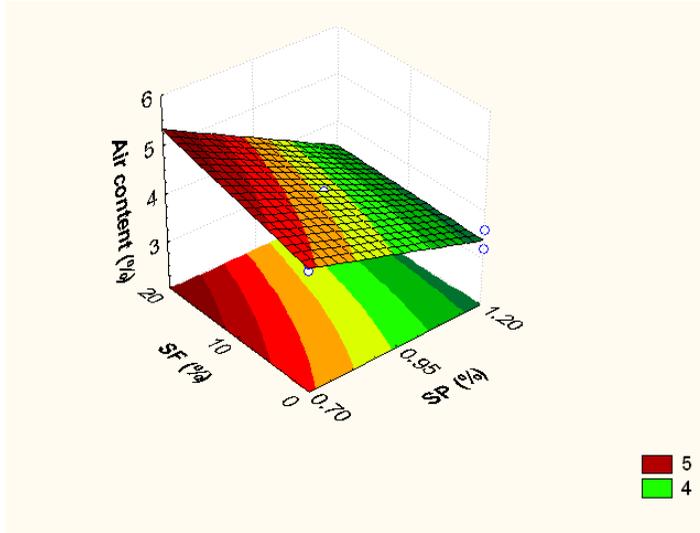
$$nS = 3.85 - 0.67 \cdot SP - 0.04 \cdot nS + 0.1 \cdot SP \cdot nS \quad (10)$$

$(R^2 = 0.993385; \text{Adj.} = 0.99007)$

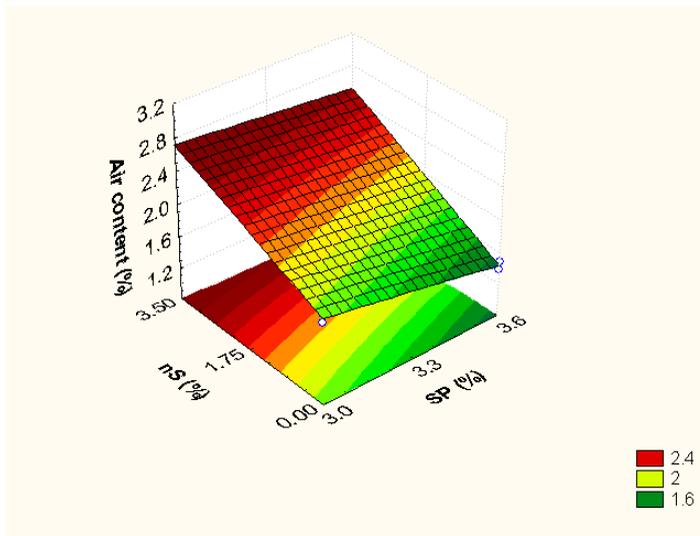
$$nS+SF = 0.83 \cdot nS + 2.66 \quad (11)$$

$(R^2 = 0.9297)$

For maximum air content incorporated showed that SF increased 24% (nS+SF) and 95% (nS). Probably, the content used (SF = 20%) was responsible for this result.

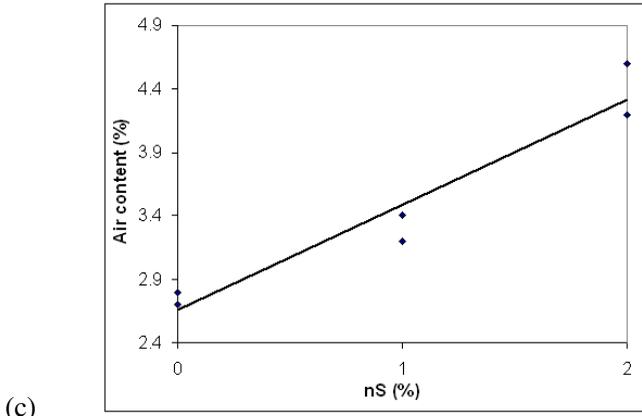


(a)



(b)

**Figure 6** Air content on the mortar with (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF.



**Figure 6 (Cont.)**

### 7.3.4 Fresh apparent density

The fresh apparent density corresponds to the amount of solid particles in a unitary volume and influences directly the mobility of suspended particles during the rheology test. When the air content decreases the number of contacts between particles is higher, modifying the value of torque that was shown in Figure 2.

In agreement with observations on the evolution of entrained air content, the addition of nS and SF decreased the fresh apparent density, as shown in Fig. 7 (a,b). An ANOVA showed that nS, SF, SP and the interaction SF\*SP influence significantly the results. These changes can be attributed to the combined effect of the replacement of cement by nS or SF particles and of air incorporation. For nS+SF was not possible to observed any difference when SF was substituted by nS. When SP is used, the apparent density increases due to favorable arrangements of particles in the mixture. The regression models estimated by the original variables are given by equations 12 and 13.

$$SF = 2.13 + 0.15 \cdot SP - 0.01 \cdot SP \cdot SF \quad (12)$$

( $R^2 = 0.97207$ ; Adj. = 0.9581)

$$nS = 2.25 + 0.02 \cdot SP - 0.02 \cdot nS + 0.01 \cdot SP \cdot nS \quad (13)$$

( $R^2 = 0.90813$ ; Adj. = 0.86219)

For minimum fresh apparent density showed that SF decreased 11% when compared to nS.

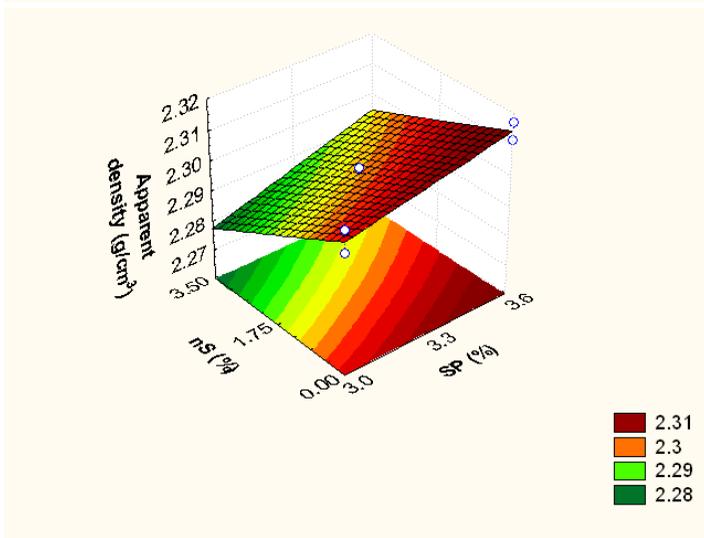
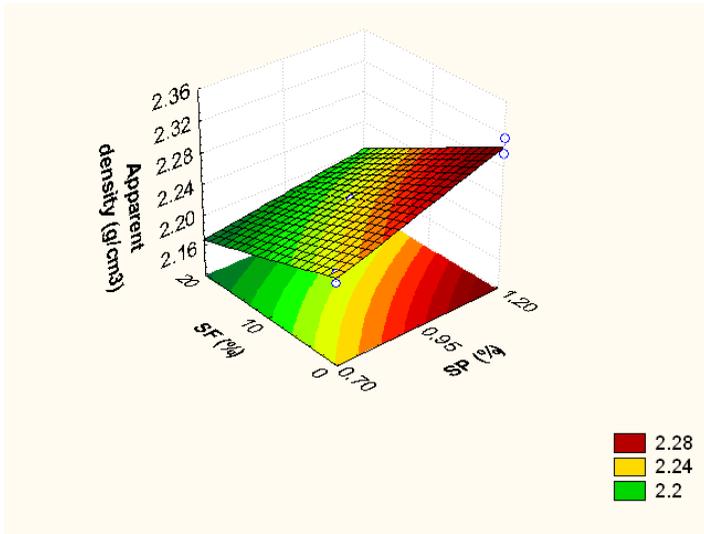
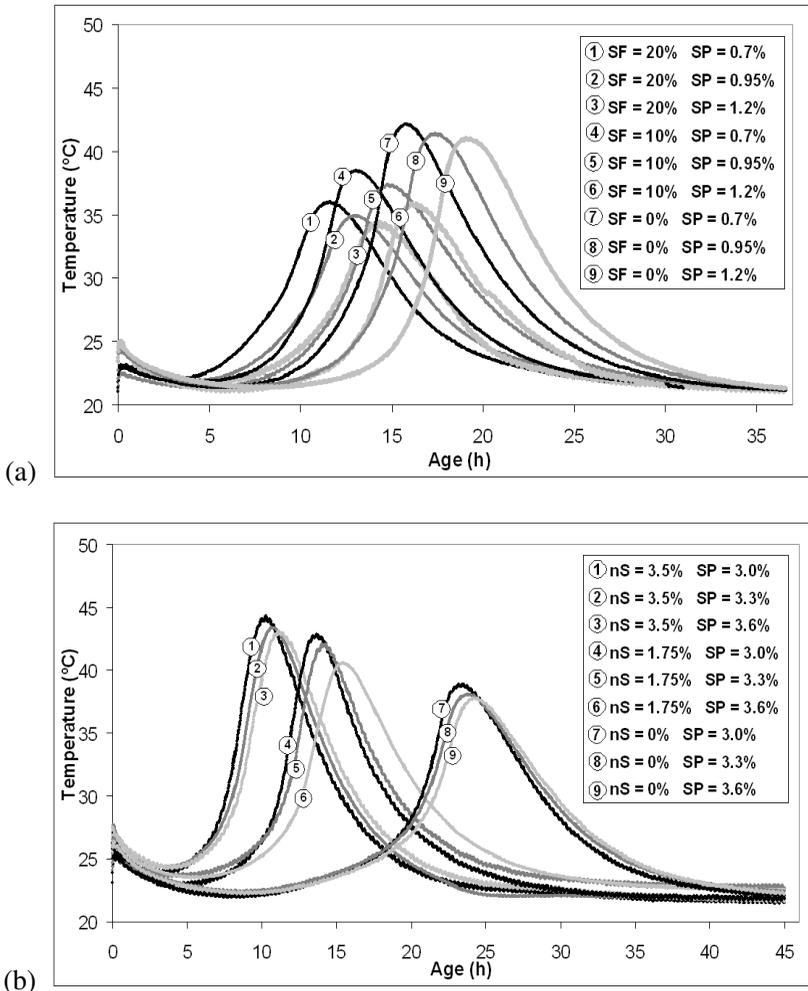


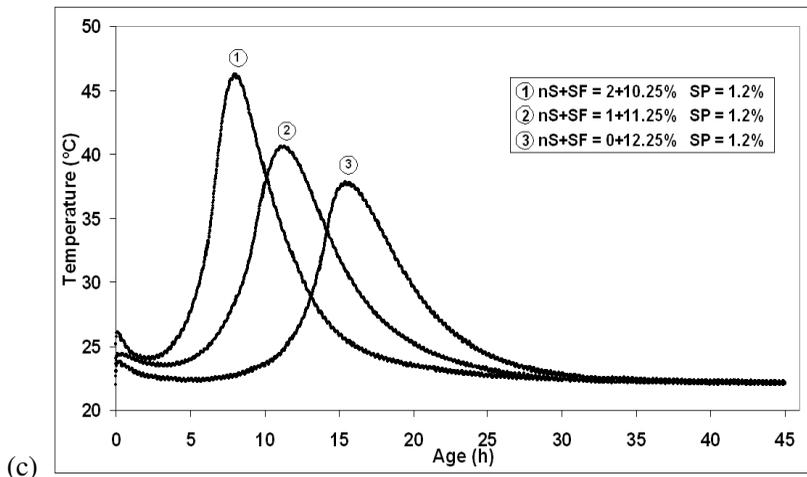
Figure 7 Fresh apparent density state of mortar with (a) SF, (b) nS.

### 7.3.5 Time to reach the maximum temperature of hydration

Reaching a maximum hydration temperature was a consequence of the amount and kind of additive used, as illustrated in Fig. 8 (a, b, c).



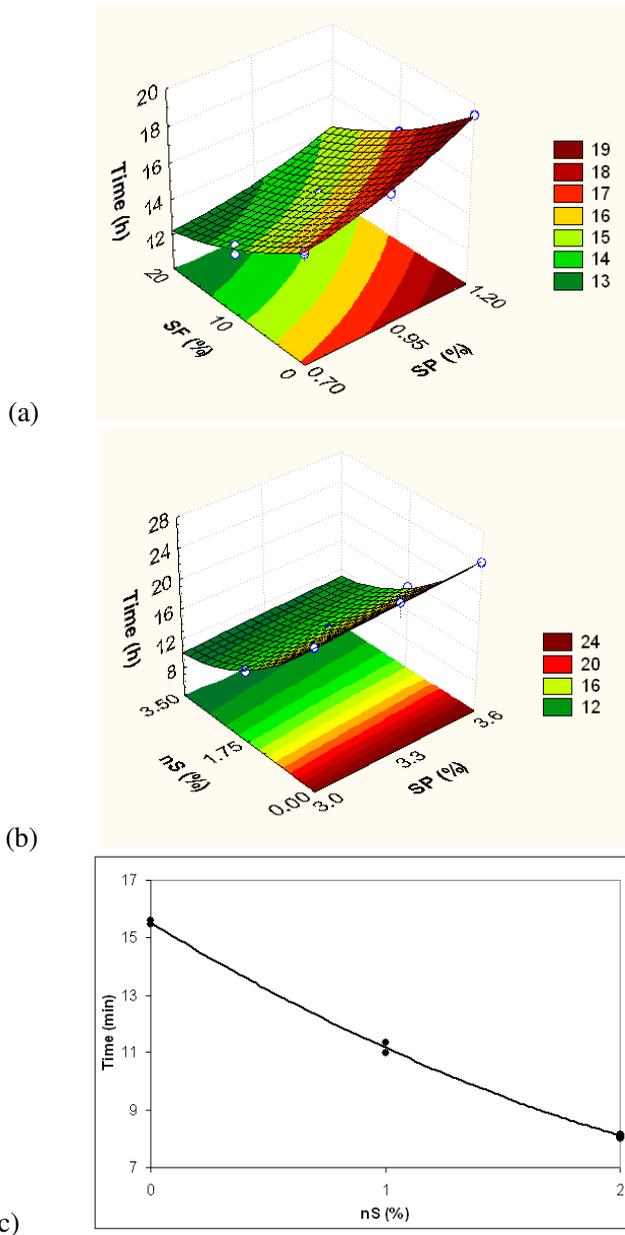
**Figure 8** Temperature of cement paste with (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF.



**Figure 8 (Cont.)**

The nS increased the maximum hydration temperature, while SF decreased it. For nS, lower amounts of cement replaced, together with its intrinsic higher reactivity, can be considered responsible for these results. On the other hand, for higher amounts of SF a temperature reduction is observed. For mortars with nS+SF, the dormant period decreased, while the maximum temperature increased. In this case, there is an additive effect between nS and SF to modify the hydration kinetics. On the other hand, it favors the hardening process but can produce cracks.

The time to reach the maximum temperature of hydration was influenced by the type and quantity of additions. ANOVA showed that nS, SF and SP (only mortars with SF) were significant. Both nS and SF shortened, while SP extended the time needed to reach the maximum temperature of hydration, as shown in Fig. 9 (a,b,c).



**Figure 9** Time to reach the maximum temperature of cement paste with (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF content.

A small variation of SP on mixtures with nS was not sufficient to influence the result. The cement paste with nS showed higher changes in the dormant period when compared with SF. Zhuravlev<sup>29</sup> discusses the concentration of hydroxyl groups on the surface of amorphous silica. A relatively higher surface area is available with nS and the reactivity is enhanced compared to SF. As a consequence, the dormant period decreased. SP increases the dormant period because modifies the properties of the surface of the cement and its interactions with the liquid phase and other solid particles, as aggregates and additions<sup>30</sup>. The regression models estimated by the original variables are given by equations 14 to 16.

$$SF = 16.8 - 5.06 \cdot SP + 5.95 \cdot (SP)^2 - 0.22 \cdot SF + 0.01 \cdot (SF)^2 - 0.11 \cdot SP \cdot SF \quad (14)$$

(R<sup>2</sup> = 0.99599; Adj. = 0.99432)

$$nS = 11 + 5.57 \cdot SP - 0.53 \cdot (SP)^2 - 6.16 \cdot nS + 0.85 \cdot (nS)^2 - 0.17 \cdot SP \cdot nS \quad (15)$$

(R<sup>2</sup> = 0.99935; Adj. = 0.99907)

$$nS+SF = 15.5 - 4.99 \cdot nS + 0.65 \cdot (nS)^2 \quad (16)$$

(R<sup>2</sup> = 0.9985)

When compared between then, nS+SF decreased 19% (nS) and 42% (SF) the minimum time required reaching the maximum temperature. Between individual additions, nS decreased 29% in relation to SF. In the last case, the higher of SP dosage used in nS was not enough to hinder the reduction of time in relation to SF. Therefore, for this compositions studied, the nS effect overlap the SP effect.

### 7.3.6 Setting time

In agreement with variation of hydration temperature, ANOVA showed that nS, SF and SP and its interaction are significant to the setting time, as shown in Fig. 10. The discussion of effects of hydration temperature is valid to justify the results of setting time. The regression models estimated by the original variables are given by equations 17 to 19.

$$SF = 248 + 80 \cdot SP - 8.65 \cdot SF + 4.5 \cdot SP \cdot SF \quad (17)$$

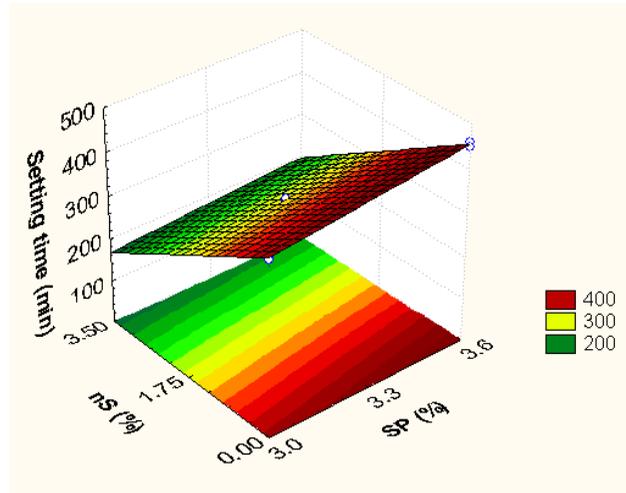
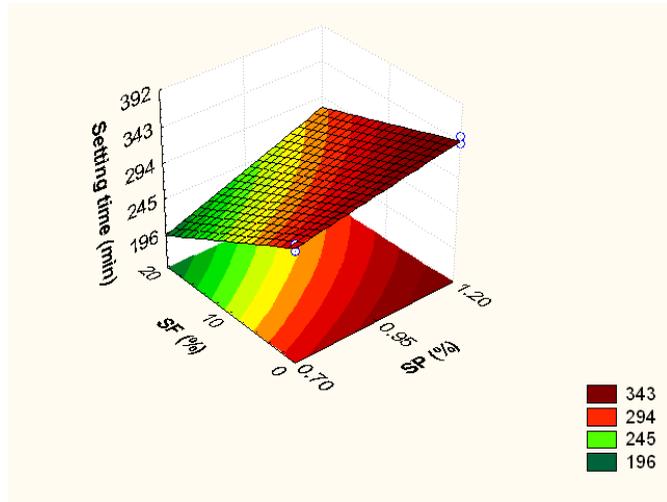
(R<sup>2</sup> = 0.98722; Adj. = 0.98083)

$$nS = 171 + 79.2 \cdot SP - 40 \cdot nS - 9.52 \cdot SP \cdot nS \quad (18)$$

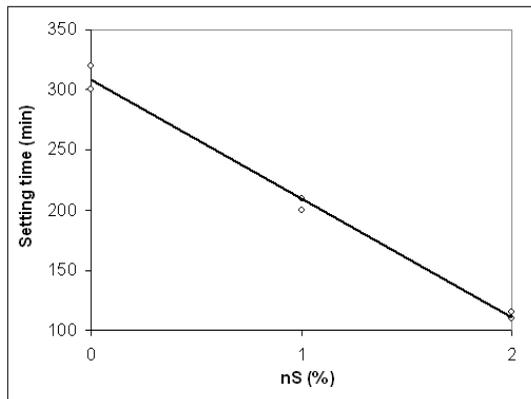
( $R^2 = 0.99883$ ; Adj. = 0.99824)

$$nS + SF = + 308 - 99.8 \cdot nS \quad (19)$$

( $R^2 = 0.992$ )



**Figure 10** Variation of setting time initial on the mortar with the (a) SF, (b) nS and (c) nS+SF content.



(c)

**Figure 10 (Cont.)**

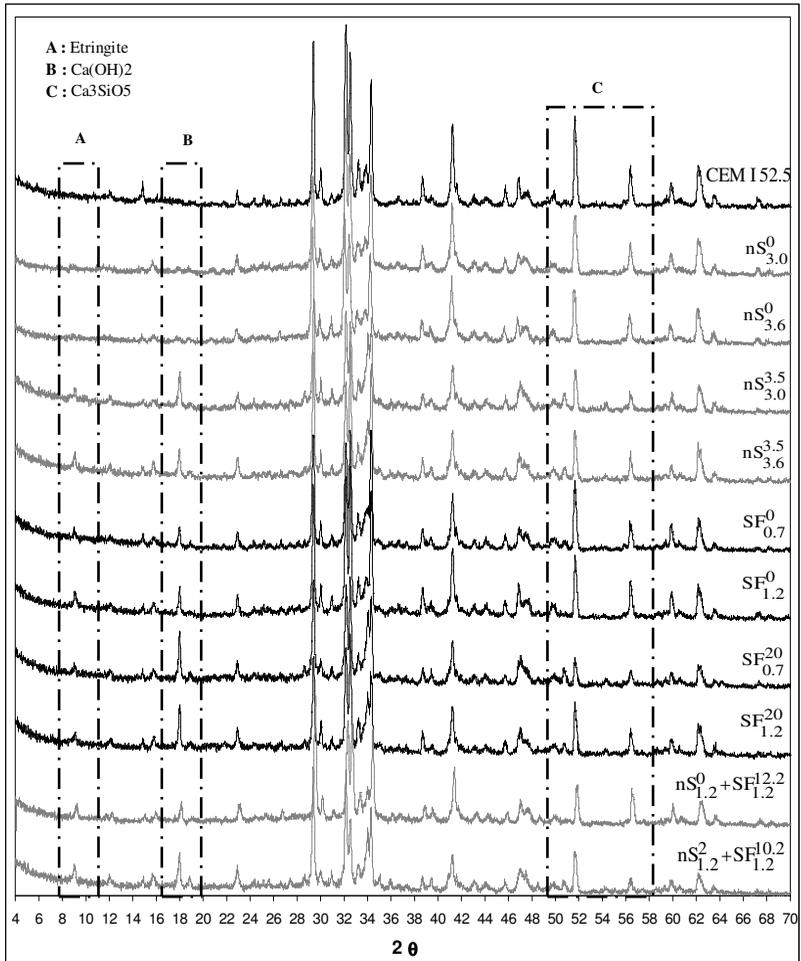
The nS+SF showed a minimum setting time lower than nS (35%) and SF (60%). For individual addition, nS decreased 39% in relation to SF. These results show that the setting process started earlier when nS is added in mixture. The mortar with individual nS has more SP than SF, but showed lower setting time, indicating high reaction energy compared to SF.

### 7.3.7 Phase formation by XRD

The influence of nS, SF and SP on formation of crystalline phases were observed by X-ray diffractograms, as shown in Fig. 11. For samples with SF, the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in all diffractograms shows that the rate of hydration is similar. When the reference samples (SF = 20% and SP = 0.7%) reach the maximum temperature of hydration, the other samples are already in the acceleration stage (see Figure 8).

Nevertheless, it is possible to see the influence of SF on the formation of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and ettringite ( $\text{C}_6\text{A}\bar{3}\text{H}_{32}$ ) as well as on partial consumption of the  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  phase. The results indicate that the SF addition accelerate the reactions. In addition, samples with smaller SP content showed a slight rise in the peak of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  when compared with those having higher SP amounts. Samples having a fixed amount of nS admixtures show similar XRD spectra. The small variation of the SP added is responsible for closer times to reach the maximum temperature hydration. When samples with nS and SF are compared, it was observed that the intensity of the  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  peak is higher with SF. This fact can be

attributed to the lower amount of SP used in the SF containing mixture and its relatively higher hydration rate.



X Superscript indicate nS, SF, nS+SF (wt%)  
 X Subscript indicate SP (wt%)

Figure 11 XRD of cement paste with nS, SF and nS+SF at 10h18, 12h30 and 8h10, respectively.

## 7.4 CHAPTER CONCLUSIONS

Mortars with nS, SF, nS+SF addition and (water/total solids) content ratio below 16% were characterized by the flow table spread test and rheometer (Viscomat PC), simultaneously. The characterization of low fluidity mortar formulations is limited in the rheometer, while those highly fluid are difficult to be tested by the flow table spread test. The addition of nS, SF and nS+SF modified the characteristic of all mortar. The control of the SP content is crucial to assure the correct workability in both tests. However, the effect of other admixtures can not be neglected and, in general, nS is more influent than SF.

The use of experimental design with multiple regression equations is an appropriate tool to help to get optimal mortar formulations. The interaction between factors was significant in practically all the properties studied. In the hardened state for example, the interaction between W/B with nS and SF, is responsible by variation (higher or lower) between maximum performance and the mortars without nS or SF. In relation to maximum compressive strength results, mortars with nS+SF increased 13% (nS) and 8% (SF). Therefore, the nS+SF combination assures optimal performance, while the single action of nS is less effective.

The maximum air content incorporated showed that SF increased 24% (nS+SF) and 95% (nS). Probably, the content used (SF = 20%) was responsible for this results. The minimum fresh apparent density showed that SF decreased 11% when compared to nS.

For minimum time to reaching the maximum temperature showed that nS+SF decreased 19% (nS) and 42% (SF). For nS, the time decreased 29% in relation to SF. Between minimum setting time results, nS+SF showed lower than nS (35%) and SF (60%), while to individual addition, nS decreased 39% in relation to SF. For individual addition, the higher of SP dosage used in nS was not enough to hinder the reduction of time in relation to SF.

Mortars prepared with W/B = 0.43 showed equal compressive strength (74 MPa). For W/B below 0.43, SF showed the best performance, while for W/B > 0.43, nS addition generated higher compressive strength. When comparative studies between additions (nS and SF) are accomplished (e.g in compressive strength values), it is very important to associate the type of addition with the quantity of water added in the mixture, since the interaction between nS or SF and water is significant. Therefore, the maximum compressive strength is dependent on the amount of added water, which is also dependent of the

type of addition used. This last variable depends of the physical chemistry characteristics.

## 7.5 REFERENCES

- [1] M. N. Rahaman. Ceramic processing and sintering. New York: Marcel Dekker, 1995. 770 p.
- [2] J. E. Funk and D.R. Dinger. Kluwer Academic Publishers. Boston, 1993. 824 p.
- [3] C. C. Furnas. Ind. Eng. Chem., 1931, 23, 1052–1058.
- [4] A. H. M. Andreasen and J. Andersen. Kolloid-Z, 1930, 50, 217–228.
- [5] J. S. Reed. Principles of Ceramics Processing. 2<sup>nd</sup>.ed., Ed. John Wiley; New York, 1938, 640 p.
- [6] R. Y. Yang; A. B. Yu; S. K. Choi; M. S. Coates and H. K. Chan. Powd. Tech., 2008, 184, 122-129.
- [7] E. Kissa. Dispersions: characterization, testing and measurement. New York: Marcel Dekker, 1999, 708 p.
- [8] M. Wiesner and Jean-Yves Bottero. Environmental nanotechnology applications and impacts of nanomaterials. 2007, 540 p.
- [9] R. K Iler. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: John Wiley, 1979. 866 p.
- [10] C. F. Ferraris, K. H. Obla and R. Hill. Cem. Conc. Res., 2001, 31, 245-255.
- [11] M. Collepardi, O. Olagot, J. J. Skarp and R. Troli. Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes. Proceedings of the international conference in concrete cinstructions-innovations and developments in concrete materials and constructions, Dundee, Scotland, UK, 9-11 September, 2002, pp 473-483.
- [12] J. Björnström, A. Martinelli, A. Matic, L. Börjesson and I. Panas. Chemical Physics Letters, v. 392, 2004, p. 242-248.
- [13] G. Li. Cem. Conc. Res., 2004, 34, 1043-1049.
- [14] H. Li, H. Gang, X. Jie, J. Yuang, J. Ou. Comp. Part B: Eng., 2004, 35, 185-189.
- [15] S. Collepardi, A. Borsoi, J.J. O. Olagot, R. Troli, M. Collepardi and A. Q. Cursio. Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. – 5-7 July 2005, 55-66.
- [16] T. Ji. Cem.Conc. Res., 2005, 35, 1943-1947.

- [17] H. Li, M. Zhang and J. Ou. *Wear*, v. 260, n. 11-12, pp. 1262-1266, 2006.
- [18] J. Y. Shih, T. P. Chang and T. C. Hsiao. *Mat. Sci. Eng. A*, 2006, 424, 266-274.
- [19] J. Byung-Wan, C. H. Kim, G. Tae and J. B. Park. *Const. Build. Mat.*, 2007, 21, 1351-1355.
- [20] Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu and C. Rongshen. *Const. Build. Mat.*, 2007, 21, 539-545.
- [21] K. L. Lin, W.C. Chang, D.F. Lin, H.L. Luon and M.C. Tsai. *Jour. Envir. Manag.*, 2008, 88, 708-714.
- [22] EN 197-1:2004. Cement: Composition, specifications and conformity criteria for common cements.
- [23] EN 1015-3:2007. Methods of test for mortar for masonry. Part 3: Determination of consistency of fresh mortar (by flow table).
- [24] EN 1015-7: 2007. Methods of test for mortar masonry - Part 7: Determination of air content of fresh mortar.
- [25] EN 196-3:2005. Methods of testing cement: Determination of setting time and soundness.
- [26] P. F. G. Banfill. The rheology of fresh cement and concrete - a review. In. *Proceedings of the 11th international cement chemistry congress*, 2003.
- [27] I. Older. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2004. 1057 p.
- [28] A. M. Neville. *Properties of concrete*, 4th ed., John Wiley & Sons, New York, 1996. 884 p.
- [29] L. T. Zhuravlev. *Lang.*, 1987, 3, 316-318.
- [30] C. Jolicoeur and M. A. Simard. *Cem. Concr. Comp.*, 1998, 20, 87-101.

## 8 EFFECT OF NANOSILICA AND MICROSILICA ON THE MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF CEMENT PASTE AND MORTARS\*

### 8.1 INTRODUCTION

The cement hydration is a chemical process that is responsible for the formation of the hydrated phases, where tricalcium silicate ( $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  or  $\text{C}_3\text{S}$ ) and dicalcium silicate ( $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  or  $\text{C}_2\text{S}$ ) are responsible for the hardening in the first and later ages, respectively. Both of them produce calcium silicate hydrate ( $\text{CaO}_x\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}_y$  or C-S-H) which is the most important phase of a cement paste. In addition, the silicate hydration is always accompanied by formation of the calcium hydroxide ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  or CH). When tricalcium aluminate ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{C}_3\text{A}$ ) reacts with calcium sulfate present in aqueous medium, ettringite ( $\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaSO}_4\cdot 32\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{C}_6\text{A}\hat{\text{S}}_3\text{H}_{32}$  or  $\text{AF}_t$ ) is produced, while ferrite ( $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  or  $\text{C}_4\text{AF}$ ) produces ( $\text{Ca}_2[(\text{Al},\text{Fe})(\text{OH})_5]_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), that is similar to calcium aluminate cement hydrate.<sup>1,2</sup> In contrast to C-S-H, CH is a compound with a defined stoichiometry, presenting large crystals with distinctive hexagonal-prismatic morphology. Compared with C-S-H, the strength-contributing potential of CH due to van der Waals forces is limited as a result of a considerably lower surface area. In the presence of CH, the durability of a hardened cement paste to acidic and sulfate waters is reduced.<sup>3</sup>

When the amorphous silica is incorporated in cement paste, mortar or concrete, the reactions with CH, also known by Portlandite (P), are expected. Those reactions produce C-S-H that is responsible for an ultimate increase of strength, chemical resistance and decreased water absorption.<sup>4</sup> In addition, when the low water content is used, economical advantages and higher durability are expected. However, when the mortars with nS and SF are produced using the low water content,<sup>5</sup> the manufacture and the rheological characterization of these materials are difficult due to the distinctive physical and chemical properties of nS and SF. In this case, the tendency to add extra amount of water seems obvious, but the benefits of mineral additions on the hardened state properties would be minimized. Therefore, the cement hydration is a complex mechanism influenced by the physical and chemical parameters, such as nature and fineness of cement,

---

\* Submitted for publication in **Advances in Applied Ceramics**, 2009.

temperature, the presence of chemical additives and mineral additions.<sup>2,6,7</sup>

On the surface of the colloidal silica, silanol groups (=Si-OH) are responsible for the adsorption of ionic or organic materials.<sup>8</sup> The fineness of particles and their high specific surface area improve their reactivity,<sup>9</sup> which is responsible for stronger chemical interactions at the interfaces,<sup>10</sup> when compared to the other mineral additions.

In an aqueous medium, the amorphous silica shows also a high tendency to dissolution and its stability, aggregation and settling are modified.<sup>11</sup> Siloxane groups (Si-O-Si) are formed and a three-dimensional rigid cross linked polymeric structure is produced.<sup>12</sup> The structure formed, also known as gel, is accompanied by a strong viscosity increase, where the relative rates of hydrolysis and condensation determine the final structure of the gel.<sup>13</sup> According to Sellergren,<sup>14</sup> the pH of the solution determines whether the rate limiting step for the reaction of silanes in the sol is hydrolysis or condensation. At low pH, the polymer growth is favoured over cross-linking, while at high pH the growing polymer chains tend to crosslink rapidly and form particulates that aggregate, forming heterogeneous structures. In addition, the porosity of the dried gel is influenced by the drying conditions. In the case where the solvent and gel have high interfacial surface tension, removal of solvent by evaporation will cause the gel to shrink and the open channels.<sup>14</sup>

The ultra-fine particles in solution have a stronger tendency to the agglomeration<sup>15</sup> due to van der Waals and electrostatic forces and decrease the free surface area of particles.<sup>16,17</sup> In this situation, it is necessary to add a superplasticizer, which will be adsorbed on the surface of the mineral additions modifying its interaction with the liquid medium and improving the particle packing. Achieving the maximum packing density on the consolidated product has been the goal of the researchers that wish to produce high strength materials. Higher density is obtained when the arrangements of solid particles are improved. In addition, the densification and the mechanical properties in the hardened state are improved when, in the fresh state, a higher level of points of contact of the solids particles is obtained. According to Yang *et al.*,<sup>18</sup> the arrangement of structures is influenced by the particles size and the network becomes lower rigid when the mean particles size decreases from 10 to 1  $\mu\text{m}$ .

The purpose of this paper is to report the effects of nano and micro-sized amorphous silica on the chemical and microstructural features of cement pastes and mortars. Samples with the water-to-binder

ratio ( $W/B = 0.35$ ) were prepared and characterized by thermogravimetric analysis (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and compressive strength, after 7, 28 and 90 days curing.

## 8.2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

### 8.2.1 Materials, cement paste and Mortar Mixing

The chemical compositions of the starting materials used in this study are listed in Table 1. The particle size distribution obtained using laser diffraction of the Portland cement and microsilica (SF) are given in Fig. 1 (a) and (b), respectively. The Portland cement used was CEM I - 52.5R (Portugal), classified by the EN 197-1,<sup>19</sup> standard with Blaine specific area of  $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$  and density of  $3.1 \text{ g}/\text{cm}^3$ .

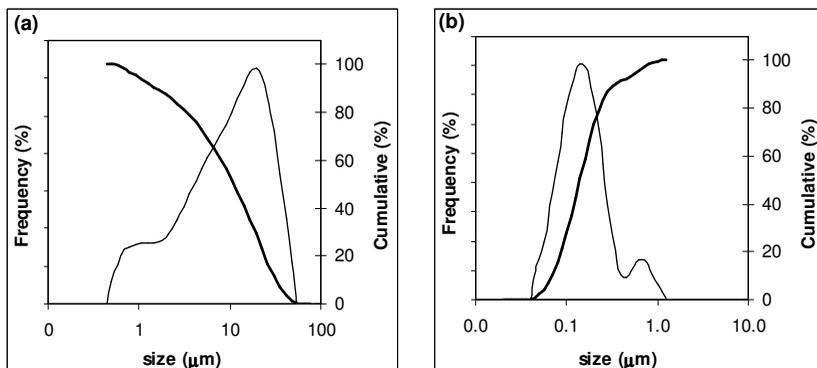
The superplasticizer (SP) was a polycarboxylic acid-based admixture (Glenium 51, Germany) with density between  $1.067\text{-}1.107 \text{ g}/\text{cm}^3$  and solids content between 28.5-31.5 wt%. The nS slurry (Levasil<sup>®</sup> 300/30%, Germany) contains 30 wt% solids corresponding to a  $1.21 \text{ g}/\text{cm}^3$  density. Nanosilica particles have an average size of 9 nm, and specific surface area of  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . The microsilica (920 D, Elkem, Norway) shows a specific surface area of  $18.41 \text{ m}^2/\text{g}$  (BET), density of  $2.2 \text{ g}/\text{cm}^3$  and the average particle size of 0.15 microns. A commercial sand, composed by four size fractions (1.2, 0.6, 0.3 and 0.15 mm), each one corresponding to 25 wt%, was used as aggregate in the mortar.

The cement paste (see Table 2) was characterized through XRD, TGA and SEM, while the mortars (see Table 3) were investigated by compressive strength. All the samples were tested after 7, 28 and 90 days of curing.

**Table 1 Compositions (in wt%) of the Portland cement (CEM I-52.5R), nanosilica (nS), and microsilica (SF).**

<b>Component (in wt. %)</b>	<b>Portland Cement</b>	<b>Nanosilica (NS)</b>	<b>Microsilica (SF)</b>
SiO <sub>2</sub>	20.6	99.4	91.3
CaO	62.79	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.84	0.075	-
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.15	-	-
SO <sub>3</sub>	3.55	< 0.1	-
MgO	1.93	-	-
K <sub>2</sub> O	0.7	-	-
Na <sub>2</sub> O	0.9	0.45	1.4
Loss On Ignition	3.2	-	2.5
C <sub>3</sub> S	55	-	-
C <sub>2</sub> S	19	-	-
C <sub>3</sub> A	10	-	-
C <sub>4</sub> AF	7	-	-
Ca (ppm)	-	10	-
Fe (ppm)	-	25	-
Zn, Pb and Cu (ppm)	-	< 0.1	-

Standard cement chemistry notations: C: CaO; S: SiO<sub>2</sub>; A: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; F: Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Fig. 1** Particle size distribution of (a) Portland cement (CEM I-52.5R), and (b) microsilica (920D), SF.

**Table 2** Formulations of cement pastes.

Mixture	Cement pastes components				
	Water (ml)	Cement (g)	SF (g)	nS (g)	SP (g)
SF (0)	35	100	0	0	1.2
SF (20)	35	80	20	0	1.2
nS (0)	35	100	0	0	3
nS (3.5)	35	96.5	0	3.5	3
nS+SF (0+12.2)	35	87.8	12.2	0	1.2
nS+SF (2+10.2)	35	87.8	10.2	2	1.2

**Table 3** Formulations of mortars.

Mixture	Mortars components					
	Water (ml)	Cement (g)	Sand (g)	SF (g)	nS (g)	SP (g)
SF (0)	203	580	1160	0	0	7.0
SF (20)	203	464	1160	116	0	7.0
nS (0)	203	580	1160	0	0	17.4
nS (3.5)	203	559.7	1160	0	20.3	17.4
nS+SF (0+12.2)	203	509.2	1160	70.8	0	7.0
nS+SF (2+10.2)	203	509.2	1160	59.2	11.6	7.0

For XRD and TGA, the samples were fragmented into a powder and the material which passed through a 75  $\mu\text{m}$  sieve was used. XRD was conducted in a Rigaku Geigerflex diffractometer with a  $\text{CuK}\alpha$  radiation source at a scanning speed of  $0.02^\circ/\text{s}$ . For thermogravimetric analysis (Shimadzu, TGA-50), the temperature of the test ranged between 27 to  $1000^\circ\text{C}$ , the heating rate was  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , using  $\text{N}_2$  as atmosphere at a flow of  $40 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

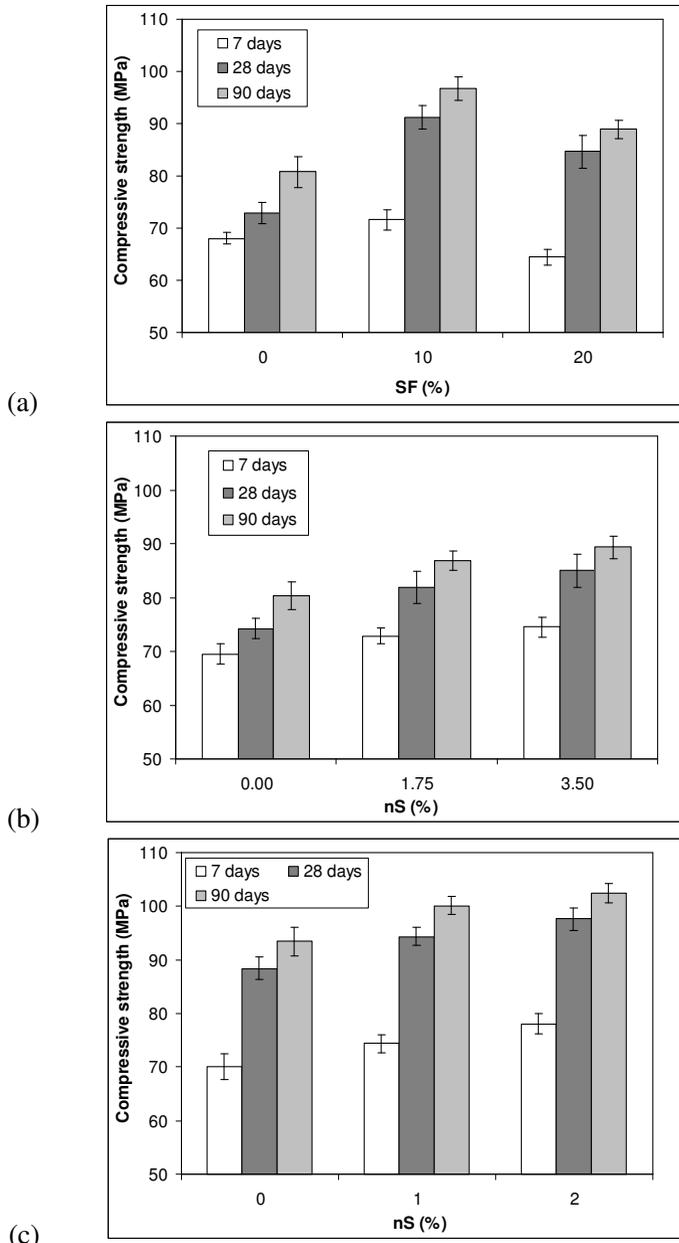
The microstructural investigation was performed by Hitachi SU-70 model SEM and the samples ( $30 \times 30 \times 50 \text{ mm}$ ) were dried at  $100^\circ\text{C}$  for 24h then sputtered with a gold thin film. The mortar specimens with  $40 \times 40 \times 160 \text{ mm}$  were prepared according to the EN 196-1 standard.<sup>20</sup> After demoulding, the mortars were immersed into the water for 7 days and tested (7, 28 and 90 days) according to EN 1015-11 standard.<sup>21</sup>

The lower and upper limits of nS, SF and SP used in this study were established based on fresh state properties, obtained by rheology and flow analysis, reported elsewhere.<sup>5</sup>

## 8.3 RESULTS AND DISCUSSION

### 8.3.1 Compressive strength

The combined effect between mineral addition and lower W/B ratio results in higher compressive strength of mortars. Fig. 2 shows that all samples with mineral additions reached higher strength when compared with the respective reference sample, named herein as REF (nS = SF = 0%). In addition, the mortars with nS+SF showed better results than those of the individual nS or SF additions. The maximum compressive strength of nS+SF, SF and nS reached 103, 97 and 89 MPa, respectively, after 90 days curing. By comparing each single addition, nS showed better results in the first ages (7 days), while SF at 28 and 90 days. In the first ages, the beneficial effect assured by increasing the surface area available for reaction seems to contribute to the evolution of compressive strength. However, after 28 and 90 days, this action seems to be insufficient to reach the benefits induced by SF. Probably the continuous size distribution of SF may have contributed to improve the densification of material, indicating the more compact matrix. For nS, the strong tendency to produce agglomerates may decrease the packing of the particles in the matrix.



**Fig. 2 Compressive strength of mortars (a) SF (b) nS (c) nS+SF, after curing at 7, 28 and 90 days.**

In addition, the faster formation of the gel (due to the higher percentage of nS) influences significantly the rheological properties of mortars<sup>5</sup> and hinders their workability. The compressive strength of mortars with 20% SF at 28 days decreased 5% in relation to REF. The higher cement substitution is responsible for this result. The precise amount that ensures maximum mechanical strength was not defined, since the amounts were defined based on workability tests.<sup>5</sup>

### 8.3.2 Thermal analyses

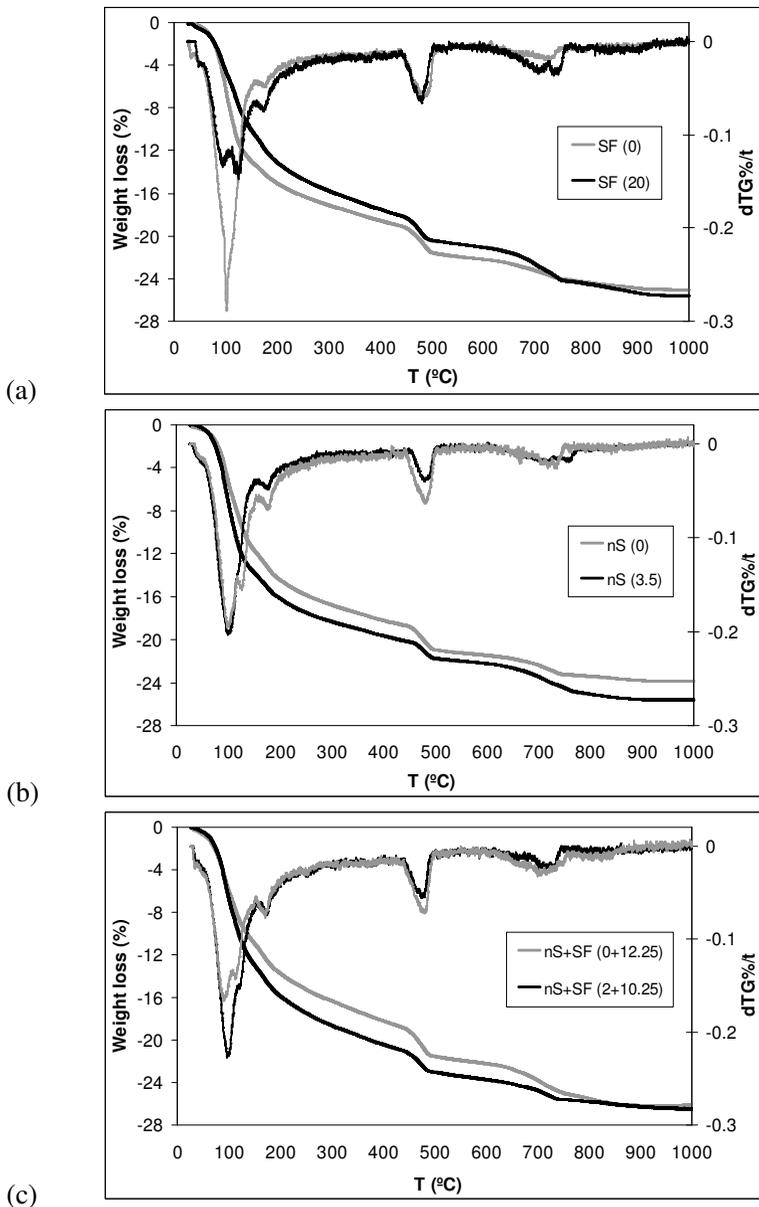
Thermal analysis is an important experimental procedure used as a measure of the cement hydration and consumption of CH due to pozzolanic reactions.<sup>22</sup> In addition, various products can be detected by differential thermal analysis (DTA) and TGA (see Table 4).<sup>2</sup>

**Table 4 Expected temperature regions for the endothermic decomposition of main components in a cement paste.<sup>2</sup>**

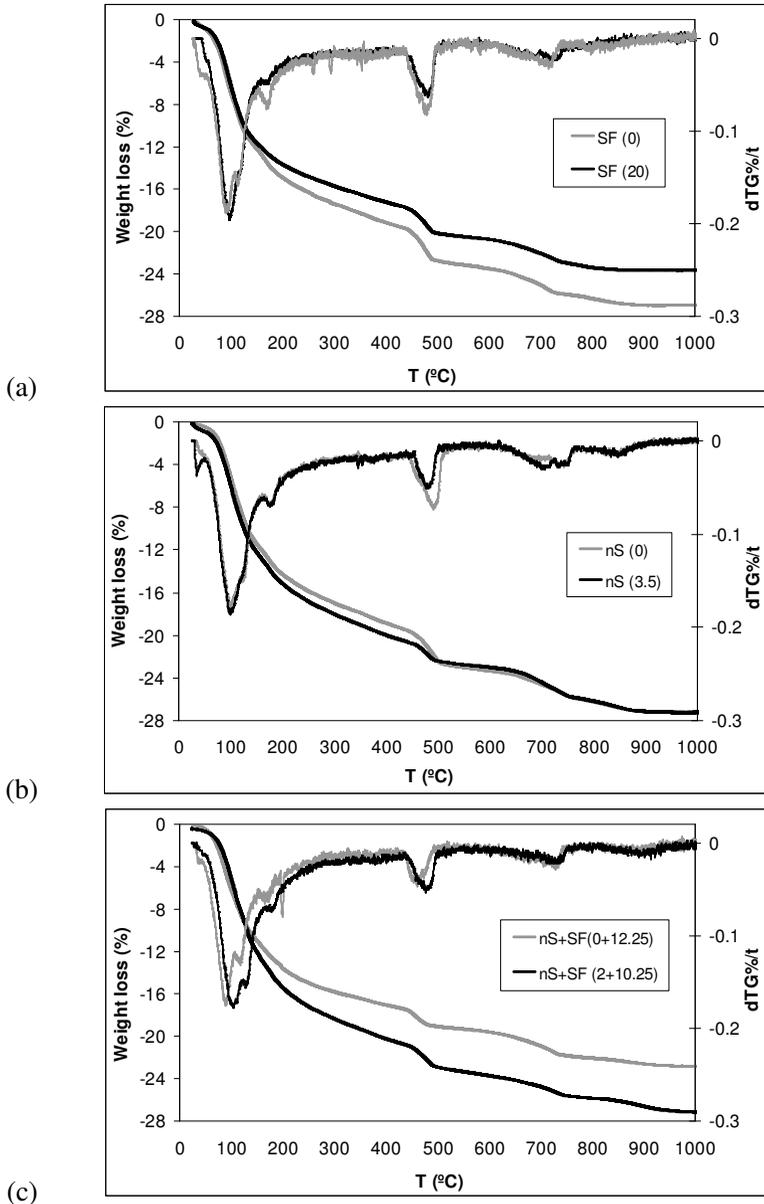
Phases	Temperature (°C)
Evaporation of water	~ 100
Partial dehydration of C-S-H	115 - 125
Partial dehydration of AF <sub>t</sub>	120 - 130
Partial dehydration of AF <sub>m</sub>	180 - 200
Dehydration of CH	450 - 550
Decomposition of CC	800

The amount of CH in a cement paste can be used as an indication to the evolution of the hydration. According to Taylor,<sup>2</sup> this estimation is erroneous if it is calculated assuming the weight of starting or dry samples as reference for the loss determination. In particular, the moisture content of samples may vary significantly. Therefore, the weight of the calcined samples was used as a reference for this determination.

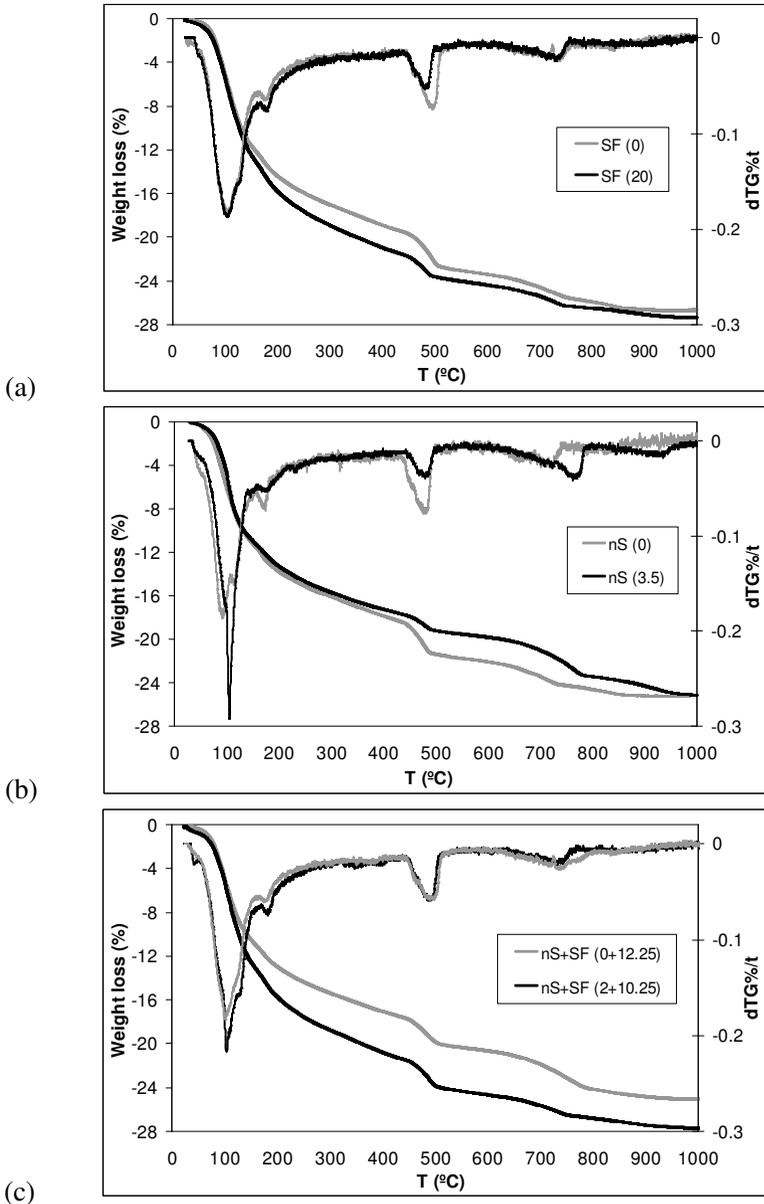
Figs. 3 to 5 show the TGA curves with major weight losses occurring in the following regions: (i) 100-200°C (water, C-S-H and aluminates decompositions); (ii) 420-510°C (CH decomposition); (iii) and 580-840°C (calcium carbonate decomposition - CC).



**Fig. 3** Weight loss (%) and dTG curves of pastes (a) SF (b) nS (c) nS+SF, after 7 days curing.



**Figure 4** Weight loss (%) and dTG curves of pastes (a) SF (b) nS (c) nS+SF, after 28 days curing.

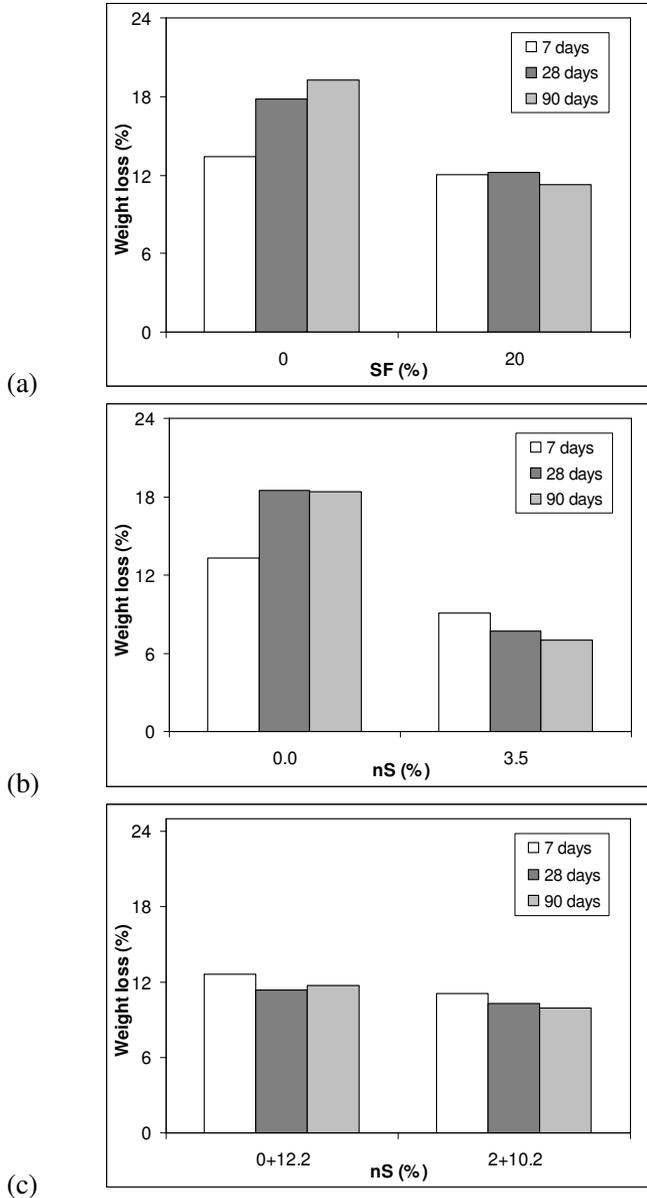


**Fig. 5** Weight loss (%) and dTG curves of pastes (a) SF (b) nS (c) nS+SF, after 90 days curing.

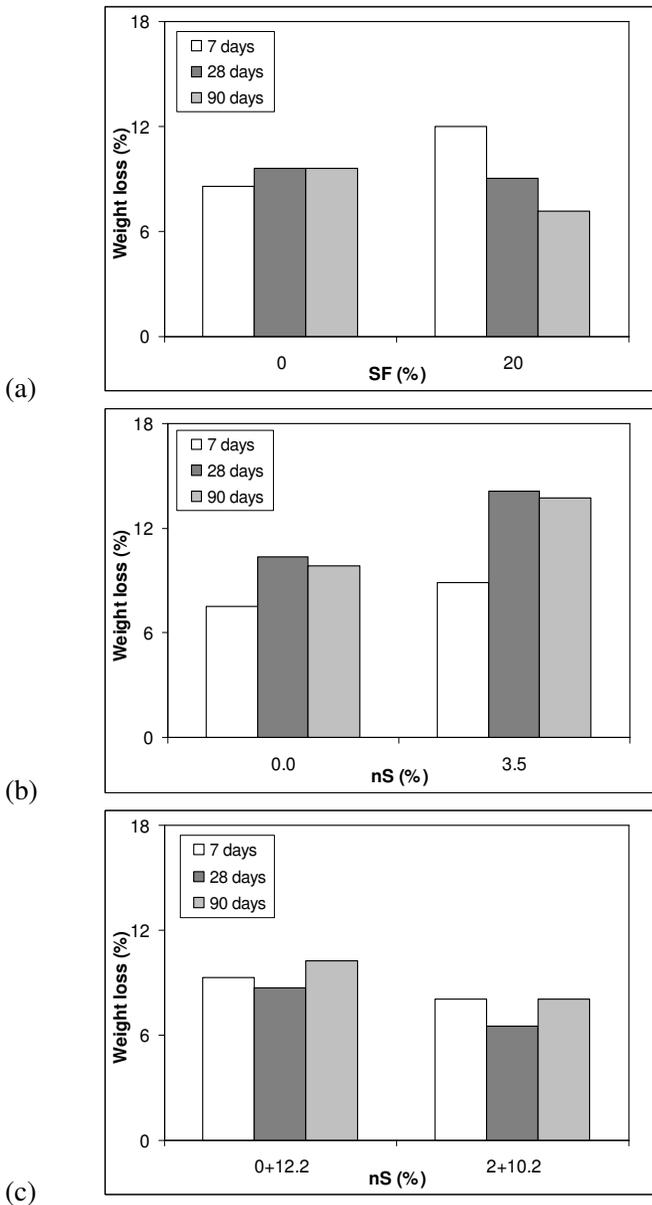
For 7 and 28 days (up to 400°C), samples with 3.5% nS and 2+10.2% nS+SF, showed a higher weight loss when compared to REF (0% nS and 0+12.2% nS+SF), while for 20% SF it is lower than that of 0% SF. In the first case, the results suggest that these compositions increased the phase formation in relation to REF, while for 20% SF the higher substitution of cement could influence the amount of the phase formation. For 90 days (up to 400°C), materials with 2+10.2% nS+SF and 20% SF show higher weight loss than REF, while between 0% and 3.5% nS samples no difference is detected. In the last case, the poorer dispersion of nS in mixture can influence the results.

The decomposition of C-S-H and aluminates was not quantified individually, because they have similar interval of weight loss. According to Taylor,<sup>2</sup> and Ramachandran and Beaudoin,<sup>23</sup> the endothermal peaks of ettringite may be identified in the temperature range of 115-130°C, while C-S-H gel formation occurs below 150°C.

The weight loss estimations of CH and CC are summarized in Figs. 6 and 7. Fig. 6 shows that the content of CH increased in the cement pastes without mineral additions for longer curing times, as a consequence of the expected cement hydration evolution.<sup>1</sup> However, when nS and SF are added, the amount of CH decreased in relation to REF. By comparing the single action of each, it may be concluded that nS presents a higher effectiveness in the CH consumption when compared to SF. Fig. 7 shows that carbonation occurs in all pastes tested. Referring to the carbonation (7 and 90 days), the REF (Fig. 7a-c) and 3.5% of nS (Fig. 7b) present an increasing effect, while the 20% of SF (Fig. 7a) decreased and the 2+10.2% of nS+SF (Fig. 7c) maintained the same level. In addition, for 2+10.2% nS+SF sample showed lower carbonation in relation to 3.5% nS and 20% SF samples. Probably the synergetic effect between nS and SF improves the results. When the analysis is performed at the same age, samples with nS (0 and 3.5%) increased the carbonation, while SF (0 and 20%) and nS+SF (0+12.2% and 2+10.2%) decreased. Again, for 3.5% nS sample showed higher carbonation than other compositions. However, for the formulation with 3.5% nS the viscosity increased markedly during mixing, leading to a more inhomogeneous dispersion. When the all carbonation results were analyzed, it was not possible to clearly identify a dominant factor (time or mineral addition) because no trend was straightforward.



**Fig. 6** Weight loss (%) attributed to the CH decomposition in pastes with (a) SF, (b) nS, (c) nS+SF, for 7, 28 and 90 days curing.

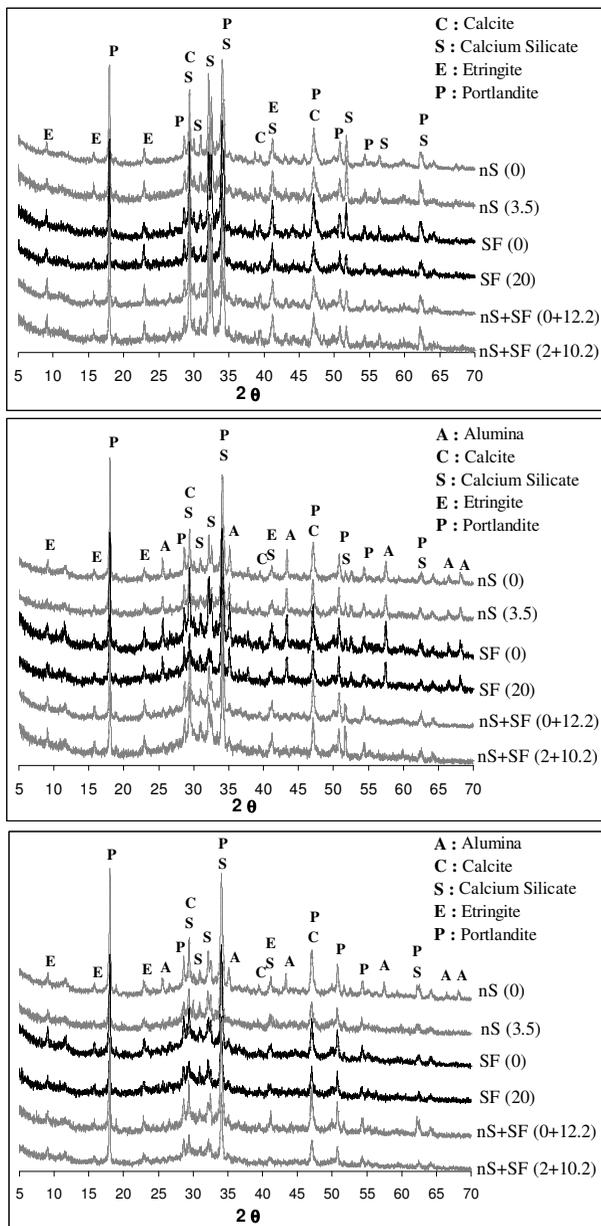


**Fig. 7** Weight loss (%) due to calcium carbonate decomposition in pastes with (a) SF, (b) nS, (c) nS+SF, for 7, 28 and 90 days curing.

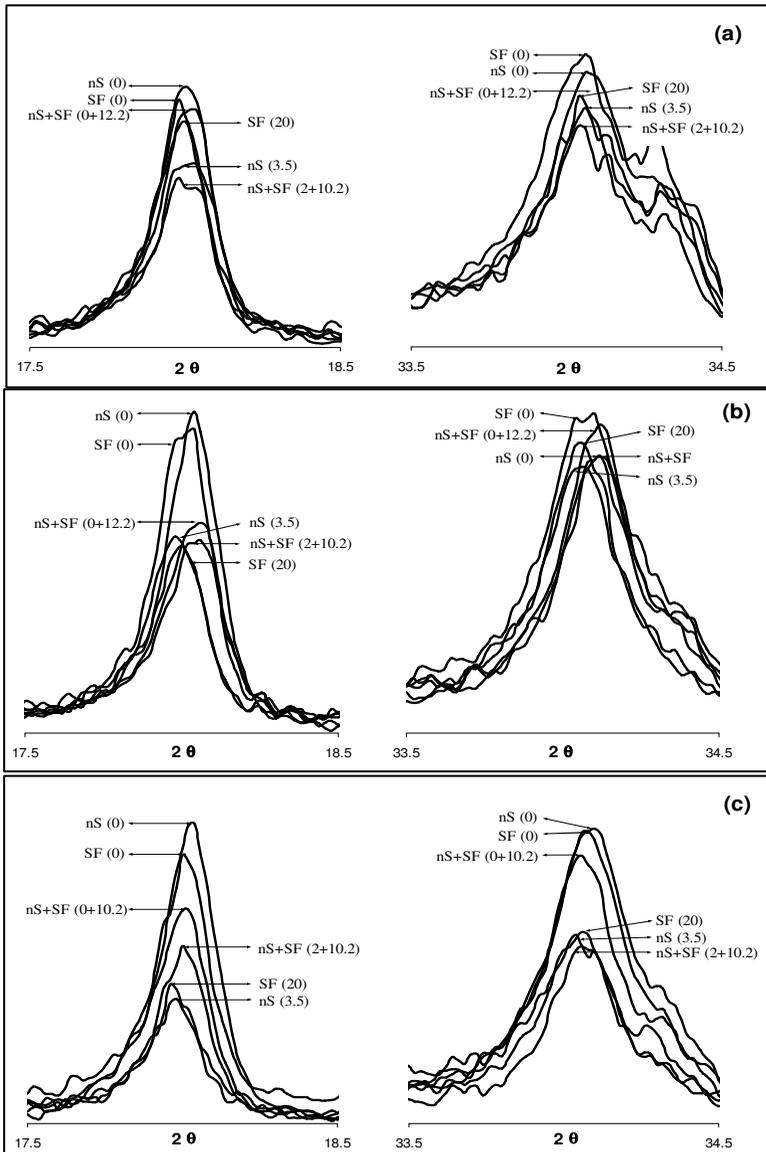
### 8.3.3 Phases formation

Fig. 8 shows the main crystalline phases identified at all cement paste studied: Ettringite (E),<sup>24</sup> calcite (C),<sup>25</sup> calcium silicate (S)<sup>26-28</sup> and portlandite (P).<sup>29</sup> The C-S-H was not identified, as expected from its amorphous character. In addition, the alumina peaks (A)<sup>30</sup> between 25-30°, 40-45°, 55-60° and 65-70° shown in Fig. 8b (nS = SF = 0%, nS = 3.5% and SF = 20%) and Fig. 8a (nS = 0%) are related to the calcined alumina added in mixtures. Initially, the authors wished to carry out a quantitative analysis of Ca(OH)<sub>2</sub>, using calcined alumina, as an internal standard. The calcined alumina (10 wt%) was added in samples after fragmentation of cement paste (before XRD test). However, the quantitative analysis was not used, because the results were not accurate enough. In general, the results indicated that the substitution of cement by mineral addition did not cause significant differences in the X-ray spectra, except in the peak intensity of portlandite (P).

Fig. 9 shows that nS or SF addition decreases the portlandite peak intensity in relation to the REF for all ages. For the studied interval (5° to 70°), portlandite showed a main diffraction peak at 34.102° (2.6270 Å) and a secondary diffraction peak at 18.008° (4.9220 Å). For the samples cured for 7 days, the addition of nS clearly results in higher portlandite consumption than that of achieved by using SF. However, a synergetic effect seems to occur and maximum attenuation is observed by adding of 2+10.2% nS+SF sample. The role of nS is easily confirmed by the minor differences between 0% (nS and SF) and 0+10.2% nS+SF samples. After 28 days curing, differences in the pozzolanic reaction assured by nS and SF additions are now minor, suggesting that kinetic aspects are controlling the portlandite consumption reaction. For later curing ages, the larger SF particles have enough time to react with the portlandite grains. The same tendency is observed for 90 days curing.



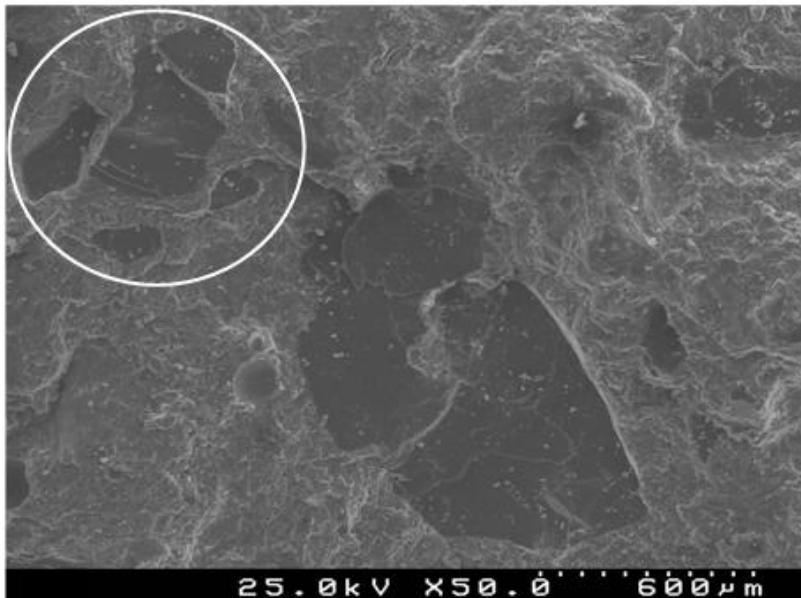
**Fig. 8 XRD of cement pastes with nS, SF, and nS+SF, after (a) 7, (b) 28 and (c) 90 days curing.**



**Fig. 9 Evolution of Portlandite (P) peaks located at 18.008° and 34.102° (2 $\theta$ ), for cement pastes with nS, SF and nS+SF after (a) 7, (b) 28 and (c) 90 days.**

### 8.3.4 Microstructural aspects

When the low W/B content ratio is used to prepare a mortar or a concrete, a denser material is obtained and higher compressive strength is expected. However, the internal friction between surface grains and also agglomeration of particles are intense. As a consequence, the homogenous dispersion of solids grains in the hardened state of mortar (0.35 W/B and 0% SF) is poor (see Fig. 10).



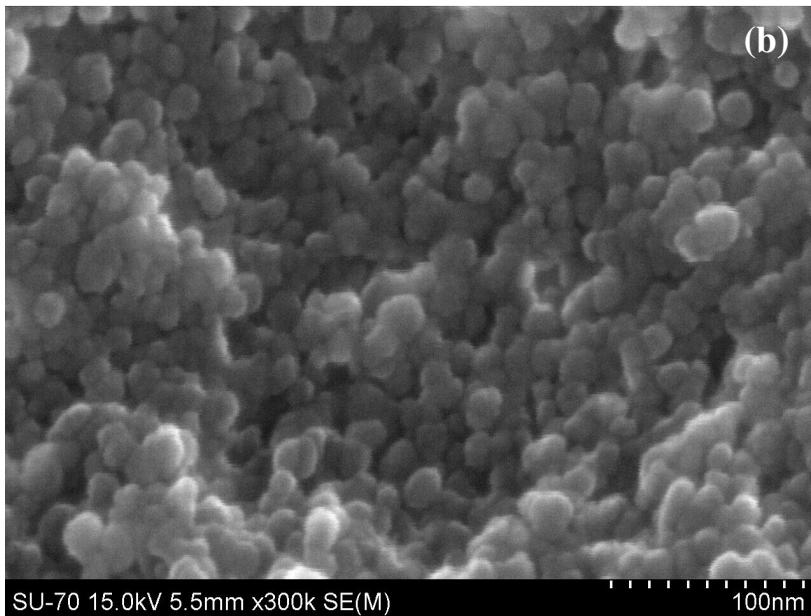
**Fig. 10** SEM image showing the poor dispersion of solid grains in the mortar without mineral addition (W/B = 0.35 and SF = 0%).

When round aggregates are used in mixtures they improve the workability, while the irregular-shaped aggregates develop stronger bonds with the cement paste.<sup>31</sup> When the grains having concave shape are added in mixture, the fulfillment of intergranular space between the grains becomes more difficult, and the particle packing diminishes.<sup>32</sup> In this case, the addition of spherical particles, such as nS or SF can act as a lubricant, decreasing the internal friction between grains. In addition, the particle packing is higher for isotropic structures formed from spherical grains due to easily orientation or settlement.<sup>31</sup> Fig. 11 (a) and (b) show the particle size distribution of SF in cement paste with 0.35

W/B and 2+10.2% nS+SF, and the nS discrete particle size distribution (0.35 W/B and 3.5% nS), respectively.

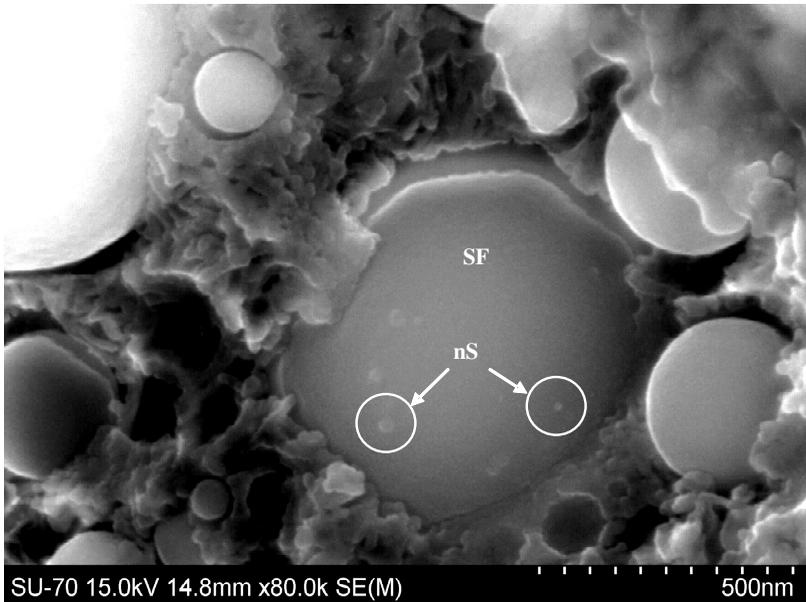


**Fig. 11 SEM image of paste showing (a) the size distribution of SF (W/B = 0.35 and nS+SF = 2+10.2%) and (b) discrete size distribution of nS (W/B = 0.35 and nS = 3.5%).**



**Fig. 11 (Cont.)**

Fig. 12 shows a white circle enlarged from Fig. 11a, where the size difference between SF and nS is observed significantly. For SF, the continuous particle size distribution can improve the packing density when compared to discrete size distributed nS particles. According to Furnas,<sup>31</sup> the maximum packing of particles occurs when the finer particles fill the empty space within the larger particles. This behavior confirms our results of the compressive strength tests. The nS particles enhance the cement reactions in the fresh state and increase the mechanical strength in the early ages (Fig. 2). However, the agglomeration effect for these particles is very intense.<sup>32</sup> Therefore, the beneficial effects of nS are lower for later ages. According to R. Y. Yang *et al.*,<sup>18</sup> the agglomeration and reduction of particle arrangement is a consequence of van der Waals and electrostatics forces at small distances. Between single additions (nS or SF), the results are poorer than those reached by their combination (nS+SF blend), confirming a synergetic effect.



**Fig. 12** SEM image of paste showing difference size between SF and nS (W/B = 0.35 and nS+SF = 2+10.2%).

#### 8.4 CHAPTER CONCLUSIONS

Cement pastes and mortars containing nS, SF and nS+SF additions were prepared with the low water-to-binder ratio (0.35), and characterized by the TGA, XRD, SEM and compressive strength tests after curing for 7, 28 and 90 days.

X-ray diffraction revealed that the addition of nS and SF did not induce the formation of distinct hydration phases compared to the paste (REF). The only detectable difference corresponds to the Portlandite peak intensity, which tends to diminish for all curing ages with addition of nS, SF and nS+SF. The consumption of the Portlandite corresponds to the known pozzolanic reaction which is more effective with the nS or the combination of 2+10.2% nS+SF samples.

Thermogravimetric analysis showed that CH contents enhanced in the cement pastes without mineral additions for longer curing time, while the amount of CH decreased for the cement paste with the nS and SF. In addition, 2+10.2% nS+SF showed the lower carbonation in relation to 3.5% nS and 20% SF samples, indicating the synergetic effect between nS and SF improves the results.

SEM showed that the using the low water/solids content ratio increases the friction between the surfaces of solids particles in the mixtures, in some cases the dispersion is highly hindered. This effect is more severe with the nS, and the arrangement and packing of particles are poorer. As a consequence, the compressive strength tends to decrease, but it is still superior to the values obtained for REF samples. Maximum compressive strength is obtained by nS+SF, suggesting a combined action in terms of chemical and physical effects.

## References

1. I. Older: 'Lea's chemistry of cement and concrete', 4nd edn; 2004, Oxford: Butterworth-Heinemann.
2. H. F. W. Taylor: 'Cement chemistry', 1990, New York: Academic Press.
3. Mehta PK and Monteiro PJM: 'Concrete - microstructure, properties, and materials' 1993, New York: McGraw-Hill.
4. M. Davraz and L. Gunduz: *Cem. Concr. Res.*, 2005, **35**, 1251-1261.
5. L. Senff, J.A. Labrincha, V.M. Ferreira, D. Hotza., *Adv. Apl. Cer.*, 2009, *in press*.
6. A. M. Neville: 'Properties of concrete', 4nd edn; 1996, New York, John Wiley & Sons.
7. A. Nonat: *Cem. Concr. Res.*, 2004, **34**, 1521-1528.
8. K. Fukushi and T. Sato: *Envirom. Sci. and Technol.*, 2005, **39**, 250-1256.
9. H. E. Bergna and W. O. Roberts: 'Colloidal Silica: Fundamentals and Applications', 2006, New York, Taylor & Francis Group.
10. R. K Iler: 'The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry', 1979, New York: John Wiley.
11. M. Elimelech, R. Williams, J. Gregory and X. Jia: 'Particle Deposition and Aggregation', 1995, Oxford, Butterworth-Heinemann.
12. S. Sakka: 'Handbook of Sol-gel Science and technology: processing, characterization, and Applications', 2005, Springer.
13. B. Sellergren: 'Molecularly imprinted polymers: man-made mimics of antibodies and their applications in analytical chemistry', 2001, Elsevier.
14. T. Vo-Dinh. 'Protein Nanotechnology: Protocols, instrumentation and application', 2005, Humana Press.
15. C. K. Park, M. H. Noh and T. H. Park: *Cem. Concr. Res.*, 2005, **35**, 842-849.

16. C. J. Brinker and G. W. Scherer: 'Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing', 1989, Elsevier science.
17. F. Podczeczek: 'Particle-particle Adhesion in Pharmaceutical Powder Handling', 1998, Imperial College Press.
18. R. Y. Yang; A. B. Yu; S. K. Choi; M. S. Coates and H. K. Chan: Powder Technol., 2008, **184**, 122-129.
19. 'Cement: Composition, specifications and conformity criteria for common cements', EN 197-1:2004.
20. 'Methods of testing cement: Determination of strength', EN 196-1:2005.
21. 'Methods of test for mortar for masonry – Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar', EN 1015-11:1999.
22. S. Wild and J.M. Khatib: *Cem. Concr. Res.*, 1997, **27**, 137-46.
23. V. S. Ramachandran and J. J. Beaudoin: 'Handbook of analytical techniques in concrete science and technology, Principles, techniques, and applications', 2001, New York: Noyes/William Andrew.
24. Powder Diffraction File, Card No. 41-1451: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1989 Swathmore, PA. USA.
25. Powder Diffraction File, Card No. 5-0586: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1992 Swathmore, PA. USA.
26. Powder Diffraction File, Card No. 55-0740: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 2003 Swathmore, PA. USA.
27. Powder Diffraction File, Card No. 1-072-1396: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1968 Swathmore, PA. USA.
28. Powder Diffraction File, Card No. 1-083-0461: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1994 Swathmore, PA. USA.
29. Powder Diffraction File, Card No. 44-1481: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1992 Swathmore, PA. USA.
30. Powder Diffraction File, Card No. 46-1212: Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), 1993 Swathmore, PA. USA.
31. C. C. Furnas: *Ind. Eng. Chem.*, 1931, **23**, 1052–1058.
32. M. Wiesner and Jean-Yves Bottero: 'Environmental nanotechnology applications and impacts of nanomaterials', 2007, McGraw-Hill Companies.



## 9 CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A principal motivação desse trabalho de pesquisa foi desenvolver e avaliar estatisticamente misturas em pastas e argamassas com adição de nano e micropartículas de sílica. Como parâmetro principal, as argamassas devem apresentar uma trabalhabilidade adequada para ambos os ensaios de reologia e mesa de consistência. Além disso, misturas com baixos teores de água devem ser produzidas de modo a obter um material com elevado desempenho no estado endurecido.

Este trabalho buscou suprir a falta de estudos nessa área, no qual os parâmetros reológicos associados à análise estatística são utilizados como ferramenta para a formulação de misturas com nano e microssílica. O desenvolvimento dessa metodologia envolveu ainda a caracterização da densidade aparente no estado fresco, ar incorporado, tempo de pega, calor de hidratação, difração de raios X, análise térmica (ATD/TG), microscopia eletrônica, absorção de água, porosidade aberta e resistência a compressão para diversas idades.

Dessa forma, foi possível estimar estatisticamente os efeitos da nanossílica e sílica ativa sobre o desempenho do material em diversas propriedades. Assim, os objetivos propostos inicialmente foram alcançados e ao término deste trabalho e analisando os resultados na sua totalidade, conclui-se que:

- O uso de um planejamento experimental com equações de regressão múltiplas provou ser útil na formulação de misturas em pastas de cimento e argamassas com adição de nanossílica e sílica ativa. Foram igualmente definidos modelos de regressão relativos ao espalhamento na mesa de consistência, densidade aparente no estado fresco, ar incorporado, tempo para alcançar a máxima temperatura de hidratação, tempo de pega e resistência a compressão.
- A análise estatística mostrou que os modelos não apresentam falta de ajuste, os resíduos são aleatórios e a variância quase constante. Com o auxílio dos modelos matemáticos e processamento considerado, foi possível especificar as composições que atendam as propriedades tecnológicas estimadas. Através da análise estatística foi possível otimizar o teor de nanossílica e sílica ativa e quantificar seus efeitos sobre as propriedades dos materiais no estado fresco e endurecido.
- Além disso, este trabalho confirmou a existência do efeito de interação (na maioria dos casos) entre os fatores, sugerindo que a

nanossílica, sílica ativa, superplastificante e relação água/cimento não são independentes entre si e o desempenho de um vai depender do nível do outro. Portanto, estes fatores não podem ser tratados de forma individualizada.

- Foi provado que é possível a formulação de argamassas com adição de nanossílica/sílica ativa e mesmo teor de água adicionado com base no reômetro e mesa de consistência. Devido à diferença da plasticidade (mínima ou máxima) requerida entre os dois equipamentos, o ajustamento da faixa de trabalho se mostrou mais restritivo quando analisado individualmente, pois em alguns casos, as argamassas apresentaram plasticidade apropriada para um dos equipamentos, mas não em ambos simultaneamente. Mesmo assim, foram obtidas composições com plasticidade adequada e ao mesmo tempo caracterizáveis por ambos os equipamentos.
- Além disso, foi possível estabelecer relações entre os parâmetros reológicos, nomeadamente tensão de escoamento e viscosidade plástica com o espalhamento na mesa. Em geral, as amostras com menores plasticidades foram limitadas em função do torque do reômetro e o ajuste do modelo de Bingham, enquanto que as misturas mais fluidas foram limitadas pela mesa de consistência. As pastas de cimento com maior fluidez mostraram que o modelo de Herschel-Bulkle foi o que melhor representou o comportamento do material. Em todos os casos, a relação entre o ensaio de consistência e o ensaio de reologia é melhor descrito pelos valores da tensão de escoamento. Por outro lado, a formação de produtos hidratados durante o ensaio de reologia é melhor relacionado com a tensão de escoamento, uma vez que a variação da viscosidade não foi significativa ao longo do ensaio. O efeito das adições sobre a tensão de escoamento, viscosidade plástica e espalhamento na mesa aumentou à medida que o tamanho da partícula de sílica diminuiu. Mesmo com a adição em maiores teores de aditivo superplastificante, as amostras com nanossílica apresentaram maiores torques comparativamente a sílica ativa, o que é prejudicial nesse estágio para a manutenção da plasticidade do material. Esse fato pode ser atribuído principalmente ao efeito da elevada reatividade da nanossílica. Portanto, a presença de nanossílica exige necessariamente um aumento no teor de superplastificante ou água na mistura de modo que se possa assegurar uma condição de trabalhabilidade similar ao obtido pela sílica ativa.

- A elevada reatividade da nanossílica pode ser também confirmada através dos ensaios do tempo de pega e desenvolvimento do calor de hidratação. Os resultados mostraram que o aumento no teor de superplastificante não foi suficiente para inibir o efeito reativo da nanossílica, favorecendo a redução do tempo de endurecimento do material. Os resultados mostraram que houve uma antecipação da presença de hidróxido de cálcio nas primeiras idades para as amostras com nanossílica, sugerindo uma aceleração na produção de C-S-H. Nas idades posteriores, não foram identificadas a presença de fases distintas em relação às amostras sem adições. O diferencial básico está relacionado com a intensidade do pico de portlandita formado e também a menor perda de massa relativo ao hidróxido de cálcio, o que confirma o efeito pozolânico. Portanto, a presença da nanossílica atua intensamente sobre as propriedades no estado fresco através da redução do período de endurecimento e no estado endurecido mostrou indícios de atuar como um material pozolânico, o que favorece a durabilidade do produto final.
- Os resultados da resistência a compressão mostraram que nanossílica foi superior com 7 dias, enquanto que a sílica ativa nas idades de 28 e 90 dias. A nível de microestrutura, o efeito do tamanho discreto e a intensa aglomeração da nanossílica prejudicou a obtenção de um material mais homogêneo e um empacotamento mais denso. Entretanto, o efeito sinérgico entre a combinação da reatividade (nanossílica) com a distribuição dos tamanhos de partículas (sílica ativa) apresentou uma melhora do desempenho do material em todas as etapas.
- Foi possível verificar que o efeito de interação entre as adições (nanossílica e sílica ativa) e a quantidade de água adicionada influenciou no desempenho de cada uma das adições. Para teores reduzidos de água, a sílica ativa apresentou um desempenho superior à nanossílica, enquanto que para teores mais elevados ocorreu a inversão de comportamento. Portanto, a máxima resistência a compressão é dependente do tipo de adição empregada (está relacionada as características físicas e químicas), na qual influencia na quantidade de água adicionada.

## **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Para a elucidação de alguns assuntos não abordados ou tratados de forma superficial no presente trabalho de pesquisa, são sugeridos alguns assuntos importantes para o aprimoramento do tema:

- Estudar o efeito da mistura da nS com outro tipo de adição mineral com menor reatividade.
- Submeter as amostras em argamassas a ambientes distintos de cura, tais como ataques por cloretos, sulfatos e carbonatação.
- Estudar o efeito da retração das argamassas com a adição da nS.

## 10 REFERÊNCIAS

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, ACI Committee 363, State-of-the-Art Report on High-Strength Concrete, In: ACI Manual of Concrete Practice, 1991. 48 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215**: Determinação do índice de consistência na mesa. São Paulo, ABNT, 1991.

BANFILL, P. F. G., British Society of Rheology. Rheology of Fresh Cement and Concrete: **Proceedings of the International Conference Organized by the British Society of Rheology**, University of Liverpool, UK, March 26-29, 1990. Ed. Taylor & Francis, 1990. 373 p.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh mortar. **Magazine of Concrete Research**, 1991, 43, 13-21.

BANFILL, P. F. G. The rheology of fresh cement and concrete - a review. In. **Proceedings of the 11th international cement chemistry congress**, 2003.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2ª edição. Ed. Editora da UNICAMP, 1996.

BAUR, I.; KELLER, P.; MAVROCORDATOS, D.; WEHRLI, B.; JOHNSON, C. A. Dissolution-precipitation behavior of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 341-348, 2004.

BAUER, E. Revestimentos de argamassa: características e peculiaridades. 2006, 58 p. Disponível em: <<http://www.abcp.org.br>> Acesso em: 1 de novembro 2008.

BERGNA, H. E. e ROBERTS, W. O. **Colloidal Silica: Fundamentals and Applications**. Ed. CRC Press, 2006, 912 p.

BIRDI, K. S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. 3ª ed., Ed. CRC Press LLC, 2008, 765 p.

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

BLACK, L.; GARBEV, K.; STEMMERMANN, P.; HALLAM, K. R.; ALLEN, G. C. Characterization of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 899-911, 2003.

BRAUN, D. B. e ROSEN, M. R. **Rheology Modifiers Handbook: Practical Use and Application.** Ed. William Andrew Inc., 1999. 505 p.

BRINKER, C. J. e SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing.** Ed. Elsevier science, 1989. 908 p.

BYUNG-WAN J., KIM, C. H., TAE, G., PARK, J. B. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. **Construction and Building materials**, v. 21, 2007, p. 1351-1355.

CALLISTER Jr, W. D. **Materials science and engineering: an introduction.** 7<sup>a</sup> ed., Ed. John Wiley & Sons Inc. 2007. 724 p.

CHANDRA, S. e BJÖRNSTRÖM, J. Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars-Part II. **Cement and Concrete Research**, v. 32, p. 1613-1619, 2002.

CHANDRA, S. e OHAMA, Y. **Polymers in Concrete: An Introduction.** Ed. CRC Press, 1994. 204 p.

CHHABRA, R. P. e RICHARDSON, J. F. **Non-Newtonian Flow: Fundamentals and Engineering Applications.** Ed. Butterworth-Heinemann, 1999. 436 p.

CODY, A. M.; LEE, H.; CODY, R. D. e SPRY, P. G. The effects of chemical environment on the nucleation, growth, and stability of ettringite [Ca<sub>3</sub>Al(OH)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.26H<sub>2</sub>O. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 869-881, 2004.

COLLEPARDI, M. A state-of-art review on delayed ettringite attack on concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 401-407, 2003.

COLLEPARDI, M. Admixtures-enhancing concrete performance. **In: 6<sup>th</sup> International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities**, Dundee, U.K. – 5-7 July 2005

COLLEPARDI, M., OLAGOT, O., SKARP, J. J. e TROLI, R., Influence of amorphous colloidal silica on the properties of self-compacting concretes. **Proceedings of the international conference in concrete constructions-innovations and developments in concrete materials and constructions**, Dundee, Scotland, UK, 9-11 September, 2002, pp 473-483.

COLLEPARDI, S., BORSOI, A., OLAGOT, J. J. O., TROLI, R., COLLEPARDI, M. e CURSIO, A. Q. **Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC**. 6th International Congress, Global Construction, Ultimate Concrete Opportunities, Dundee, U.K. – 5-7 July 2005

DAVRAZ, M. e GUNDUZZT, L. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 1251-1261, 2005.

DE LARRARD, F. **Concrete Mixture Proportioning: A Scientific Approach**. Ed. Taylor & Francis, 1999. 421 p.

DEBRINCAT, D. P., SOLNORDAL, C. B. e VAN DEVENTER, J. S. J. Influence of particle properties on the size of agglomerated metallurgical powders. **International Journal of Mineral Processing**, v. 87, p. 17-27, 2008.

DHIR, R. K., HEWLETT, P. C. e CSETENYI, L. J. Innovations and Developments in Concrete Materials and Construction: **In: Proceedings of the International Conference Held at the University of Dundee, Scotland**, UK on 9-11 September 2002. Ed. Thomas Telford, 2002. 992 p.

DIAMOND, S. The microstructure of cement paste and concrete – a visual primer. **Cement and Concrete Research**, *In Press*.

DOBIÁŠ, B. **Coagulation and Flocculation: Theory and Applications**. Ed. Marcel Dekker Inc., 1993. 704 p.

ELIMELECH, M., WILLIAMS, R., GREGORY, J., JIA, X.. **Particle Deposition and Aggregation**. Ed. Butterworth-Heinemann, 1995. 441 p.

FERRARIS, C. F., OBLA, K. H., HILL, R. The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 31, p. 245-255. 2001.

FUKUSHI, K. e SATO, T. Using a surface complexation model to predict the nature and stability of nanoparticles. **Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 1250-1256, 2008.

FUNK, J. E. e DINGER, D. R. **Predictive Process Control of Crowded Particulate Suspensions: Applied to Ceramic Manufacturing**. Ed. Springer, 1993. 824 p.

FURNAS, C. C. Grading aggregates: I-mathematical relations for beds of broken solids of maximum density. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 23, p. 1052–1058, 1931.

GAMBHIR, M. L. **Concrete Technology**. Ed. Tata McGraw-Hill, 2004. 472 p.

GAUFFINET-GARRAULT, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v. 200, p. 565-574, 1999.

GUYON, E., HULIN, J. P., PETIT, L., MITESCU, C. D. **Physical Hydrodynamics**. Ed. Oxford University Press, 2001. 505 p.

HACKLEY, V. A., SOMASUNDARAN, P., LEWIS, J. A. **Polymers in Particulate Systems: Properties and Applications**. Ed. CRC Press, 2002. 367 p.

HOSOKAWA, M. Nanoparticle Technology Handbook. Ed. Elsevier, 2007, 644 p.

- ILER, R. K. **The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry.** Ed. John Wiley, 1979. 866 p.
- ILLSTON, J. M. e DOMONE, P. L. J. **Construction Materials: Their Nature and Behaviour.** Ed. Taylor & Francis, 2001. 554 p.
- JERGA, J. Physico-mechanical properties of carbonated concrete. **Construction and Building Materials**, v. 18, p. 645-652, 2004.
- JI, T. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*, v. 35, 2005, p. 1943-1947. KISSA, E. **Dispersions: characterization, testing and measurement.** Ed. Marcel Dekker Inc., 1999, 708 p.
- JIANG, S. P.; MUTIN, J. C. e NONAT, A. Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting-II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 491-500, 1996.
- JO, B. W., KIM, C. H., TAE, G. H. e PARK, J. B. **Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles.** *Construction and Building materials*, v. 21, 2007, p. 1351-1355.
- JOLICOEUR, C. e SIMARD, M-A. Chemical admixture-cement interactions: phenomenology and physico-chemical concepts. **Cement and Concrete Composite**, v. 20, p. 87-101, 1998.
- KHURANA, R., CORRADI, M. e MAGAROTTO, R. User friendly self-compacting concrete in precast production. **In. Proceedings of the 3<sup>th</sup> international symposium of self-compacting concrete**, 2003.
- KHURI, A. e CORNELL, J. A. **Response Surfaces Designs and Analyses.** 2<sup>a</sup>. ed. Nova York, Marcel Dekker, 1996.
- KISSA, E. **Dispersions: characterization, testing and measurement.** New York: Marcel Dekker, 1999, 708 p.
- KOCH, C. C. **Nanostructured Materials: Processing, Properties and Potential Applications.** Ed. William Andrew Inc., 2002. 612 p.

LI, G. **Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>**, *Cement and Concrete Research*, v. 34, 2004, p. 1043-1049.

LI, H., GANG, H., JIE, X., YUAN, J. e OU, J. **Microstructure of cement mortar with nano-particles**, *Composites Part B: Engineering*, v. 35, n. 2, pp. 185-189, 2004.

LI, H., ZHANG, M. e OU, J., **Abrasion resistance of concrete containing nano-particles for pavement**, *Wear*, v. 260, n. 11-12, pp. 1262-1266, 2006.

LI, H., ZHANG, M. H. e OU, J. P. **Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement**. *International Journal of Fatigue*, v. 29, p. 1292-1301, 2007.

LIN, K. L., CHANG, W. C., LIN, D. F., LUO, H. L. e TSAI, M. C. **Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar**. *Journal of Environmental Management*, v. 88, 2008, p. 708-714.

MALHOTRA, V. M. e MEHTA, P.K. **Pozzolanic and Cementitious Materials**. Ed. Taylor & Francis, 1996, 191 p.

MEHTA, P. K. e MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: estrutura, propriedades e materiais**. São Paulo: Pini, 1994. 573 p.

MONTGOMERY, A. D. **Design and Analysis of Experiments**. 4 ed. Nova York, Wiley, 1997.

MONTGOMERY, A. D. e RUNGER G. C. **Estatística aplicada e probabilidade para engenheiros**. 2ª. ed. Rio de Janeiro, RJ, 1999.

MORA, C. F., KWAN, A. K. H. Sphericity, shape factor, and convexity measurement of coarse aggregate for concrete using digital image processing. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 351-358, 2000.

MYERS, H. R.; MONTGOMERY, D. C. **Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments**. Nova York, Wiley, 1996.

NACHBAUR, L.; NKINAMUBANZI, P. C.; NONAT, A. e MUTIN, J. C. Electrokinetic properties which control the coagulation of silicate cement suspensions during early ages hydration. **Journal of colloid and interface science**, v. 202, p. 261-268, 1998.

NEUBAUER, C. M., YIANG, M., JENNINGS, H. M. Interparticle potential and sedimentation behavior of cement suspension: effects of admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 8, p. 17-27, 1998.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. PINI, 2a Edição, 1997.

NEWMAN, J. B., NEWMAN, J. e CHOO, B. S. **Advanced Concrete Technology: Constituent Materials**. Ed. Butterworth-Heinemann, 2003. 288 p.

NONAT, A. The structure and stoichiometry of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 1521-1528, 2004.

OLDER, I. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4<sup>a</sup> ed., Ed. Arnold, 1998. 1053 p.

OLIVEIRA, I. R., STUDART, A. R., PILEGGI, R. G. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios básicos e aplicações em processamento cerâmico**. Ed. Fazendo arte Editorial, São Paulo, (2000) 224 p.

OLIVEIRA, M. J. E. **Materiais descartados pelas obras de construção civil: Estudo dos resíduos de concreto para reciclagem**. 2002. 191 f.. Tese (Doutorado em Geociências e Meio Ambiente) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro, Universidade Estadual Paulista, 2002

PAPIRER, E. **Adsorption on Silica Surfaces**. Ed. Marcel Dekker Inc., 2000. 753 p.

PAPO, A. e PIANI, L. Effect of various superplasticizers on the rheological properties of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 34, p. 2097-2101, 2004.

PASHLEY, R. M. e KARAMAN, M. E. **Applied Colloid and Surface Chemistry**. Ed. John Wiley and Sons, 2004, 188 p.

PELIZZETTI, E. **Fine Particles Science and Technology: From Micro to Nanoparticles**. Ed. Kluwer Academic Publishers, 1996, 840 p.

PENNINGS, E.C.M. e GRELLNER, W. Precise nondestructive determination of density of porous ceramics. **Journal American Ceramics Society**, v. 72, n. 7, p. 1268-1270, 1989.

PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-gel Processing**. Ed. Springer, 1998. 394 p.

PODCZECK, F. **Particle-particle Adhesion in Pharmaceutical Powder Handling**. Ed. Imperial College Press, 1998. 243 p.

QING, Y., ZENAN, Z., DEYU, K., e RONGSHEN, C., “**Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume**”, *Construction and Building Materials*, v. 21, n. 3, pp. 539-545, 2007.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. Ed. Marcel Dekker, 1995. 770 p.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixture Handbook**, Noyes publications, Park Ridge-N.J., USA, 1984.

RAMACHANDRAN, V. S. **Concrete Admixtures Handbook: Properties, Science, and Technology**. Ed. William Andrew Inc., 1995. 1153 p.

RAMACHANDRAN, V. S. e BEAUDOIN, J. J. **Handbook of analytical techniques in concrete science and technology**, New York, Noyes / William Andrew, 2001.

REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 2<sup>a</sup> ed., Ed. John Wiley, 1995, 640 p.

REPETTE, W. L. **Concretos de última geração: presente e futuro**, In: ISAIA, G.C. (ed.). *Concreto: ensino, pesquisa e realizações*, v. 2, cap. 49, pp. 1509-1550, São Paulo, IBRACON, 2005.

RIXOM, M. R. e MAILVAGANAM, N. P. **Chemical Admixtures for Concrete**. Ed. Taylor & Francis, 1999. 437 p.

SAKKA, S. **Handbook of Sol-gel Science and technology: processing, characterization, and Applications**. Ed. Springer, 2005. 791 p.

SCRIVENER, K. L. e NEMATI, K. M. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 35-40, 1996.

SHA, W.; PEREIRA, G. B. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement paste containing metakaolin and theoretical approach of metakaolin activity. **Cement and Concrete Research**, v. 23, p. 455-461, 2001.

SHIH, J. Y., CHANG, T. P. e HSIAO, T. C. **Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite** Materials Science and Engineering: A, v. 424, 2006, p. 266-274.

STEVENSON, W. J. **Estatística aplicada à administração**. Editora Harper & Row do Brasil Ltda. São Paulo, 1981.

SUGIMOTO, T. **Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth**. Ed. CRC Press, 2000, 738 p.

SUGIYAMA, D. e FUGITA, T. A thermodynamic model of dissolution and precipitation of calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 227-237, 2006.

TANNER, R. I. **Engineering Rheology**. Ed. Oxford University Press, 2000. 559 p.

TAO, Ji. Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. **Cement and Concrete Research**, v. 35, 2005, p. 1943-1947.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry**. Ed. Academic Press, 1990.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. Ed. Thomas Telford, 1997, 459 p.

UCHIKAWA, H.; HANEHARA, S. e SAWAKI, D. The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture. **Cement and Concrete Research**, v. 27, p. 37-50, 1997.

VO-DINH, T. **Protein Nanotechnology: Protocols, instrumentation and application**. Ed. Humana Press, 2005. 463 p.

WIERIG, H. J. **Properties of Fresh Concrete: Proceedings of the International Rilem Colloquium**. Ed. Taylor & Francis, 1990. 400 p.

WIESNER, M. e BOTTERO, J. Y. **Environmental nanotechnology applications and impacts of nanomaterials**. Ed. McGraw-Hill Companies, 2007, 540 p.

YANG, R. Y., YU, A. B., CHOI, S. K., COATES, M. S. e CHAN, H. K. Agglomeration of fine particles subjected to centripetal compaction. **Powder Technology**, v. 184, p. 122-129, 2008.

YU, A. B., STANDISH, N. e LU, L. Coal agglomeration and its effect on bulk density. **Powder Technology**, v. 82, p. 177-189, 1995.

ZHU, W., BARTOS, P. J. M. e PORRO, A. Application of nanotechnology in construction. Summary of a state-of-the-art report. **Materials and Structures/Matériaux et Constructions**, v. 37, p. 649-658, 2004.

ZHURAVLEV, L. T. Concentration of Hydroxyl Groups on the Surface of Amorphous Silicas. **Langmuir**, v. 3, p. 316–318, 1987.

ZOSKI, C. G. **Handbook of Electrochemistry**. Ed. Elsevier, 2007, 892 p.