



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO ACADÊMICO DO AGRESTE
NÚCLEO DE TECNOLOGIA
CURSO DE ENGENHARIA CIVIL

MARCELO LEITE DE MACEDO FILHO

**AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE NANOALUMINA NA
FORMA DE PARTÍCULAS E WHISKERS NAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE PASTAS
DE CIMENTO PORTLAND**

Caruaru, 2015.

MARCELO LEITE DE MACEDO FILHO

**AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE NANOALUMINA NA
FORMA DE PARTÍCULAS E WHISKERS NAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE PASTAS
DE CIMENTO PORTLAND**

Apresentado ao Curso de Engenharia Civil do Centro Acadêmico do Agreste - CAA, da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, como requisito para Conclusão de Curso.

Área de concentração: Materiais
Orientadora: Profa. Dra. Érika Pinto Marinho

Caruaru, 2015.

Catálogo na fonte:
Bibliotecária - Simone Xavier CRB/4-1242

M141a Macedo Filho, Marcelo Leite de.

Avaliação da geometria de nanoalumina na forma de partículas e whiskers nas propriedades reológicas e mecânicas de pastas de cimento portland. / Marcelo Leite de Macedo Filho. - Caruaru: O Autor, 2015.
76f. il. ; 30 cm.

Orientadora: Érika Pinto Marinho
Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso) – Universidade Federal de Pernambuco, CAA, Engenharia Civil, 2015.
Inclui referências bibliográficas

1. Cimento portland. 2. Pasta de cimento. 3. Reologia. 4. Materiais nanoestruturados. I. Marinho, Érika Pinto. (Orientadora). II. Título

620 CDD (23. ed.)

UFPE (CAA 2015-260)

AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE NANOALUMINA NA FORMA DE PARTÍCULAS E WHISKERS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

Apresentado ao Curso de Engenharia Civil do Centro Acadêmico do Agreste - CAA, da Universidade Federal de Pernambuco - UFPE, como requisito para Conclusão de Curso.

Área de concentração: Materiais
Orientadora: Profa. Dra. Érika Pinto Marinho

A banca examinadora composta pelos professores abaixo , considera o ALUNO APROVADO COM NOTA _____.

Aprovado em: Caruaru, 14 de dezembro de 2015.

Banca examinadora:

Prof. Dra. Érika Pinto Marinho _____
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (Orientador)

Prof. Dr. Flávio Eduardo Gomes Diniz _____
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (Avaliador)

Prof. Dr. Humberto Correia Lima Júnior _____
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (Avaliador)

Prof. Dra. Sylvana Melo dos Santos _____
Universidade Federal de Pernambuco - UFPE (Coordenadora da disciplina)

Dedicatória

Dedico este trabalho à minha mãe e à meu pai, Eliane Macêdo e Marcelo Macêdo, por todo o suporte e dedicação para comigo ao longo de todos esses anos. Sem eles, nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a meus pais Eliane Macêdo e Marcelo Macêdo, por todo o esforço, dedicação, cuidado, carinho e suporte para comigo ao longo de todos esses anos, me ensinando a ser um homem honesto, sincero e ético. Estando sempre a meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida, me dando a força suficiente para lidar com as dificuldades e superá-las. Sem vocês eu não seria nada.

À minha irmã, minha pequena, meu amor, Maria Clara, que, com todas as dificuldades que enfrenta desde seu nascimento, me ensina a cada dia como encarar a vida e de onde tiro a força necessária para alcançar meus objetivos. Amo muito você.

À meus amigos e companheiros da minha segunda família "Zona Norte" Renato, Matheus, Alexandre, Breno Beltrão, Breninho, Allan, Christian, Artur, Rodrigo, Rômulo, Diogo, José, Kayck, Alex, Kennedy, Tayrony e Victor, pelos bons momentos e pelas muitas alegrias que passamos juntos.

À meus amigos do rúgbi, pelas grandes loucuras e alegrias que dividi com eles até agora e que ainda irei dividir.

À meus amigos do "Los Brothers" pelas inúmeras resenhas e momentos de riso sem fim que dividi com eles.

À Flaviane, Nayalle, e Sérgio, por serem tão companheiros e prestativos nas vezes que precisei de seu apoio, por dividirem comigo momentos de alegria e me deixarem fazer parte de suas vidas. Os tenho como grandes amigos e nada irá mudar isso.

Aos meus amigos da faculdade, especialmente à Wesley, Vitor, Thiago e Clebeson, que estiveram comigo ao longo desses cinco anos, estudando junto e enfrentando essa longa caminhada para chegar até aqui.

Aos meus companheiros de trabalho por me concederem a oportunidade de aprender cada dia mais com eles.

Ao meu médico, Luiz Henrique Soares, e a todos os médicos e enfermeiros que cuidaram de mim e me ajudaram na batalha contra o câncer, que superei à 10 anos atrás. Muito obrigado, sem vocês não estaria aqui hoje.

À minha namorada Carol, pela paciência, compreensão, apoio, por torcer por mim, e por todos os momentos de amor e alegria que você me trouxe desde que entrou na minha vida. Muito obrigado por tudo, e te amo muito.

Aos meus professores, desde o ensino infantil até a graduação, que foram responsáveis por grande parte da minha formação profissional e pessoal. Os agradeço imensamente.

À minha orientadora Érika Pinto Marinho, pela paciência, presença e tempo dedicado a mim, pelo auxílio e incentivo na elaboração desse trabalho.

Aos professores participantes da banca examinadora, Flávio e Humberto, pelo tempo dedicado para a apresentação desse trabalho e por todas as observações feitas para a melhoria do mesmo.

Aos técnicos do Laboratório de Química e de Construção Civil, Agilson, Henrique, Claudete, Amanda, Fabíola e Everton, que sempre foram muito solícitos quando precisei deles. Sem eles esse trabalho não poderia ser feito.

À Universidade Federal de Pernambuco, por ter me concedido a oportunidade de cursar e concluir o curso de Bacharelado em Engenharia Civil.

Muito obrigado a todos que de alguma forma fizeram parte de minha vida até então, e compartilharam tantos bons momentos comigo. Todos os agradecimentos que posso fazer aqui são insuficientes para sua importância.

*"Antes que você desista
Estenda-me a mão
Antes que venha o amanhã
Você pode mudar tudo."*

(Mark Tremonti/ Myles Kennedy)

RESUMO

AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE NANOALUMINA NA FORMA DE PARTÍCULAS E WHISKERS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

Para a maioria dos materiais, não apenas o tamanho nanométrico e distribuição uniforme dos tamanhos de suas partículas são capazes de produzir melhora no desempenho das propriedades mecânicas, químicas e de superfície. A geometria das partículas também é um fator importante e que influencia na formação da microestrutura (METHA E MONTEIRO, 1994). Entretanto, há pouca informação na literatura sobre o efeito da geometria de partículas no desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland. Alguns estudos mostram que a adição de nanoalumina atua diretamente no processo de cura do cimento, exatamente na formação do C-S-H (silicato de cálcio hidratado), que é responsável diretamente pelas altas resistências mecânicas dos materiais cimentícios. Neste trabalho, foram preparadas pastas de cimento Portland com nanopartículas de alumina de duas geometrias distintas, visando-se avaliar possíveis efeitos nas propriedades do estado fresco e endurecido. Pode-se concluir, a partir dos ensaios reológicos, que a adição da nanoalumina, tanto na forma de partículas como na forma de whisker, não interfere diretamente na reologia de pastas de cimento Portland com superplastificante, mas aumentam a resistência ao escoamento e viscosidade se esse aditivo não for utilizado no preparo da pasta. A presença de nanopartículas de alumina, em pó, reduz o início e o fim de pega apenas quando a concentração utilizada é de 0,05%. Não se observando efeitos nos tempos de pega quando nanoalumina na forma de whisker é utilizada. Até o momento, a literatura só havia reportado estudos com nanoalumina alfa, e com esta forma de nanoalumina não haviam sido constatados efeitos no estado fresco, ao contrário do observado com a nanoalumina em pó utilizada neste trabalho que está na forma gama. Na resistência mecânica, foi observado que a nanoalumina em pó diminui a resistência em idades iniciais, mas não compromete a resistência final das amostras, demonstrando até um

pequeno ganho em certas concentrações. Quando é utilizada nanoalumina na forma de whisker, observa-se um comprometimento maior no ganho de resistência mecânica aos 7 dias, que é recuperado após 28 dias de hidratação. Na interpretação dos espectros de infravermelho, observou-se a presença do estiramento $\nu_4 SiO_4^{-4}$ em torno de 665 cm^{-1} apenas nas amostras com nanopartícula na forma de 0,05% de whisker (YLMEN et. al. 2009). Nos ensaios de absorção de água, percebeu-se que a nanoalumina não tem tanta influência neste parâmetro, apenas demonstrando uma perda na absorção de água quando a concentração é de 0,1% em pó. Provavelmente, a presença de sílica polimerizada apenas nas amostras com nanomaterial sugere que esta pode ter algum efeito indutivo nas reações de hidratação, além de que a forma da γ -alumina possa ser determinante nessas reações e nas propriedades das pastas. Tais efeitos podem ser importantes em idades mais avançadas do que as avaliadas neste trabalho, o que pode resultar em produtos de maior durabilidade, conforme sugerido pela literatura.

Palavras-chave: Pastas de cimento. Nanoalumina. Reologia. Geometria.

ABSTRACT

For most materials, not only the nano-size and uniform distribution of their particle sizes are able to produce an improvement in performance of mechanical, chemical and surface. The geometry of the particles is also an important factor that influences the formation of the microstructure (MEHTA AND MONTEIRO, 1994). However, there is little information in the literature regarding the effect of the geometry of the particles in the development of the hydration products of Portland cement. Some studies show that the addition of nanoalumina acts directly on the cement healing process, just the formation of the C-S-H (calcium silicate hydrate), which is directly responsible for the high mechanical strength of the cementitious materials. In this work, Portland cement pastes were prepared with alumina nanoparticles in two different geometries, aiming to evaluate possible effects on the properties of the fresh and hardened state. It can be concluded, based on rheological measurements, that the addition of nanoalumina, both in particle form and in the form of whisker not directly interfere on the rheology of cement pastes Portland with superplasticizer, but increase the flow resistance and viscosity are the additive is not used in the preparation of the paste. The presence of alumina nanoparticles, powder, reduces the beginning and the end handle only when the concentration used is 0.05%. Not observed effects on setting time when nanoalumina in the form of whisker is used. To date, the literature had only reported studies nanoalumina alpha, and this form of nanoalumina were not observed effects fresh, unlike observed with nanoalumina powder used in this work is in the range form. The mechanical strength was observed that the nanoalumina powder decreases resistance in early ages but does not compromise the final resistance of the samples, showing even a small gain at certain concentrations. When used in the form of nanoalumina whisker, there is a greater involvement in gain strength at 7 days, which is recovered after 28 days of hydration. In interpreting the infrared spectra, it was observed the presence of Si stretch $\nu_4 SiO_4^{-4}$ around 665 cm^{-1} only on samples with nanoparticle as 0.05% whisker (YLMEN et. al. 2009). The water absorption tests, it was realized that the nanoalumina not have much influence in this parameter, only showing a loss in water absorption when the concentration is 0.1% powder. Probably, the presence of

polymerized silica only on samples with nanomaterial suggests that this can have any inductive effect in the hydration reactions, in addition to the form of γ -alumina may be crucial in these reactions and in the properties of files. Such effects can not important at higher ages than those evaluated in this study, which may result in higher durability, as suggested by the literature.

Keywords: Cement pastes. Nanoalumina. Rheology. Geometry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Evolução média de resistência à compressão dos cimentos Portland	29
Figura 2. Análise microscópica do grão do cimento envolvido por etringita	34
Figura 3. Esquema com a classificação dos fluidos	37
Figura 4. Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos.....	38
Figura 5. Ligações iônicas da alumina	40
Figura 6. Esquema microestrutural da α -alumina	41
Figura 7. Esquema microestrutural da β -alumina	41
Figura 8. γ -alumina ao microscópio eletrônico	42
Figura 9. Viscosímetro de cilindros coaxiais	49
Figura 10. Misturador mecânico	49
Figura 11. Aparelho de Vicat	52
Figura 12. Argamassadeira.....	52
Figura 13. Separação dos materiais.....	53
Figura 14. Consistência da pasta.....	54
Figura 15. Máquina utilizada no ensaio	55
Figura 16. Moldes de PVC	55
Figura 17. Esquema do ensaio de absorção de água.....	57
Figura 18. Curvas de Tensão x Taxa de cisalhamento das pastas de cimento.....	58
Figura 19. Resistência à compressão com NA na forma de pó a 7 dias.....	63
Figura 20. Resistência à compressão com NA na forma de pó a 28 dias	64
Figura 21. Resistência à compressão com NA na forma de whisker a 7 dias	64
Figura 22. Resistência à compressão com NA na forma de whisker a 28 dias	65
Figura 23. Atribuições de FTIR da pasta com 0% de nanoalumina aos 28 dias.	66
Figura 24. Atribuições de FTIR da pasta com 0,05% de pó de NA aos 28 dias	67
Figura 25. Atribuições de FTIR da pasta com 0,1% de pó de NA aos 28 dias	67
Figura 26. Atribuições de FTIR da pasta com 0,05% de whisker de NA aos 28 dias	68
Figura 27. Atribuições de FTIR da pasta com 0,1% de whisker de NA aos 28 dias ..	68
Figura 28. Teores de absorção de água total aos 10 minutos para as pastas de cimento sem e com nanoalumina nas concentrações estudadas	70

Figura 29. Teores de absorção de água total aos 90 minutos para as pastas de cimento sem e com nanoalumina nas concentrações estudadas 70

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais óxidos constituintes do cimento Portland	25
Tabela 2. Principais fases presentes no cimento Portland	26
Tabela 3. Composição dos diversos tipos de Cimento Portland	28
Tabela 4. Teorias do mecanismo de hidratação do <i>C3S</i>	32
Tabela 5. Composição das pastas de cimento com nanoalumina	47
Tabela 6. Massas dos componentes das pastas para o ensaio reológico.....	51
Tabela 7. Composição das pastas para ensaios de tempo de pega inicial e final.	52
Tabela 8. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta de referência ..	58
Tabela 9. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em pó	59
Tabela 10. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,1% de NA em pó	59
Tabela 11. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em whisker	59
Tabela 12. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em whisker	60
Tabela 13. Força gel inicial e final das pastas analisadas.....	61
Tabela 14. Tempos de pega inicial e final das pastas de cimento analisadas.....	62
Tabela 15. Atribuições para as bandas de absorção no FTIR das pastas de cimento com e sem nanoalumina.	69
Tabela 16. Resumo dos valores encontrados para a absorção de água total por capilaridade dos corpos de prova estudados.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Alfa- alumina

$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Beta-alumina

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ - Gama-alumina

A - Óxido de Alumínio

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

Al_2O_3 - Alumina ou óxido de alumínio

C - Óxido de cálcio

CAA - Campus Acadêmico do Agreste

C_3S - Silicato Tricálcico ou Alita

C_2S - Silicato Dicálcico ou Belita

C_4AF - Ferro Aluminato de Tetracálcio

C_3A - Aluminato de Cálcio

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ - Hidróxido de Cálcio

CSH_2 - Sulfato de Cálcio

C-S-H - Silicato de Cálcio Hidratado

$\text{C}_6\text{ASH}_{32}$ - Etringita

C_2AH_8 - Aluminato dicálcico ortorrômbico

C_4AH_{13} - Aluminato de cálcio hidratado

C_4AH_{19} - Aluminato de cálcio dihidratado

C_3AH_6 - Aluminato tricálcico hidratado

CH - Hidróxido de Cálcio

CP's - Corpos de prova

CP I - Cimento Portland Comum

CP II - Cimento Portland Composto

CP III - Cimento Portland de Alto-forno

CP IV - Cimento Portland Pozolânico

CP V - Cimento Portland de Alta Resistência Inicial

DRX - Difração de Raios-X

F - Óxido de Ferro III

Fe_3O_4 - Óxido de Ferro

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy

H - Água

M - Óxido de Magnésio

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NA - Nanoalumina

PVC - Policloreto de Vinila

SiO_2 - Óxido de Silício ou Sílica

TiO_2 - Óxido de Titânio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Justificativa	22
1.2	Motivação	23
1.3	Objetivos	24
1.3.1	Objetivo Geral	24
1.3.2	Objetivos Específicos	24
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	Cimento Portland e componentes do clínquer	25
2.2	Pega e reações de hidratação no cimento Portland	29
2.3	Comportamento reológico de pastas de cimento	34
2.4	Alumina	39
2.5	Nanomateriais em produtos de cimento Portland	42
3	METODOLOGIA DO TRABALHO	47
3.1	Formulação de pastas de cimento Portland com nanoalumina	47
3.2	Ensaio reológico	47
3.3	Ensaio de tempo de pega inicial e final	51
3.4	Ensaio de resistência à compressão	52
3.5	Ensaio microestruturais	55
3.6	Ensaio de absorção de água por capilaridade	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	58
4.1	Ensaio Reológico	58
4.2	Ensaio de tempo de pega final e inicial	61
4.4	Ensaio microestruturais (análise de infra-vermelho ou FTIR)	65
4.5	Ensaio de absorção de água por capilaridade	69

5	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	72
	REFERÊNCIAS.....	74

AVALIAÇÃO DA GEOMETRIA DE NANOALUMINA NA FORMA DE PARTÍCULAS E WISKERS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E MECÂNICAS DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND

1 INTRODUÇÃO

O cimento Portland é um aglomerante hidráulico amplamente utilizado em construção civil, podendo ser utilizado na forma de pastas, argamassas e concretos. As propriedades aglomerantes deste material são obtidas durante a reação com a água, que dá origem aos seus produtos de hidratação e formação de uma estrutura bastante heterogênea e complexa. Quando o cimento Portland é utilizado para produção de argamassas e concretos, sua microestrutura é constituída, principalmente, de pasta de cimento endurecida e partículas de agregados. Toda partícula de agregado pode conter várias fases, além de fissuras e vazios. Analogamente, tanto a matriz da pasta como a zona de transição contém, geralmente, uma distribuição heterogênea de diferentes tipos e quantidades de fases sólidas, poros e microfissuras que estão sujeitas a modificações com o tempo, umidade, ambiente e temperatura (METHA e MONTEIRO, 1994).

Em sistemas baseados em cimento Portland, água e agregados, os produtos de hidratação preenchem gradualmente os espaços entre as partículas. O principal produto de hidratação deste sistema, o gel C-S-H (silicato de cálcio hidratado), é composto de fase sólida (gel C-S-H) e de poros de tamanho nanométrico, que representam frequentemente a superfície de materiais cimentícios (TAYLOR, 1990).

A porosidade do compósito cimentício influencia fortemente tanto seu comportamento mecânico como suas propriedades de transporte, que são essenciais para a durabilidade do concreto. A adição de partículas micro e nanométricas a misturas cimentantes tende a formar uma estrutura mais homogênea e com poros menores. Este efeito é devido a um maior empacotamento de sólidos e nucleação de produtos de hidratação na superfície das partículas (efeito filler) na presença de partículas muito pequenas (METHA e MONTEIRO, 1994).

Para a maioria dos materiais, não apenas o tamanho nanométrico e distribuição uniforme dos tamanhos de suas partículas são capazes de produzir melhora no desempenho das propriedades mecânicas, químicas e de superfície. A geometria das partículas também é um fator importante e que influencia na formação da microestrutura (METHA E MONTEIRO, 1994). Entretanto, há pouca informação na literatura sobre o efeito da geometria de partículas no desenvolvimento dos produtos de hidratação do cimento Portland. Assim, este trabalho pretende investigar se a incorporação de nanoalumina na forma de wisker produz efeitos diferentes de partículas esféricas na consolidação da microestrutura do cimento Portland, assim como na evolução dos fenômenos de hidratação que acontecem durante a pega e endurecimento deste aglomerante hidráulico.

1.1 Justificativa

O uso de nanopartículas em matrizes cimentícias é um ramo novo de pesquisas voltadas à melhoria das propriedades de produtos de cimento Portland. Vários nanomateriais tais como nanosílica, nanoalumina, nano-TiO₂, nano-Fe₂O₃, nanotubos de carbono, nanofibras de carbono e nanoargilas têm sido usados para melhorar as propriedades destes sistemas, (RASHAD, 2013), (HU, 2014) como melhora nas propriedades mecânicas, físicas, durabilidade, entre outras. No caso da nanoalumina, alguns trabalhos têm mostrado ganhos no módulo de elasticidade de argamassas (AL-JABRI, 2014) o que torna este aditivo bastante atrativo para algumas aplicações da construção civil. Entretanto, são ainda necessários alguns estudos sobre o comportamento do estado fresco e o avanço do desempenho do material nas idades iniciais para assegurar sua utilização comercial.

Neste cenário, a realização deste estudo é uma forma de contribuir no entendimento de como nanopartículas atuam nos sistemas cimentícios, e assim viabilizar a difusão do uso de aditivos nanométricos em sistemas cimentícios.

1.2 Motivação

O trabalho está relacionado diretamente ao desenvolvimento de novas tecnologias que possam ser usadas na construção civil, fazendo com que, com a ajuda da universidade e de pesquisadores, sejam desenvolvidas alternativas de maior desempenho, mais seguras e rentáveis para as futuras construções.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

Determinar a influência da geometria de nanopartículas de alumina nas propriedades reológicas e mecânicas de pastas de cimento Portland.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Estudar os efeitos da geometria de nanoalumina nas propriedades na reologia de pastas de cimento Portland;
- Investigar se o ganho de resistência mecânica de pastas de cimento Portland com nanoalumina é afetado pela concentração e geometria de nanoalumina;
- Estudar os efeitos de nanoalumina em partícula e whisker na formação da microestrutura de materiais de base cimento Portland.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Cimento Portland e componentes do clínquer

O cimento Portland é o principal cimento utilizado na composição e produção do concreto estrutural, assim como de outros produtos que utilizam material aglomerante em sua composição. Ele é feito através do aquecimento de uma mistura de calcário e argila ou outros materiais com reatividade suficiente, a uma temperatura de cerca de 1450 °C. Após a mistura ser aquecida, uma fusão parcial ocorre, e o clínquer é produzido. Após isso, o clínquer é misturado com uma pequena porcentagem de sulfato de cálcio, que pode ser encontrado na forma de gipsita ($CaSO_4$). Também podem ser adicionados outros materiais na fase de moagem. O clínquer é composto geralmente por 67% de CaO , 22% de SiO_2 , 5% de Al_2O_3 , 3% de Fe_2O_3 e 3% de outros componentes. (TAYLOR, 1997).

São apresentados na Tabela 1 os principais óxidos constituintes do clínquer, bem como suas abreviações comumente utilizada na química de cimento.

Tabela 1. Principais óxidos constituintes do cimento Portland

Óxidos	Abreviação
CaO	C
SiO_2	S
Al_2O_3	A
Fe_2O_3	F
MgO	M
FeO_3	S
H_2O	H

Fonte: Singh et. al. (2002)

Esses componentes formam várias fases que serão responsáveis pelas propriedades finais dos produtos endurecidos do cimento Portland. Existem várias fases de cálcio, sendo as principais mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Principais fases presentes no cimento Portland

Fase	Fórmula	Abreviação
Silicato tricálcico (Alita)	$Ca_3Si_2O_5$	C_3S
Silicato Dicálcico (Belita)	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato de Cálcio	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A
Ferro aluminato de Tetracálcico (Ferrita)	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	C_4AF
Sulfato de Cálcio (gipsita)	$CaSO_5H_4$	CSH_2

Fonte: Oliveira Dantas (2013)

Também podem existir sulfatos alcalinos e óxidos de cálcio, entretanto, presentes em quantidades menores. O endurecimento resulta das reações entre as principais fases do clínquer e água. A gipsita é adicionada ao clínquer com o objetivo de inibir a pega instantânea do clínquer, quando a mistura é posta em contato com água.

Quanto à sua classificação, o cimento Portland pode ser dividido em cimento comum, cimento composto, cimento de alto-forno, cimento pozolânico e cimento de alta resistência inicial.

1. Cimento Portland Comum ou **CP-I**: Cimento Portland sem qualquer adição, além do gesso, que é utilizado como retardador de pega. Foi considerado na maioria das aplicações usuais como termo de referência, para se comparar com os tipos de cimento posteriores. (ABCP, 2002);
2. Cimento Portland Composto ou **CP-II**: Cimento Portland com composição intermediária entre os cimentos comuns e os cimentos Portlands com adições (cimento de alto-forno e pozolânico). São divididos em CP II-E (cimento com adição de escória de alto-forno), CP II-Z (com adição de material pozolânico) e CP II-F (com adição de filler, ou material

carbonático). Atualmente é o cimento mais encontrado no mercado, e é utilizado na maioria das aplicações usuais (ABCP, 2002);

3. Cimento Portland de Alto-forno ou **CP-III**: Tem grande adição de escória de alto-forno, que endurece quando misturadas em água. Contudo, suas reações de hidratação são extremamente lentas, o que pode dificultar sua aplicação prática, sendo preciso que se adicionem ativadores, químicos ou físicos para sua utilização. (ABCP, 2002);
4. Cimento Portland Pozolânico ou **CP-IV**: Esses cimentos não reagem com a água da forma que são obtidos, precisando ser divididos finamente para reagirem com o hidróxido de cálcio na presença de água e à temperatura ambiente, originando compostos aglomerantes. A adição tanto de escória de alto-forno e pozolana modifica as propriedades do composto cimentício, diminuindo a permeabilidade e a porosidade capilar, aumentando a estabilidade e durabilidade do material (ABCP, 2002);
5. Cimento Portland de Alta Resistência Inicial ou **CP-V ARI**: Cimento Portland que tem a característica de atingir altos valores de resistência logo nos primeiros dias de aplicação. Isso é conseguido com uma dosagem diferente de calcário e argila na produção do clínquer, e com uma moagem mais fina, que garanta que ele reaja rapidamente com a água, resultando em que se consiga altas resistências em menor tempo. (ABCP, 2002).

Na Tabela 3 é apresentado um resumo com todos os tipos de Cimento Portland apresentados, sua sigla, composição e norma brasileira correspondente.

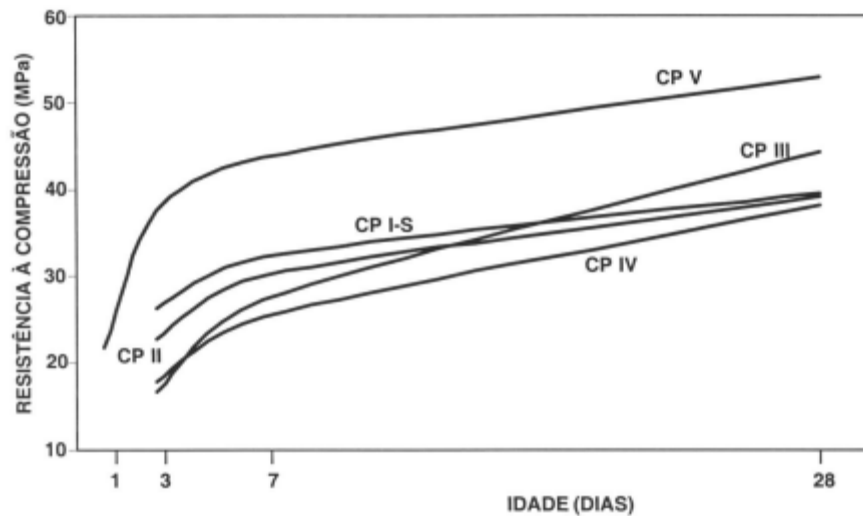
Tabela 3. Composição dos diversos tipos de Cimento Portland

Tipo de cimento Portland	Sigla	Composição (% em massa)				Norma Brasileira
		Clínquer + gesso	Escória granulada de alto-forno (Sigla E)	Material Pozolânico (Sigla Z)	Material carbonático (Sigla F)	
Comum	CP I	100		-		NBR
	CP I-S	99-95		1-5		5732
Composto	CP II-E	94-56	6-34	-	0-10	NBR 11578
	CP II-Z	94-76	-	6-14	0-10	
	CP II-F	94-90	-	-	6-10	
Alto-forno	CP III	65-25	35-70	-	0-5	NBR 5735
Pozolânico	CP IV	85-45	-	15-50	0-5	NBR 5736
Alta Resistência Inicial	CP V-ARI	100-95	-	-	0-5	NBR 5733

Fonte: Associação Brasileira de Cimento Portland (2002)

A composição dos diversos tipos de cimento afeta diretamente sua resistência. Na Figura 1 é apresentada a evolução média de resistência à compressão dos diferentes tipos de cimento Portland.

Figura 1. Evolução média de resistência à compressão dos cimentos Portland



Fonte: Associação Brasileira de Cimento Portland (2002)

Para o presente trabalho foi escolhido o cimento Portland de alta resistência inicial, ou **CP V-ARI**, pois o mesmo não tem nenhuma adição, podendo-se observar apenas o efeito da nanoalumina no sistema, além de ser mais facilmente encontrado no mercado do que o CP I, que também poderia ser utilizado, pois não possui adição.

2.2 Pega e reações de hidratação no cimento Portland

A pega está associada à passagem de uma substância no estado líquido para o estado sólido (perda de consistência). Da pega, resulta-se o endurecimento, e o aumento da resistência do composto cimentício. Tal reação só é possível na presença de água porque o cimento Portland é um composto hidráulico, que desenvolve sua dureza através do contato com a água. São as chamadas reações de hidratação do cimento, que podem ser obtidas através da interação dos aluminatos ou dos silicatos presentes no cimento Portland com a água inserida no sistema.

Num primeiro momento, a água entra em contato com os aluminatos C_3A e C_4AF e, na presença de gesso (gipsita), forma etringitas (C_6ASH_{32}). Isso ocorre por meio da supersaturação de íons Ca^{2+} , e, posteriormente, precipitação de $Ca(OH)_2$,

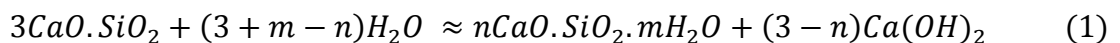
que formam grandes cristais prismáticos e, por isso, precipitam, gerando uma hidratação muito rápida dos grãos do cimento, o que resulta na formação do gel C-S-H (cristais de forma pequena e fibrilar) e etringita, que se apresenta na forma de agulhas, facilitando a acomodação das partículas e o processo de pega do cimento e, conseqüentemente, o seu endurecimento. (HEWLETT et. al., 2004)

Já a reação de hidratação dos silicatos só se dá horas após o início do processo de hidratação do cimento. Sua hidratação origina silicatos de cálcio hidratados, que preenchem os espaços previamente ocupados pela água e pelos cristais de cimento em processo de dissolução. Então, os espaços que antes eram ocupados pela água vão sendo substituídos, aos poucos pelos produtos que são formados após as reações de hidratação, diminuindo os espaços capilares, que aumenta a superfície de contato entre os hidratos, aumentando a rigidez do material. (HEWLETT et. al., 2004)

A seguir, são apresentadas mais detalhadamente as principais reações de hidratação no cimento Portland:

a) Silicato Tricálcico (C_3S):

O silicato tricálcico é o principal e mais importante constituinte do cimento Portland. Existem várias modificações que podem ser feitas no C_3S , que pode ser produzido em laboratório tanto a partir de materiais puros quanto da adição de íons estranhos à formulação no sistema. O silicato tricálcico existe no clínquer como um material impuro, que sofre a adição de outros íons. Este silicato presente no clínquer é chamado de Alita, e sua composição, além de sua reatividade, pode variar de cimento para cimento. A hidratação do silicato tricálcico é bastante complexa, e ainda não está completamente entendida. Com essa hidratação, se forma uma fase amorfa de silicato de cálcio hidratado chamada de "C-S-H", além do hidróxido de cálcio (HEWLETT et. al., 2004). Esse processo é mostrado na Equação 1.



Em relação à cinética química da reação acima descrita, pelo caráter amorfo da fase C-S-H, é estudada apenas pela determinação da quantidade de C_3S que não reagiu. Alguns métodos indiretos, como determinação do desenvolvimento de calor

de hidratação ou estimativa do teor de água não-evaporável, também têm sido utilizados para estudar a cinética de hidratação. (HEWLETT et. al., 2004)

Várias etapas podem ser distinguidas na hidratação do C_3S :

- i. Período de pré-indução: ocorre assim que o composto entra em contato com a água, de forma intensa, mas de curta duração. É caracterizado também por uma forte liberação de calor, mas o seu tempo de duração não ultrapassa alguns minutos (HEWLETT et. al., 2004);
- ii. Período de indução (dormência): Após o período de pré-indução, a velocidade da reação diminui significativamente, assim como a liberação do calor também diminui. Esse período dura algumas horas (HEWLETT et. al., 2004);
- iii. Período de pós indução (Aceleração): Após várias horas, a taxa de hidratação acelera de repente e atinge um máximo (HEWLETT et. al., 2004).

Em relação ao mecanismo de hidratação, quando o sistema entra em contato com a água, ocorre uma reação rápida entre o silicato tricálcico e a fase líquida. O primeiro passo desta reação é uma protonólise do silicato e íons de oxigênio na superfície do C_3S , seguida de uma dissolução do material. Os íons O^{2-} presentes na rede cristalina do C_3S entram na fase líquida ao reagir com o H^+ e entra na fase líquida como OH^- . Também há outra reação em que os íons SiO_4^{-4} são dissociados em H_4SiO_4 . (HEWLETT et. al., 2004) As reações estão descritas nas Equações 2 e 3.



Na Tabela 4, é apresentada um resumo do mecanismo de hidratação do C_3S .

Tabela 4. Teorias do mecanismo de hidratação do C_3S

Mecanismo	Teoria da camada hidratada impermeável	Teoria da dupla-camada elétrica	Teoria da nucleação do CH	Teoria da nucleação do C-S-H
Período de pré-indução	Formação de C-S-H em primeiro estágio			
Começo do período de indução	Produto de primeiro estágio atua como uma barreira contra difusão	Dupla camada elétrica forma e impede a passagem de íons	Supersaturação da fase líquida com relação ao CH para a dissolução rápida de C_3S	
Mudanças durante o período de indução	Transformação de fase ou envelhecimento da camada de C-S-H	Fenômenos de pressão osmótica atravessam os produtos de primeira camada	Enfraquecimento gradual da dupla camada	Nucleação lenta de C-S-H de segundo estágio
Final do período de indução	Aumento da permeabilidade da camada de C-S-H	Quebra da camada de C-S-H devido à pressão osmótica e/ou inibição	Quebra da dupla camada	Núcleos de segunda fase de C-S-H atingem tamanho crítico
Período de aceleração	Dissolução acelerada de C_3S e crescimento de C-S-H e CH de segundo estágio			

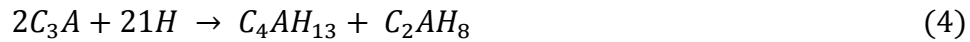
Fonte: Hewllet et. al. (2004)

b) Aluminato tricálcico (C_3A):

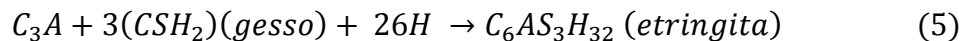
O Aluminato tricálcico, $3CaO.Al_2O_3$, existe em forma cúbica, ortorrômbica e com modificações monoclinicas, com os dois últimos apenas ocorrendo se dopados com íons estranhos à formulação do composto. As três formas hidratam de forma bastante parecida, porém sua reatividade muda, dependendo diretamente do íon que foi adicionado ao sistema. (HEWLETT et. al., 2004)

Na ausência do hidróxido de cálcio, o primeiro produto da reação de hidratação do C_3A que é gerado é um material semelhante a um gel, que não tem

linhas detectáveis no ensaio de DRX (difração de raio X) (HEWLETT et. al., 2004). A hidratação do aluminato tricálcico é a primeira reação que ocorre quando a água entra em contato com o cimento, e a sua forma é mostrada na Equação 4.

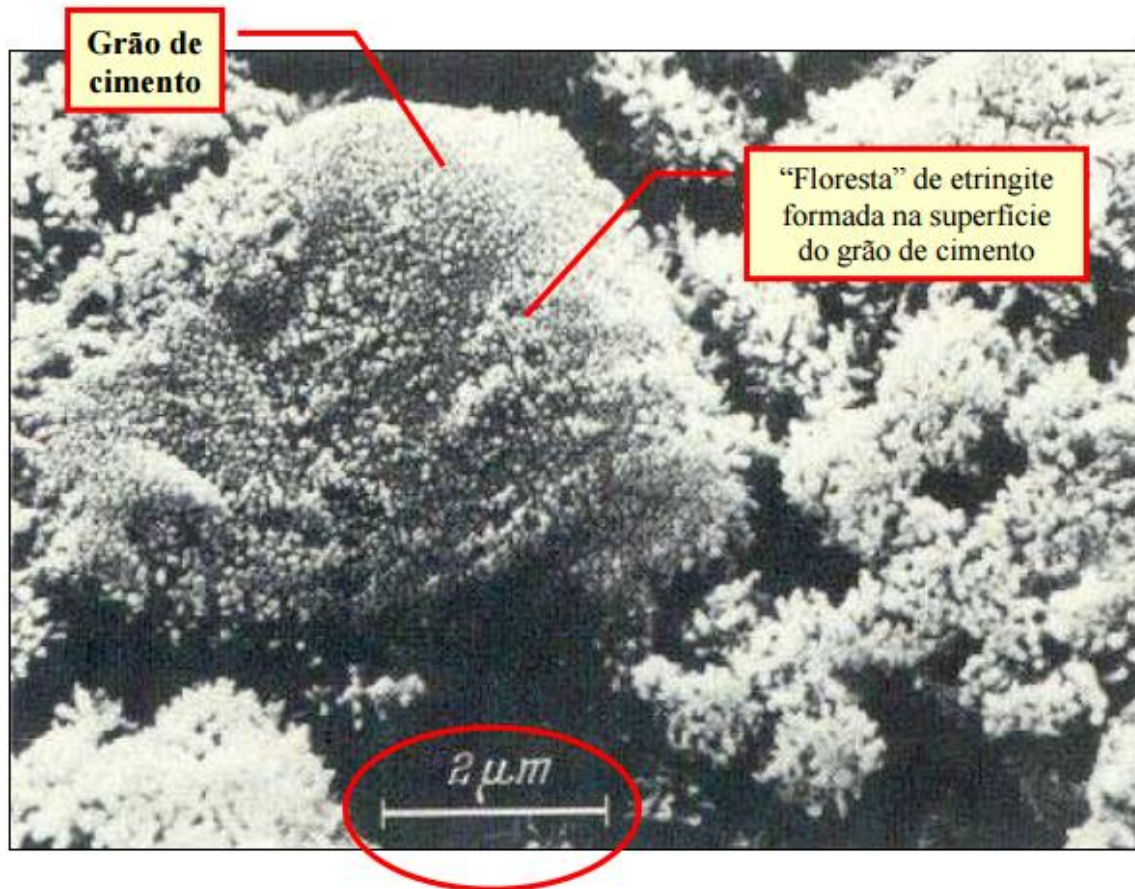


É uma reação bastante rápida, de pega instantânea e grande liberação de calor, fazendo que, em se tratando de concreto, se torne inviável lançá-lo e adensá-lo, se não forem tomados os devidos cuidados. Porém, se os grãos de cimento forem de um tamanho razoável, a pega instantânea não ocorre, pois a reação de hidratação do C_3A demora mais a ocorrer. Caso os grãos do cimento sejam finos (como os que são utilizados atualmente), é necessário que se adicione gesso para evitar que essa pega relâmpago aconteça, o que resulta na reação da formação da etringita, descrita na Equação 5 (THOMAZ, [201-?]):



O grão de cimento, então, fica totalmente coberto pela etringita, o que garante que seu processo de hidratação seja retardado de duas a quatro horas, o que caracteriza o chamado período de dormência do cimento. Na Figura 2 é apresentada uma análise de microscópio eletrônico feita sobre o cimento, e mostra o mesmo coberto com a etringita formada na reação (THOMAZ, [201-?]).

Figura 2. Análise microscópica do grão do cimento envolvido por etringite



Fonte: http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/Hidratacao_do_cimento.pdf

Posteriormente, este material que é formado primeiramente transforma-se em cristais hexagonais correspondentes às fases C_2AH_8 e C_4AH_{19} . Depois disso, as fases hexagonais inicialmente formadas se convertem para o cristal de forma cúbica C_3AH_6 , o único hidrato de aluminato de cálcio que é termodinamicamente estável à temperatura ambiente. A conversão para C_3AH_6 é acelerada com o aumento da temperatura e depende também da relação água / materiais sólidos, do tamanho de grão de C_3A e da presença ou ausência de CO_2 . Em temperaturas acima de cerca de $80^\circ C$, existe uma formação direta de C_3AH_6 na reação de hidratação do C_3A . (HEWLETT et. al., 2004)

2.3 Comportamento reológico de pastas de cimento

Reologia (do grego *Rheo* = fluxo, *Logos* = estudo) é definida como sendo a ciência que analisa as deformações sofridas pelos fluidos e predizem o seu escoamento devido à aplicação de tensões. As pastas de cimento são estudadas por essa ciência de modo a determinar sua eficiência e aplicabilidade através de suas propriedades de injetabilidade, estabilidade e fluidez, por exemplo. O comportamento das pastas de cimento é profundamente influenciado pelo tipo de cimento utilizado, pela presença ou não de aditivos, o tempo que se passa entre o preparo e a aplicação da pasta a temperatura, além da umidade do ambiente (MONTEIRO, 2008).

O comportamento de fluxo das pastas de cimento é uma propriedade importante para se avaliar a aplicabilidade e a trabalhabilidade dos sistemas cimentícios.

Quando se trata de reologia, é importante observar algumas propriedades do fluido, como viscosidade plástica, limite de escoamento, força gel e viscosidade aparente (SILVA, 2003).

- **viscosidade plástica:** é uma medida que indica a resistência de um fluído a sua própria deformação. Quanto mais alto for o teor de sólidos, mais alta será a viscosidade plástica. Quando se analisa uma concentração qualquer de sólidos em uma mistura, assim que o tamanho das partículas diminuir. Isso é explicado pelo aumento da área superficial das partículas;
- **limite de escoamento:** é o esforço para que se inicie o movimento de um fluido. Pode ser entendido como uma medida que indica as forças de atração entre as partículas da mistura. A adição de sólidos, introdução de contaminantes, instabilidade à temperatura, pode aumentar o limite de escoamento;
- **força gel:** é a medida da tensão necessária para iniciar o movimento de um fluido em repouso. É dividida em força gel inicial (no tempo inicial), e força gel final (tensão necessária para iniciar o movimento após dez minutos que a pasta é deixada em repouso);

- **viscosidade aparente:** indica a viscosidade do fluido.

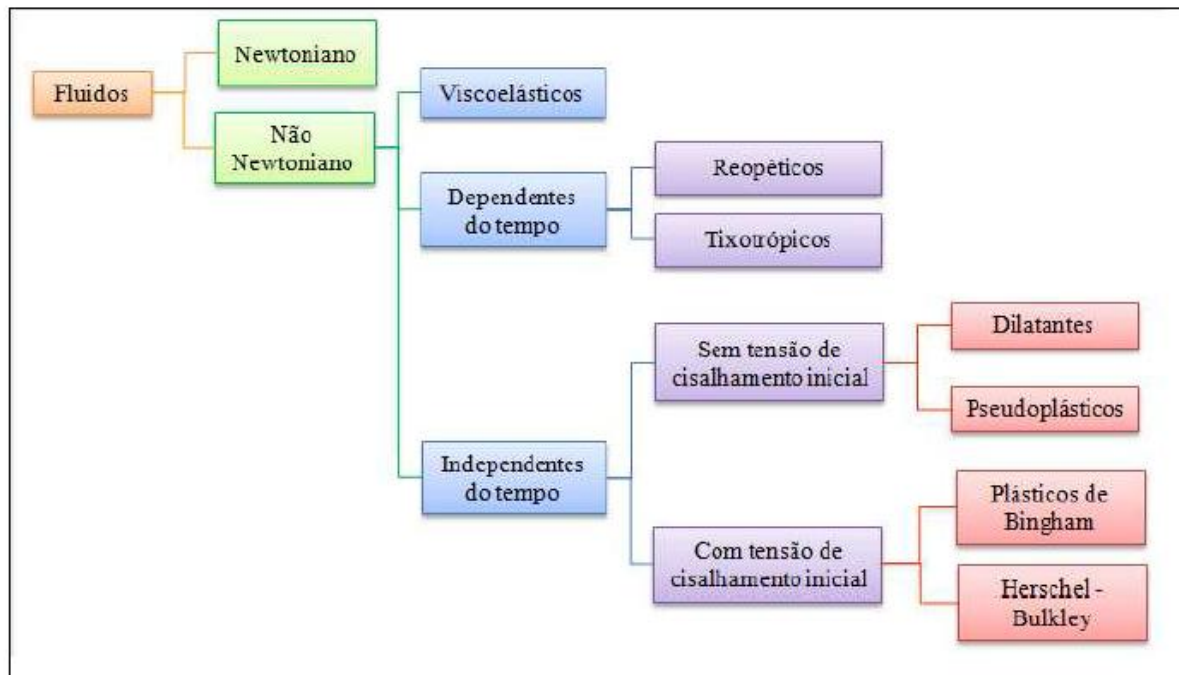
A viscosidade tem grande importância porque as pastas se comportam como fluidos. Por sua vez, um fluido pode ser definido como uma substância capaz de escoar, e assumir a forma do recipiente em que está depositado. Também não suportam forças tangenciais ou cisalhantes quando estão em seu estado de equilíbrio, e possuem um certo grau de compressibilidade, oferecendo, porém, pequenas possibilidades de alteração de sua forma. Outra definição apropriada para fluidos é que os mesmos são gases ou líquidos que se movem por meio da ação de uma tensão de cisalhamento qualquer, não importando a intensidade dessa tensão de cisalhamento (SILVA, 2003).

Os fluidos podem ser divididos quanto à sua compressibilidade em compressíveis, ou não compressíveis. Nos compressíveis, quando há variação de pressão, há variação no seu volume. Já nos não compressíveis ou incompressíveis, quando existe uma variação de pressão, pode se perceber uma variação no seu volume.

Outra classificação importantíssima dentro do universo dos fluidos é a que os classifica em fluidos newtonianos e não newtonianos. Os fluidos newtonianos são definidos como os que tem a viscosidade constante, para uma determinada temperatura, para quaisquer taxas de cisalhamento, assim como também são constantes no tempo. A tensão é diretamente proporcional à deformação. Já nos fluidos não-newtonianos não há nenhuma relação linear entre o valor da tensão cisalhante aplicada e a velocidade de deformação angular (LIMA, 2006).

Na Figura 3 estão esquematizados os fluidos Newtonianos e não Newtonianos, bem como suas subdivisões.

Figura 3 Esquema com a classificação dos fluidos



Fonte: Shiroma (2012)

Existem as seguintes divisões para fluidos não Newtonianos (SHIROMA, 2012):

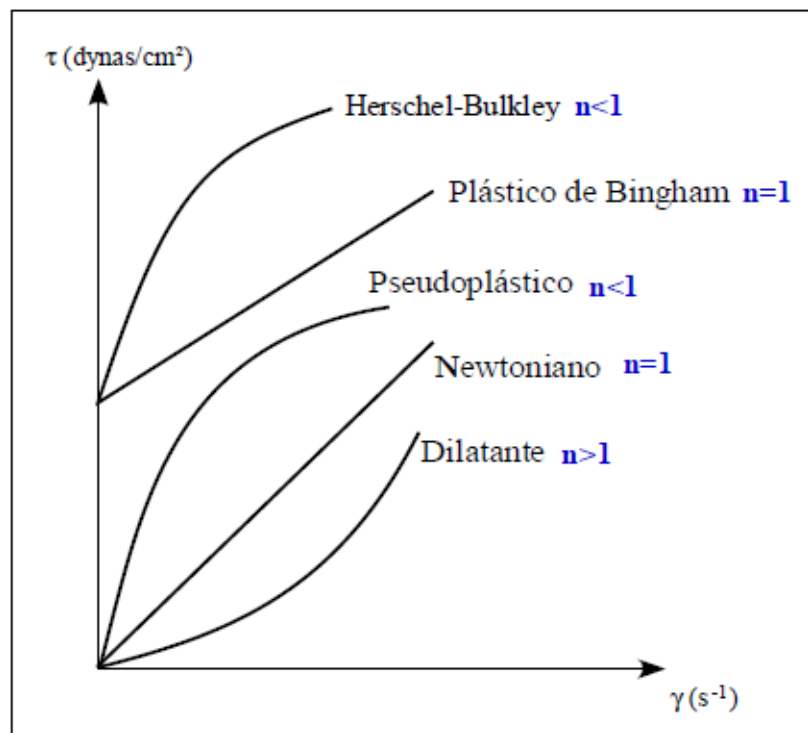
1. Os denominados tixotrópicos, em que a viscosidade cai com o aumento da agitação. São aproximadamente tratados como fluidos newtonianos, sendo chamados de fluidos Binghamianos, e necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima inicial, o chamado limite de escoamento, para que aja deformação cisalhante;
2. Herschel-Bulkley, conhecido como fluido de potência com limite de escoamento, ou fluido de potência modificado. A relação entre a taxa de cisalhamento e a taxa de deformação é não linear, e depende de um expoente n ;
3. Pseudoplásticos, que geralmente são misturas contendo substâncias que apresentam as suas moléculas desordenadas quando em repouso, e ficam alinhadas em velocidades de cisalhamento altas, diminuindo a viscosidade aparente;

4. Os dilatantes, em que a viscosidade aumenta com o aumento da agitação.

Os modelos reológicos deverão ser capazes de prever o comportamento das pastas de cimento com uma certa precisão.

Na Figura 4 são apresentados os esquemas de comportamento reológico do fluido Newtoniano e dos fluidos não Newtonianos.

Figura 4. Curvas de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos



Fonte: Shiroma (2012)

Pode-se dizer então que, geralmente, as pastas de cimento Portland se comportam como fluidos Binghamianos (LIMA, 2006). Por sua vez, o estudo das pastas de cimento influencia no aprimoramento das misturas que serão realizadas para a obtenção de argamassas e/ou concretos, sendo muito importante nos mesmos a propriedade de trabalhabilidade que é diretamente influenciada pela fluidez das pastas de cimento presentes em sua composição.

2.4 Alumina

Dentre os materiais cerâmicos que podem ser aplicados na Engenharia Civil, as cerâmicas feitas à base de óxidos de alumínio respondem por grande parte do consumo atual de materiais cerâmicos. A alumina tem uma gama enorme de aplicações, estando presentes em todas as áreas da engenharia de materiais, desde que se possam empregar materiais cerâmicos (Mecânica, Térmica, Óptica, entre outras áreas)(TONELLO, 2009).

Possui as seguintes propriedades (TONELLO, 2009):

- Resistência à abrasão;
- Baixa expansão;
- Alta resistência mecânica;
- Capacidade de lubrificação;
- Resistência à corrosão;
- Capacidade de absorção;
- Resistência à altas temperaturas;
- Resistência à corrosão;
- Isolante térmico.

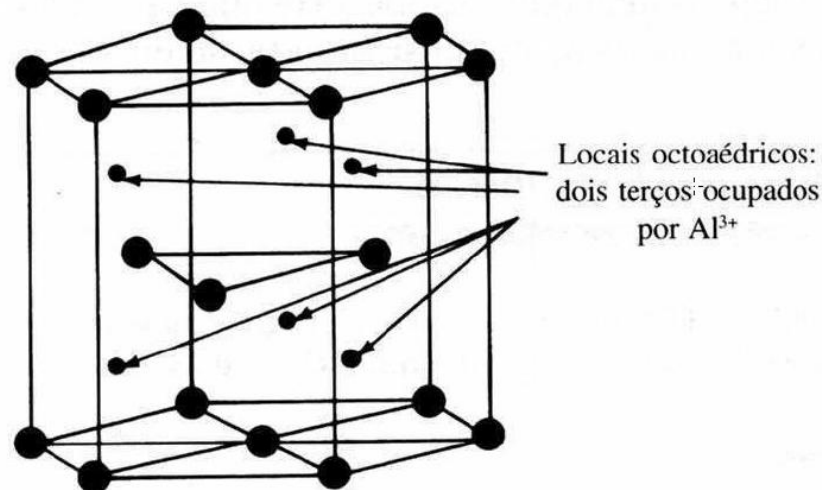
Possui as seguintes aplicações (TONELLO, 2009):

- Peças para instrumentos de precisão;
- Ferramentas;
- Peças para motores;
- Eletrodos;
- Revestimento em reatores;
- Lubrificantes sólidos, etc;

Pelo fato de suas ligações serem iônicas predominantemente, e o arranjo dos íons Al^{2+} e O^{2-} ser em estruturas hexagonais, o material tem propriedades de alta

dureza, boa condutividade térmica e grande estabilidade química, o que justifica seu uso como aditivo em estruturas de pasta de cimento e concreto (TONELLO, 2009). Na Figura 5 é mostrado um esquema com as ligações iônicas da alumina.

Figura 5. Ligações iônicas da alumina

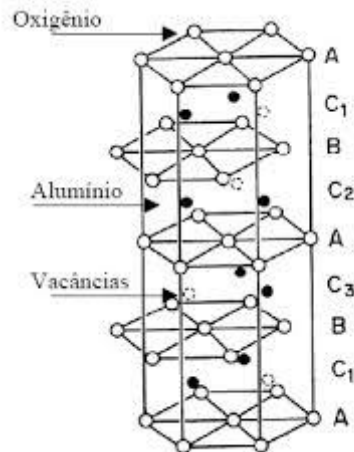


Fonte: http://www.felipeb.com/ufrgs/arquivos/MCM_P1.pdf

A alumina apresenta diversas estruturas polimórficas, porém, dentre elas, as que têm maior aplicação na tecnologia são as fases α -alumina, β -alumina e γ -alumina, que serão melhor discutidas abaixo (FERREIRA, 2001):

1. α -alumina (alfa-alumina ou $\alpha-Al_2O_3$): apresenta caráter predominantemente iônico e tem estrutura hexagonal cristalina. (FERREIRA, 2001) A estrutura hexagonal compacta possui íons de alumínio ocupando os interstícios octaédricos, que estão próximos de seis íons de oxigênio equidistantes. Sua ocorrência na natureza é, em geral, pequena, e está presente na forma de cristais com cores variáveis ou grãos. Apresenta dureza 9 na escala de Mohs, e é obtido artificialmente a partir de hidróxidos de alumínio (ASSIS, 2007). Na Figura 6 é apresentado um esquema microestrutural das ligações da α -alumina.

Figura 6. Esquema microestrutural da α -alumina

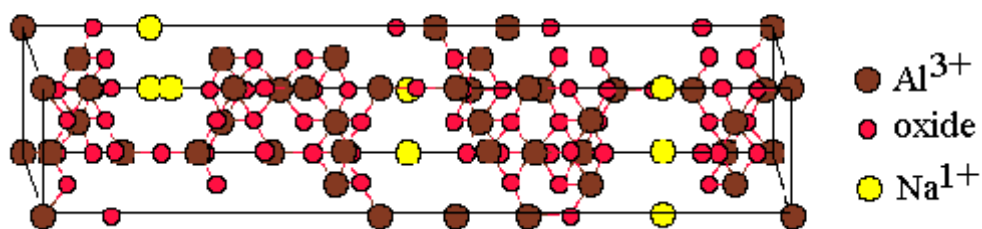


Fonte: Assis (2007)

2. β -alumina (beta-alumina ou β - Al_2O_3): tem propriedades elétricas bastante evidenciadas, e tem grande utilização como eletrólito sólido, se mostrando um ótimo condutor iônico. Segundo os primeiros estudos sobre essa fase da alumina, pode-se observar que a β - Al_2O_3 só se forma na presença de um álcali (RIDGWAY, 1936). Na Figura 7 é mostrado um esquema microestrutural da β -alumina.

Figura 7. Esquema microestrutural da β -alumina

The Crystal Structure of Beta-Alumina (MIT web page)

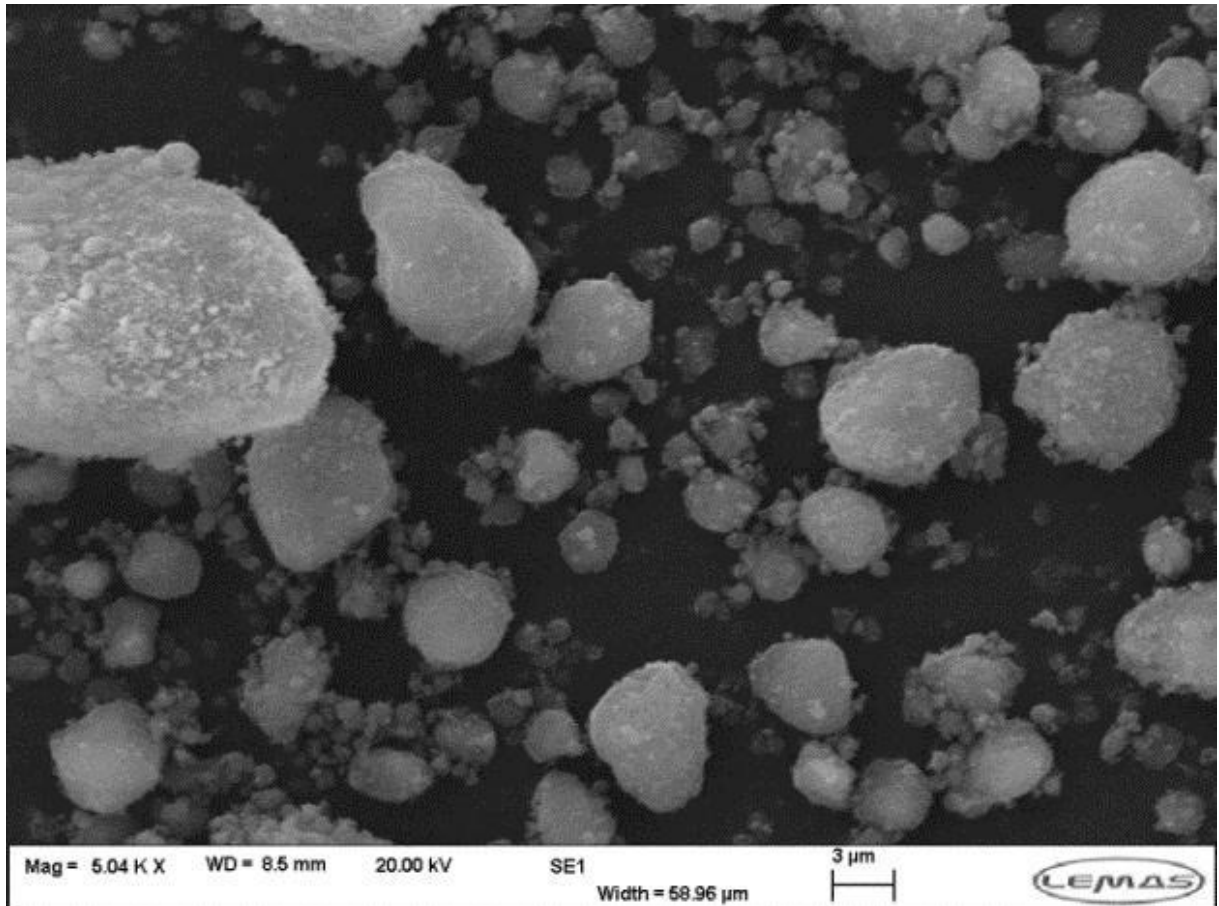


Fonte: <http://www.chemexplore.net/perovskites.htm>

3. γ -alumina (gama-alumina ou γ - Al_2O_3): é sintetizada por via úmida, e possui alta resistência mecânica. Possui elevada área de superfície específica, da ordem de 100 à 200 m²/g. (FERREIRA, 2001) Possui distribuição granulométrica bem uniforme, e pode ser usada como suporte catalítico,

adsorção de materiais pesados entre outras aplicações. Na Figura 8 é apresentada a γ -alumina em uma varredura de microscópio eletrônico

Figura 8. γ -alumina ao microscópio eletrônico



Fonte: Charuka (2015)

No presente trabalho, foi utilizada a nanoalumina na fase gama, em forma nanométrica. Aspectos inerentes às propriedades de materiais nanométricos e, em particular, na nanoalumina serão apresentados a seguir.

2.5 Nanomateriais em produtos de cimento Portland

Um dos principais desafios da construção civil, atualmente, é o desenvolvimento de materiais e, conseqüentemente, construções mais duráveis e seguras. Nos compostos de cimento Portland, esse ganho de durabilidade e

resistência é conseguido com a substituição parcial do cimento por minerais. A adição desses minerais modifica as características microestruturais e algumas propriedades desses compostos, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido. Porém, o desempenho desses materiais que serão adicionados serão profundamente influenciados pela interação dos mesmos com o cimento, como, por exemplo, sua dispersão na pasta (SENFF, 2010).

Nos últimos anos, tem sido muito estudado o uso de nanopartículas em sistemas cimentícios. Um dos objetivos da adição de nanopartículas em cimentos é a estimulação de processos de nucleação durante a hidratação inicial do cimento. Quanto mais cedo esses núcleos são formados, mais cedo eles podem crescer para formar maiores cristais das fases de hidratação e, assim, acelerar o processo de hidratação do cimento. Isso ocorre devido ao pequeno tamanho das nanopartículas, que proporcionam superfícies específicas muito grandes. Ao mesmo tempo, estas superfícies são altamente reativas e pode reagir com os componentes da solução dos poros da mistura cimentícia ou podem atuar como um local de nucleação. Um método para estimular a hidratação do cimento é a utilização de partículas feitas de materiais como SiO_2 ou TiO_2 . Elas também têm um grande potencial para reagir com os componentes de pastas de cimento para formar núcleos adicionais, como partículas de SiO_2 na reação pozolânica que forma C-S-H. (LAND, 2015)

Ao explorar as propriedades de nanomateriais, novos materiais de alto desempenho para a construção podem ser obtidos. A adição de nanossílica (NS) em cimentos Portland melhorou notavelmente as propriedades mecânicas de materiais à base de cimento. Além disso, demonstrou-se que pequenas adições de nanossílica aumentam a durabilidade contra a lixiviação de Ca. Também é notável que a adição de pequenas quantidades de nanoalumina (partículas nanométricas de alumina, Al_2O_3) também melhoram as propriedades mecânicas do cimento Portland (CAMPILLO, 2007).

O espaço poroso entre os grãos de cimento é preenchido com fases de hidratação mais rápida e, assim, acelera o desenvolvimento de resistência à compressão, bem como a redução da porosidade. A influência da adição da nano-sílica na durabilidade das pastas de cimento é mais alta do que nas propriedades anteriormente citadas. Isso é atribuído ao aumento da presença do gel C-S-H na

pasta, já que o mesmo é muito resistente. Apenas um número limitado de estudos foram realizadas em outros óxidos como Al_2O_3 , o Fe_2O_3 e, Fe_3O_4 . Verificou-se que um ligeiro aumento no início da resistência à compressão pode ser determinada por adição de nano- Al_2O_3 (NA) com concentração até 3% em massa de cimento. Com maiores concentrações, a resistência à compressão diminuiu em comparação com o cimento puro, sem aditivos. (HEIKAL, 2015)

A maioria dos avanços conseguidos nas propriedades mecânicas de materiais de base cimentícia foram através da redução da porosidade capilar, como já foi explicitado no texto. Mas, em termos de desempenho, chegou-se ao que parece ser uma "assíntota", o que quer dizer que, para conseguir um melhor desempenho, deve-se modificar as escalas mais finas do material. Podendo ocorrer por dois fatores principais:

1. controle da nanoporosidade, que são os poros de tamanhos muito pequenos (inferior à centena de nanômetros);
2. controle das forças de ligação entre as partículas (os cristais nanométricos do silicato de cálcio hidratado).

Aprender a controlar essas forças de ligação através da substituição iônica nas fases de cimento pode ser a resposta para melhorar o desempenho mecânico (ISAIA et. al., 2007)

Outro fator que a adição de nanopartículas pode influenciar na resistência dos compostos de Cimento Portland é a redução ou até mesmo erradicação das fissuras nas primeiras idades. A fissuração pode ocorrer através da perda de água por secagem, ou sem trocas de água com o ambiente e é muito prejudicial, pois facilita o ingresso de agentes agressivos na matriz cimentícia. A incorporação de pequenas quantidades de materiais nanométricos pode ser uma solução para a fissuração nas primeiras idades, já que elas atuariam como pontes de transferência das tensões de tração geradas por forças capilares. (ISAIA et. al., 2007)

Segundo Rashad (2013), as principais conclusões tiradas através do estudo de nano- Al_2O_3 foram as seguintes:

- A inclusão de NA para a matriz de cimento à base de cimento Portland diminuiu os tempos de início e final de pega;
- A inclusão de NA (0,5-5% em argamassas e 0,5-3% em concretos) no interior da matriz aumentou a resistência à compressão, resistência à tração, a resistência à flexão e módulo de elasticidade. O teor ótimo de NA que deram a maior resistência ainda é diferente de um para outro autor, mas entre 1-2% parece ser a concentração ótima;
- A inclusão de NA na matriz reduzia a percentagem de absorção de água em idades avançadas. A concentração ótima parece ser 0,5%, mas isso depende das condições de cura e outros materiais misturados com o Cimento Portland (RASHAD, 2013).

Porém, muitas perguntas ainda precisam ser respondidas quando se trata da adição de compostos nanométricos em concreto e pastas de cimento Portland. Segundo Singh (2013), as principais são:

- Estado físico e dispersão de nanomateriais no concreto e pastas de cimento é uma questão importante. Embora vários agentes dispersantes possam ser adicionados, sua viabilidade no campo ainda é questionável. Um estudo aprofundado no mecanismo de dispersão é necessária;
- A quantidade ideal de nanomaterial para o concreto ou cimento não pode ser definida como uma dada percentagem. Tudo depende do tipo de nanomaterial (coloidal, em pó seco, em forma de agulhas etc.) e o tamanho médio de partícula que pode ser expresso em termos de superfície específica em relação à massa (SINGH, 2013).

A intenção do presente trabalho é justamente ajudar a responder a essas perguntas, através do estudo de propriedades reológicas, que irão fornecer respostas sobre a dispersão da nanoalumina, tanto na forma de pó quanto na forma de agulhas (whisker), através da análise microestrutural da pasta de cimento, que também fornecerá respostas concretas sobre a dispersão do nanomaterial e a

influência da geometria na mesma, além da melhora ou não da resistência à compressão das pastas com a adição de nanopartículas, em diferentes concentrações.

Os trabalhos encontrados na literatura (RASHAD, 2013) têm utilizado concentrações da ordem de 0,5% até 5% em argamassas e de 0,5% a 3% em concretos. Entretanto, os autores reportam dificuldades na dispersão das nanopartículas em matrizes cimentíceas, havendo discordâncias quanto aos ganhos de desempenho, e em muitos casos requerendo técnicas especiais ou aditivos para permitir a homogeneidade na distribuição no material endurecido. A literatura tem evidenciado que o efeito de nanopartículas é limitado a baixas concentrações, devido a fenômenos de aglomeração (SINGH 2013). Os efeitos benéficos das nanopartículas tendem a sumir se concentrações maiores forem utilizadas. Por isso este trabalho estudou concentrações mais baixas que as usuais (0,05% e 0,1%), com superplastificante para minimizar ao máximo os problemas de aglomeração que vem sendo encontrados, e investigar se essas concentrações mais baixas afetam as propriedades das pastas de cimento Portland produzidas aqui.

3 METODOLOGIA DO TRABALHO

A metodologia utilizada para a realização desse trabalho foi a realização de diversos ensaios em laboratório para a obtenção dos parâmetro de reologia, resistência à compressão, tempo de pega e infra-vermelho.

3.1 Formulação de pastas de cimento Portland com nanoalumina

Foram preparadas formulações com cimento Portland tipo V de Alta Resistência Inicial, água e superplastificante (Glenium 51), no teor de 1,5% em relação à massa de cimento (o valor recomendado pelo fabricante é de 1 a 3%), às quais foram incorporadas com nanoalumina na forma de partículas (pó) (fabricada pela empresa Sigma-Aldrich, de alta pureza, com partículas menores do que 50 nm) e na forma de whisker (fabricante Sigma-Aldrich, de alta pureza, com partículas de 2-4nm x 2800nm). Foram preparadas 5 pastas, conforme apresentado na Tabela 5. A nanoalumina foi utilizada em substituição parcial à massa do cimento nas concentrações 0,1% e 0,05% para pó e para whisker. O critério para escolha destas concentrações e fator água/cimento foi o comportamento reológico como menor quantidade de superplastificante. Foi utilizado o cimento CP V-ARI, pois o mesmo não possui aditivos.

Tabela 5. Composição das pastas de cimento com nanoalumina

	Referência	0,05% de nanoalumina (pó)	0,1% de nanoalumina (pó)	0,05% de nanoalumina (whisker)	0,1% de nanoalumina (whisker)
Cimento	600g	599,7g	599,4g	599,7g	599,4g
Água	240g	240g	240g	240g	240g
Nanoalumina	0g	0,3g	0,6g	0,3g	0,6g
Glenium 51	9g	9g	9g	9g	9g

Fonte: Autor (2015)

3.2 Ensaios reológicos

Estes ensaios foram realizados visando avaliar se os aditivos, de alguma forma, impactam no comportamento de fluxo das pastas, como: viscosidade plástica, limite de escoamento e aparecimento da força gel no sistema. Para esse ensaio, foram preparados 344 ml (volume do copo do viscosímetro) de pasta, da seguinte forma: inicialmente, foi medida a quantidade de água e de glenium 51 (superplastificante) necessárias para o experimento numa balança semi-analítica. Logo depois, efetuada a medida da massa de cimento a ser utilizada, também na mesma balança. A massa de nanoalumina foi medida numa balança analítica. A nanopartícula foi misturada com o cimento num béquer de plástico de 2L para realizar a mistura a seco destes dois componentes. Em outro béquer, foi misturada a água e o superplastificante. Esta mistura foi transferida para um misturador com a solução de água e superplastificante e adicionada gradativamente à mistura de cimento e nanomaterial num período de 5 minutos, já com o misturador ligado na velocidade de 250 rpm. A agitação foi mantida por 10 minutos. Logo após, a solução foi vertida no copo do viscosímetro, e procedeu-se a leitura das tensões de deformação. Foram aplicadas rotações crescentes de 3 rpm, 6 rpm, 100 rpm, 200 rpm e 300 rpm, esperando-se 20 segundos para fazer a leitura da tensão atingida em cada rotação. Em seguida, foram realizadas leituras descendentes para estas mesmas rotações, também aguardando 20 segundos para realizar a leitura. Terminada a leitura decrescente, desliga-se o aparelho por 10 segundos e, logo após, aplica-se novamente a rotação de 3 rpm. Esperou-se 20 segundos para realizar a leitura. Este valor foi denominado de gel inicial. Em seguida, o aparelho foi desligado por 10 minutos. Após esse tempo, ligou-se novamente o mesmo na rotação de 3 rpm e fez-se a leitura do pico atingido pelo instrumento, que corresponde ao gel final. O viscosímetro e o misturador utilizados no ensaio são mostrados nas Figuras 9 e 10, respectivamente.

Figura 9. Viscosímetro de cilindros coaxiais



Fonte: Autor (2015)

Figura 10. Misturador mecânico



Fonte: Autor (2015)

As leituras realizadas no viscosímetro são valores de deflexão que devem ser convertidos para que possam expressar as tensões em Pascal (Pa).

A expressão para o cálculo da tensão cisalhante num viscosímetro Fann35 A, utilizado neste trabalho, está descrita na Equação 6 (SHIROMA, 2012).

$$\tau = \left(\frac{k}{2\pi r_1^2 H} \right) \theta \quad (6)$$

Em que k é a constante de torção da mola (N.m/grau), r_1 é o Raio do cilindro interno (m), H é a Altura equivalente de imersão (m), e θ é o Ângulo de deflexão lido no aparelho, que varia de 1° a 300° .

De acordo com o manual do equipamento, para este viscosímetro, a geometria mais usada é a F1-B1, no qual F1 corresponde à constante da mola (no caso $k = 3,87 \cdot 10^{-7}$ N.m/grau), e B1 o raio interno do cilindro ($r_1 = 1,7245 \cdot 10^{-2}$ m). A altura de imersão é dada pela Equação 7 (SHIROMA, 2012).

$$H = h + h' \quad (7)$$

Em que h é a altura do cilindro (m) e h' é a altura equivalente aos efeitos de borda (m).

Pela geometria do equipamento em questão: $h = 3,8 \cdot 10^{-2}$ m e $h' = 2,5 \cdot 10^{-3}$ m. Logo, $H = 4,05 \cdot 10^{-2}$ m (SHIROMA, 2012).

Substituindo os valores na Equação 6, tem-se (SHIROMA, 2012):

$$\tau = 0,51\theta$$

Onde τ é a tensão de cisalhamento em N/m², ou Pa.

Para a conversão da taxa de cisalhamento para s^{-1} , utiliza-se o fator de conversão descrito na Equação 8 (MIRANDA, 2008).

$$\dot{\gamma} = 1,7023 \cdot \Omega \quad (8)$$

Em que $\dot{\gamma}$ = taxa de cisalhamento (s^{-1}), e Ω é a velocidade de rotação do viscosímetro (rpm).

A seguir, na Tabela 6, são informados os valores em massa dos componentes das pastas, utilizados nos ensaios reológicos. Será utilizado um total de 666,4 g de pasta, que corresponde ao volume de pasta necessário ao experimento.

Tabela 6. Massas dos componentes das pastas para o ensaio reológico.

	Referência	0,05% de nanoalumina (pó)	0,1% de nanoalumina (pó)	0,05% de nanoalumina (whisker)	0,1% de nanoalumina (whisker)
Cimento	470,94 g	470,74 g	470,48 g	470,74 g	470,48 g
Água	188,39 g	188,39 g	188,39 g	188,39 g	188,39 g
Nanoalumina	0 g	0,20 g	0,47 g	0,20 g	0,47 g
Glenium 51	7,06 g	7,06 g	7,06 g	7,06 g	7,06 g

Fonte: Autor (2015)

3.3 Ensaios de tempo de pega inicial e final

Estes ensaios foram realizados visando observar se os aditivos nanométricos influenciam no tempo de pega das pastas de cimento Portland. Os ensaios de tempo de pega foram feitos de acordo com a NBR NM 65 e NM 43:2003, utilizando aparelho Vicat, mostrado na Figura 11. A quantidade de material a ser preparada neste ensaio é demonstrada na Tabela 7. Neste método, é preparada uma pasta com 500g de cimento, mantendo as proporções entre os demais componentes. É colocada na cuba água e, em seguida, é colocado o cimento, com ou sem a nanoalumina (pasta referência). A hora em que os materiais entram em contato é marcada, e a pasta é levada para a argamassadeira (Figura 12), deixada em repouso por 30 segundos, depois misturada por 30s na velocidade 1. Em seguida, a máquina é parada durante 15s para raspar qualquer material que tenha ficado nas bordas. Depois, durante 1min, a pasta é misturada na velocidade 2. Após esse tempo, a mistura é levada para o aparelho de Vicat, onde após 30min é feita a primeira medição. É importante sempre verificar se a agulha está com a escala correta, antes de cada medição.

Figura 11. Aparelho de Vicat



Fonte: Autor, 2015

Figura 12. Argamassadeira



Fonte: Autor, 2015

Tabela 7. Composição das pastas para ensaios de tempo de pega inicial e final.

	Referência	0,05% de nanoalumina (pó)	0,1% de nanoalumina (pó)	0,05% de nanoalumina (whisker)	0,1% de nanoalumina (whisker)
Cimento	500 g	499,75 g	499,5 g	499,75 g	499,5 g
Água	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g
Nanoalumina	0 g	0,25 g	0,5 g	0,25 g	0,5 g

Fonte: Autor (2015)

3.4 Ensaios de resistência à compressão

O objetivo desse ensaio foi verificar a resistência das amostras, com e sem a nanoalumina, a forças de compressão. As amostras para esse ensaio foram preparadas da seguinte forma: preparou-se a pasta de cimento com e sem a nanoalumina, procedeu-se da mesma forma que foi feito no processo inicial de formulação de pasta (item 3.1) e pôr as mesmas imersas em água, numa bacia comum de plástico, para seu processo de cura. Os moldes utilizados foram cilíndricos e de canos de PVC, com dimensões de 2,5 mm X 5 mm. Os materiais deverão ser separados como mostrado na Figura 13, e, em seguida, dever ser postos na argamassadeira, mostrada na Figura 14. Primeiramente, devem ser adicionados os materiais fluídos (Glenium 51 e água), para evitar que as nanopartículas não ficassem aderidas às paredes da cuba. O tempo de mistura adotado deverá ser o mesmo usado nos ensaios de tempo de pega. Serão feitos três corpos de prova (CP's) para cada concentração, em idades de 7 e 28 dias.

Figura 13. Separação dos materiais



Fonte: Autor (2015)

Figura 14. Consistência da pasta



Fonte: Autor (2015)

Os ensaios de compressão foram feitos em uma máquina de ensaio de compressão mostrada na Figura 15. Após a mistura a pasta deve possuir uma consistência fluida, para, em seguida, ser lançada nos moldes. Devem ser cobertas na parte de cima de modo a evitar a evaporação precoce da água necessária para as reações de hidratação. Os moldes usados são mostrados na Figura 16. O método de cura utilizado foi cura por submersão, método ideal, já que impede ao máximo a evaporação precoce da água de amassamento.

Figura 15. Máquina utilizada no ensaio



Fonte: Autor (2015)

Figura 16. Moldes de PVC



Fonte: Autor (2015)

3.5 Ensaios microestruturais

Foram realizadas medidas de espectroscopia na região do infravermelho utilizando espectrofotômetro Shimadzu, modelo Prestige 21 com transformada de Fourier. As amostras foram misturadas com KBr (brometo de potássio) e compactadas em pastilhador sob pressão para produzir as pastilhas a serem analisadas. Foram obtidos espectros na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} e número de varreduras de 45.

3.6 Ensaios de absorção de água por capilaridade

O objetivo desse ensaio foi verificar a influência da adição de nanopartículas de alumina na capacidade de absorção d'água por capilaridade dos corpos de prova de pasta de cimento. A formulação dos corpos de prova foi a mesma utilizada para os ensaios reológicos e de resistência à compressão. Como a quantidade de nanoalumina disponível para os estudos não era suficientemente grande, foi feito apenas um corpo de prova para cada concentração de nanoalumina (referência, 0,05% pó, 0,05% whisker, 0,1% pó, 0,1% whisker), já que ficou inviabilizada a produção de duplicata ou triplicata para este ensaio.

Depois que tirados da cura, os corpos de prova foram postos na estufa, a uma temperatura de 60°C para secagem, e foram pesados com 24, 48 e 72 horas, para garantir que fossem secados suficientemente bem.

Os corpos de prova foram pesados para a obtenção da massa inicial, antes de serem postos em contato com a água. O ensaio foi realizado com base na NBR 15259, que normalmente é realizado com lâmina d'água na altura de 5 mm para corpos de prova prismáticos de 30 cm de altura. Como os corpos de prova utilizados para o presente estudo possuem 10 cm de altura, ou 1/3 da altura do corpo de prova prismático de 30 cm, foi utilizada uma altura de 2 mm para a lâmina d'água, ou 1/3 da altura de lâmina d'água utilizada para o ensaio descrito em norma. Após 10 minutos e 90 minutos de imersão, os corpos de prova foram pesados e registradas as suas massas, M10 e M90, respectivamente.

Para o cálculo da absorção de água por capilaridade foi utilizada a Equação 9.

$$A_t = \frac{(Mt - Mo)}{A_{corpo}} \quad (9)$$

Em que A_t é a Absorção de água por capilaridade (g/cm^3), M_t é a Massa do corpo de prova para cada tempo (g), M_0 é a Massa inicial do corpo de prova (g) e A_{corpo} é a Área do corpo de prova avaliado.

O coeficiente de capilaridade foi calculado através da Equação 10.

$$C = (M_{90} - M_{10}) \quad (10)$$

Em que M_{90} é Massa do corpo de prova após 90 min (g) e M_{10} é a Massa do corpo de prova após 10 min (g).

Na Figura 17 é mostrado como foi preparado o ensaio de absorção.

Figura 17. Esquema do ensaio de absorção de água



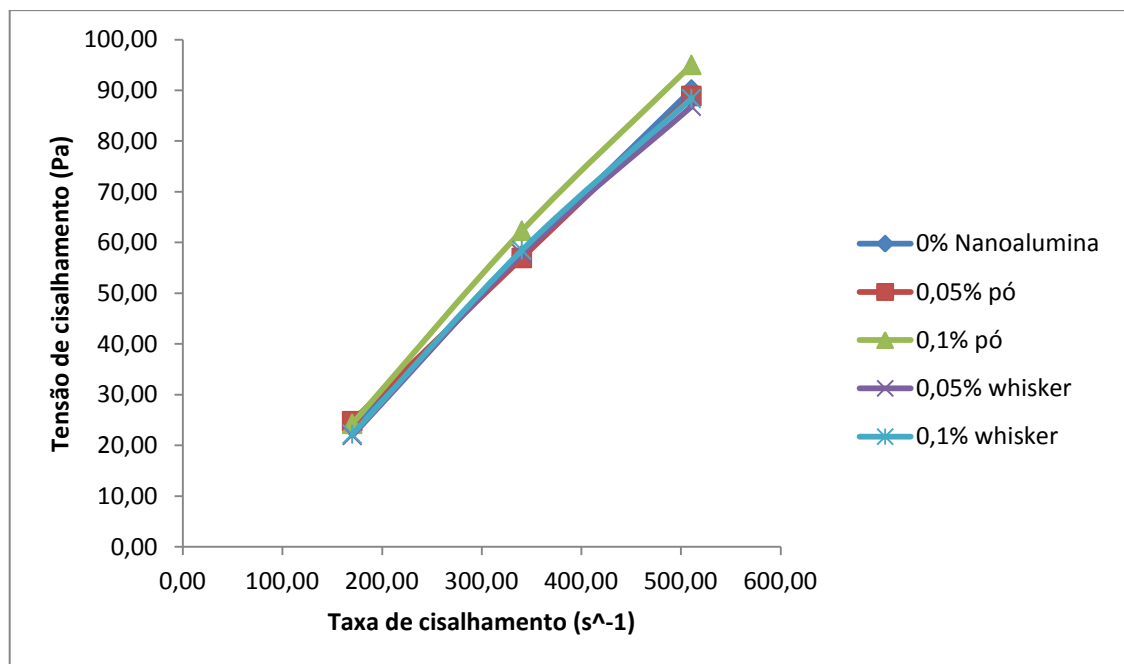
Fonte: Autor (2015)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Ensaios Reológicos

Os resultados da reologia das pastas de cimento com nanopartículas de alumina são mostrados na Figura 18.

Figura 18. Curvas de Tensão x Taxa de cisalhamento das pastas de cimento



Fonte: Autor (2015)

Nas Tabelas 8 a 12 são apresentados resumos dos valores encontrados para as tensões de cisalhamento das pastas.

Tabela 8. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta de referência

Taxa (rpm)	Taxa (s ⁻¹)	Tensão (graus)		Tensão (Pa)		
		Ascendente	Descendente	Ascendente	Descendente	Média
3	5,1069	2	2	1,022	1,022	1,022
6	10,2138	3	3	1,533	1,533	1,533
100	170,23	46	46	23,506	23,506	23,506
200	340,46	116	109	59,276	55,699	57,4875
300	510,69	181	172	92,491	87,892	90,1915
600	1021,38	Over	Over	-	-	-

Fonte: Autor (2015)

Tabela 9. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em pó

Taxa (rpm)	Taxa (s-1)	Tensão (graus)		Tensão (Pa)		Média
		Ascendente	Descendente	Ascendente	Descendente	
3	5,1069	2	2	1,022	1,022	1,022
6	10,2138	3	3	1,533	1,533	1,533
100	170,23	50	47	25,55	24,017	24,7835
200	340,46	114	109	58,254	55,699	56,9765
300	510,69	175	173	89,425	88,403	88,914
600	1021,38	over	Over	-	-	-

Fonte: Autor (2015)

Tabela 10. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,1% de NA em pó

Taxa (rpm)	Taxa (s-1)	Tensão (graus)		Tensão (Pa)		Média
		Ascendente	Descendente	Ascendente	Descendente	
3	5,1069	2	2	1,022	1,022	1,022
6	10,2138	3	2	1,533	1,022	1,2775
100	170,23	44	51	22,484	26,061	24,2725
200	340,46	127	117	64,897	59,787	62,342
300	510,69	191	181	97,601	92,491	95,046
600	1021,38	-	-	-	-	-

Fonte: Autor (2015)

Tabela 11. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em whisker

Taxa (rpm)	Taxa (s-1)	Tensão (graus)		Tensão (Pa)		Média
		Ascendente	Descendente	Ascendente	Descendente	
3	5,1069	2	2	1,022	1,022	1,022
6	10,2138	3	3	1,533	1,533	1,533
100	170,23	40	46	20,44	23,506	21,973
200	340,46	118	108	60,298	55,188	57,743
300	510,69	170	170	86,87	86,87	86,87
600	1021,38	-	-	-	-	-

Fonte: Autor (2015)

Tabela 12. Resumo dos valores de tensão de cisalhamento da pasta com 0,05% de NA em whisker

Taxa (rpm)	Taxa (s-1)	Tensão (graus)		Tensão (Pa)		
		Ascendente	Descendente	Ascendente	Descendente	Média
3	5,1069	2	2	1,022	1,022	1,022
6	10,2138	3	3	1,533	1,533	1,533
100	170,23	40	47	20,44	24,017	22,2285
200	340,46	119	110	60,809	56,21	58,5095
300	510,69	174	172	88,914	87,892	88,403
600	1021,38	over	Over	-	-	-

Fonte: Autor (2015)

Vários modelos empíricos e teóricos têm sido utilizados para determinar o comportamento reológico de pastas de cimento, a partir das curvas de fluxo. Entre eles, o mais utilizado é o modelo de Bingham. A tensões baixas, a pasta de cimento é muito viscosa, e se assemelha a um sólido elástico. Sob uma faixa de tensões muito estreita, a viscosidade cai muitas ordens de grandeza e ocorre o fluxo macroscópico. A faixa de tensões críticas é muito estreita e, assim, tem sido considerada como um ponto simples, chamada de tensão de escoamento aparente. A interpretação do modelo de Bingham admite que o atrito entre as partículas dispersas e as moléculas do líquido dispersante é responsável por um dos componentes da resistência ao escoamento – a viscosidade plástica. Enquanto isso, as forças de interação entre as partículas dispersas são consideradas a causa da existência de outro parâmetro viscoso – o limite de escoamento. (LIMA, 2006).

Pode-se perceber, então, que os valores encontrados para as tensões de cisalhamento são coerentes, o que demonstra que se conseguiu ajustar o comportamento reológico do CP V-ARI. Também pode-se observar, ao analisar as Tabelas de 8 a 12, que a adição de nanopartículas praticamente não interfere nas tensões de cisalhamento das pastas, o que está de acordo com os resultados obtidos em Hosseini et. al. (2014), o que sugere que as nanopartículas não tem interferência direta nem na viscosidade plástica, nem no limite de escoamento das

pastas de cimento analisadas. Porém, pode-se também notar pela análise da Figura 18, que as pastas de cimento analisadas também não tem comportamento de fluido Binghamiano, pois não tem um valor de limite de escoamento definido, diferentemente do esperado para fluidos deste tipo. Uma das explicações para este ocorrido é a forma estrutural da nanoalumina utilizada para os experimentos, já que a maioria dos trabalhos produzidos sobre o tema utiliza nanoalumina na forma de α -alumina, enquanto o presente trabalho utilizou a forma γ -alumina, segundo o fabricante.

Na Tabela 13 é apresentado um resumo das forças gel inicial (10 segundos) e final (10 minutos) das pastas analisadas.

Tabela 13. Força gel inicial e final das pastas analisadas

Pasta de Referência		0,05% de nanoalumina (pó)		0,1% de nanoalumina (pó)		0,05% de nanoalumina (whisker)		0,1% de nanoalumina (whisker)	
10s	10min	10s	10min	10s	10min	10s	10min	10s	10 min
1,53 Pa	2,04 Pa	2,04 Pa	2,04 Pa	1,53 Pa	2,56 Pa	1,53 Pa	2,56 Pa	1,53 Pa	2,56 Pa

Fonte: Autor (2015)

Percebe-se que a adição das nanopartículas também não afeta a força gel inicial e final do sistema.

4.2 Ensaio de tempo de pega final e inicial

A seguir, na Tabela 14, estão os resultados do ensaio de tempo de pega nas pastas de referência (sem nanoalumina) e com a nanopartícula.

Tabela 14. Tempos de pega inicial e final das pastas de cimento analisadas

	Referência (0% de nanoalumina)	0,05% de nanoalumina (pó)	0,1% de nanoalumina (pó)	0,05% de nanoalumina (whisker)	0,1% de nanoalumina (whisker)
Início de Pega	3 horas e 11 minutos (191 minutos)	2 horas e 36 minutos (156 minutos)	3 horas e 6 minutos (186 minutos)	3 horas e 25 minutos (205 minutos)	3 horas e 8 minutos (188 minutos)
Fim de Pega	3 horas e 52 minutos (232 minutos)	3 horas e 9 minutos (189 minutos)	3 horas e 47 minutos (227 minutos)	4 horas e 5 minutos (245 minutos)	3 horas e 43 minutos (223 minutos)

Fonte: Autor, 2015

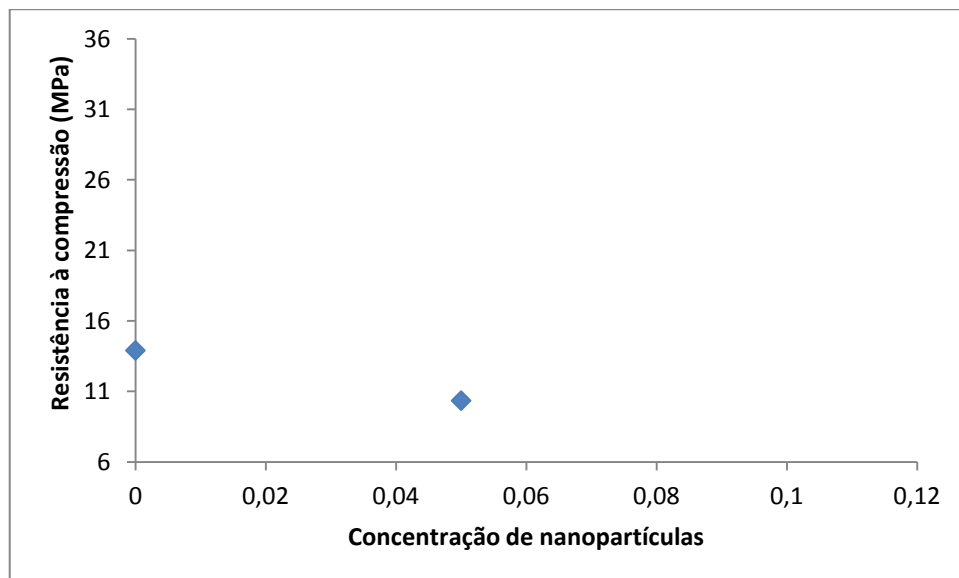
Conforme os dados apresentados na Tabela 14, a pasta de referência inicia a pega em torno de 3 horas, terminando esse processo em aproximadamente 4 horas. A presença de nanopartículas de alumina, em pó, reduz o início e o fim de pega apenas quando a concentração utilizada é de 0,05%. Esse resultado sugere uma diferença de reatividade desta forma de nanoalumina. A literatura tem reportado resultados de tempos de pega de pastas de cimento com nanoalumina nas quais essas nanopartículas não tem efeito significativo nessa propriedade (HOSSEINI et. al., 2014). Neste trabalho, foi possível afetar o tempo de pega em concentrações tão pequenas quanto 0,05% de partículas (tamanhos de partículas da ordem de 50nm). Provavelmente, a resposta para essa diferença de comportamento está no arranjo cristalino da nanoalumina. Apesar de não terem sido apresentados aqui resultados de DRX, o fornecedor informa na ficha do produto que se trata de alumina na forma γ , diferente do arranjo cristalino citado no trabalho de Hosseini et. al. (2014) que utilizou a forma α -alumina. Esse comportamento não é observado quando a concentração de nanoalumina, em pó, aumenta para 0,1%, possivelmente por alguma dificuldade de dispersão do material na pasta de cimento, dada a alta superfície específica das nanopartículas utilizadas.

Entretanto, quando a nanoalumina utilizada tem geometria de whisker, os tempos de pega são muito semelhantes à pasta de referência. Estas observações sugerem que a pasta de cimento é sensível à presença da geometria da nanopartícula incorporada em certo limite de concentração. É possível que as diferenças nos tempos de pega estejam associadas a uma maior reatividade da nanoalumina em pó, acelerando, portanto, a pega das pastas analisadas, e que a nanoalumina na forma de whisker não sofre reação de hidratação, agindo apenas preenchendo os vazios nanométricos na microestrutura da pasta endurecida. Mas, nesse momento, não é possível fazer esse tipo de afirmativa pois não foram realizadas análises microestruturais por MEV.

4.3 Ensaio de resistência à compressão

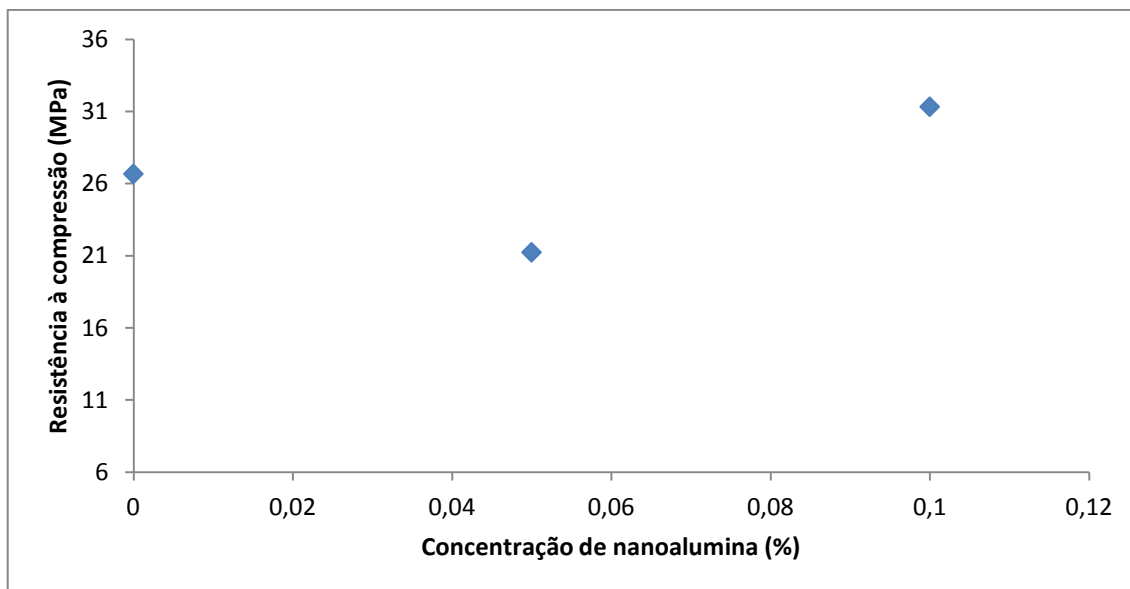
A seguir, são apresentados os gráficos de resistência a compressão aos 7 e 28 dias das pastas de cimento Portland sem adição de NA e com adição de NA.

Figura 19. Resistência à compressão com NA na forma de pó a 7 dias



Fonte: Autor, 2015

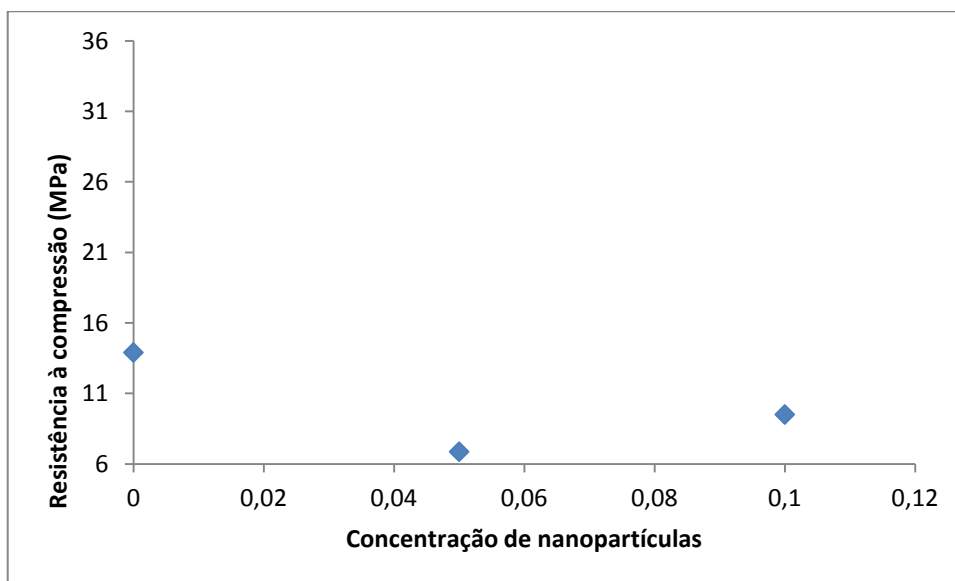
Figura 20. Resistência à compressão com NA na forma de pó a 28 dias



Fonte: Autor (2015)

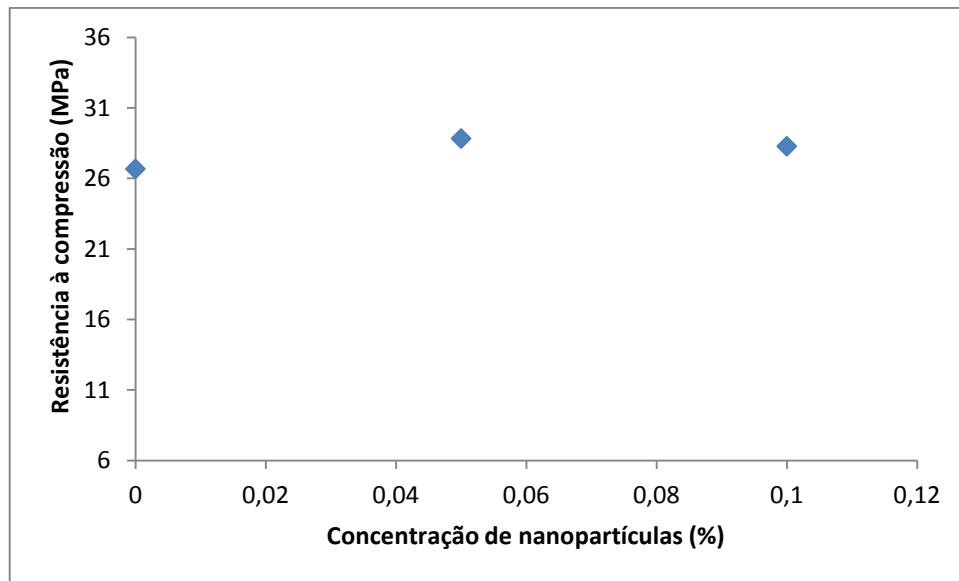
Gráfico 10

Figura 21. Resistência à compressão com NA na forma de whisker a 7 dias



Fonte: Autor (2015)

Figura 22. Resistência à compressão com NA na forma de whisker a 28 dias



Fonte: Autor (2015)

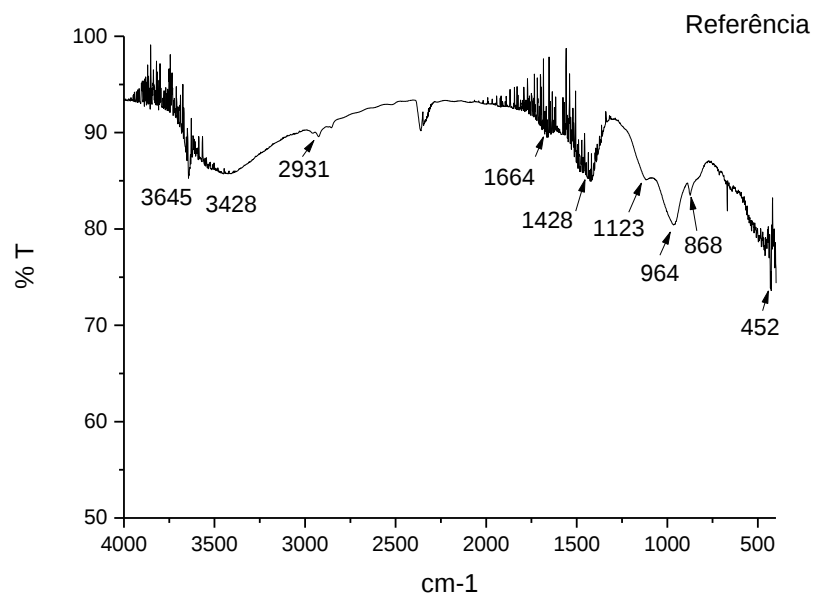
De acordo com os dados obtidos, os corpos de prova sem nanoalumina atingiram 14 MPa de resistência à compressão com 7 dias e 27 MPa aos 28 dias. Quando a nanoalumina em pó é adicionada ao sistema na concentração de 0,05%, ela reduz tanto a resistência aos 7 dias, quanto a final, aos 28. Esse efeito não é observado nas amostras com 0,1% de nanoalumina em pó que atinge em torno de 31 MPa aos 28 dias de cura. O ganho na resistência a compressão é discreto como observado em outros artigos (BARBHUIYA et. al., 2014), sugerindo que não há efeito direto da presença dessa nanopartícula nessa propriedade, ou que ela influencia muito pouco no ganho de resistência.

Quando é utilizada nanoalumina na forma de whisker, observa-se um comprometimento maior no ganho de resistência mecânica aos 7 dias, nas duas concentrações analisadas, que é recuperado após 28 dias de hidratação, atingindo valores maiores do que as da pasta sem adição de nanopartícula.

4.4 Ensaios microestruturais (análise de infra-vermelho ou FTIR)

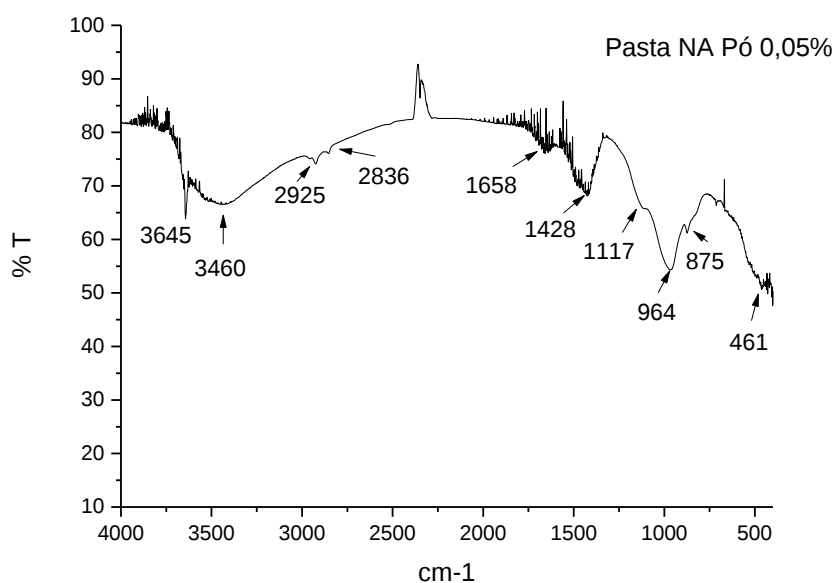
De acordo com os espectros obtidos na região do infravermelho dos corpos de prova aos 28 dias, mostrados nas Figuras de 23 a 27, são observadas as fases típicas de hidratação de cimento, como silicatos, hidróxidos, carbonatos e sulfatos, independente da presença de nanoalumina. As bandas de absorção em torno de 658 cm^{-1} de $\nu_4\text{SiO}_4^{-4}$ (YLMEN et. al. 2009), e em torno de 440 cm^{-1} para $\nu_2\text{SiO}_4^{-4}$ (BARBHUIYA et. al., 2014) são atribuídas a silicatos. Observou-se a presença do estiramento $\nu_4\text{SiO}_4^{-4}$ em torno de 665 cm^{-1} apenas nas amostras com nanopartícula na forma de 0,05% de whisker (YLMEN et. al. 2009). Isso pode sugerir que a nanopartícula pode ter algum efeito indutivo sobre as reações de hidratação. Na Tabela 15 estão compiladas todas as atribuições observadas.

Figura 23. Atribuições de FTIR da pasta com 0% de nanoalumina aos 28 dias.



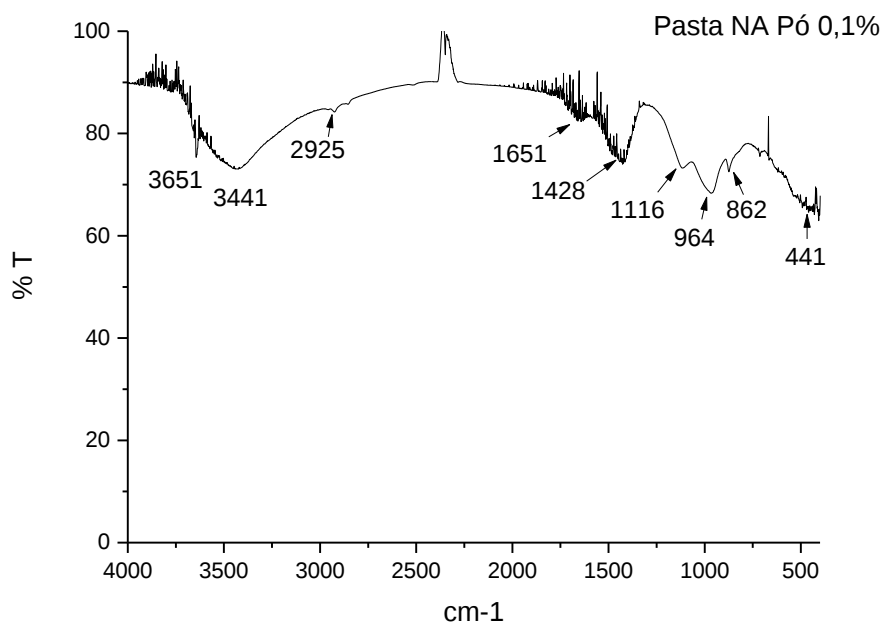
Fonte: Autor (2015)

Figura 24. Atribuições de FTIR da pasta com 0,05% de pó de NA aos 28 dias



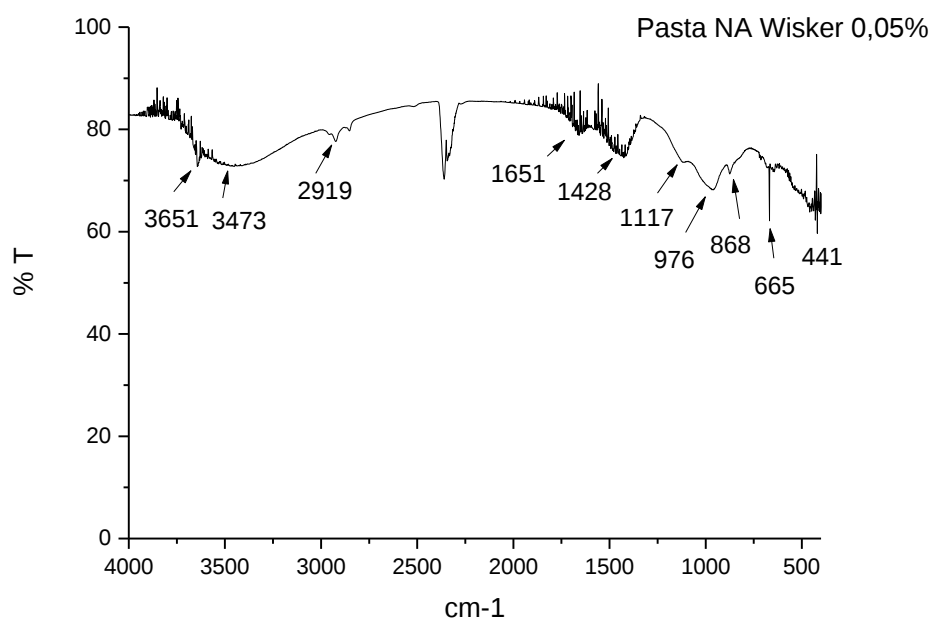
Fonte: Autor (2015)

Figura 25. Atribuições de FTIR da pasta com 0,1% de pó de NA aos 28 dias



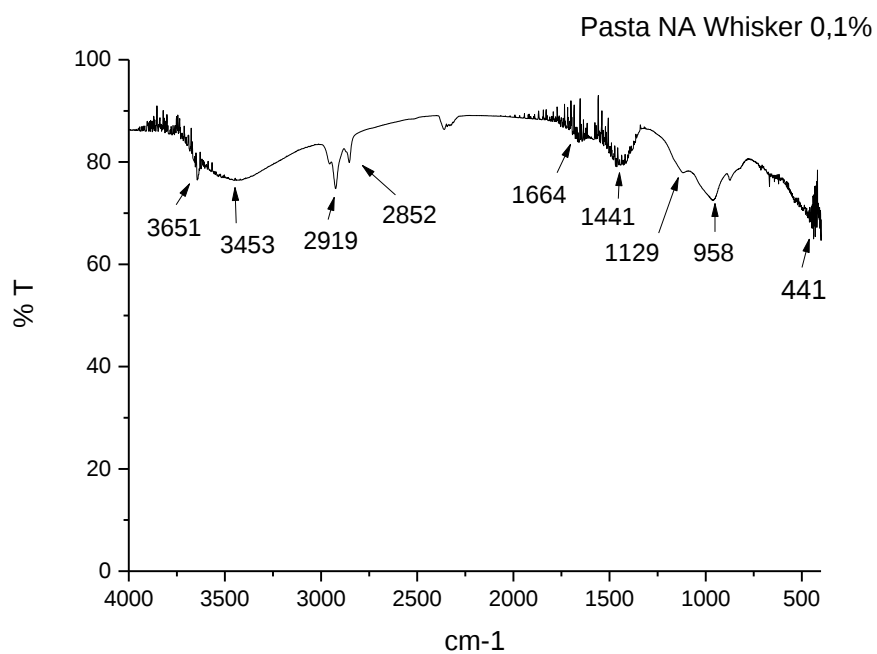
Fonte: Autor (2015)

Figura 26. Atribuições de FTIR da pasta com 0,05% de whisker de NA aos 28 dias



Fonte: Autor (2015)

Figura 27. Atribuições de FTIR da pasta com 0,1% de whisker de NA aos 28 dias



Fonte: Autor (2015)

Tabela 15. Atribuições para as bandas de absorção no FTIR das pastas de cimento com e sem nanoalumina.

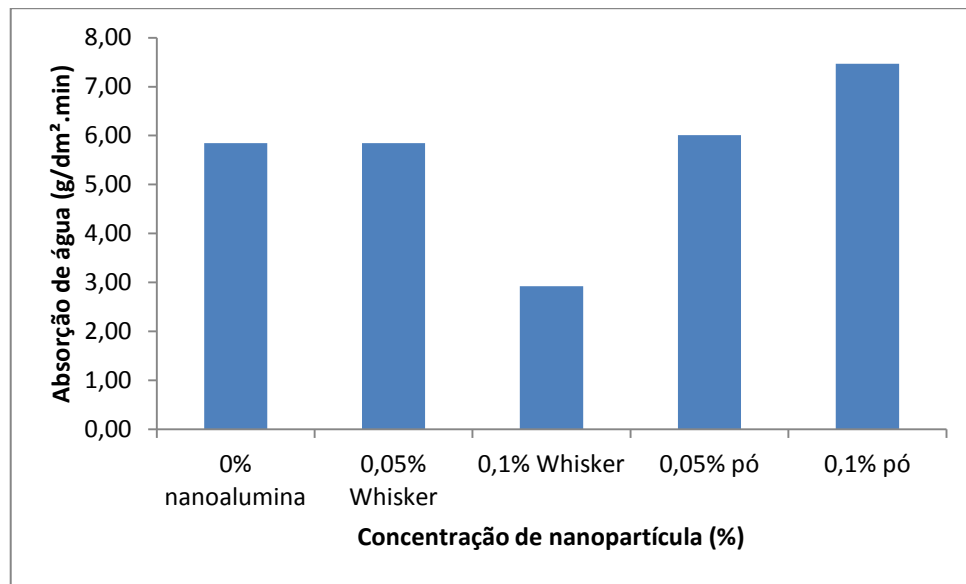
Atribuição	Referencia	Nanoalumina pó		Nanoalumina whisker	
		0%	0,05%	0,05%	0,10%
Ca(OH)₂	3645	3645	3651	3651	3651
CaCO₃	2931	2925 e 2836	2925	2919	2852 e 2919
v₃ H₂O	3428	3460	3441	3473	3453
v₂ H₂O	1664	1658	1651	1651	1664
CO₃	1428	1428	1428	1428	1441
v₃ SO₄	1123	1117	1116	1117	1129
Silica	964	964	964	976	958
Polimerizada					
v₂ CO₃	868	875	862	-	868
$\nu_4 SiO_4^{-4}$	-	-	-	665	-
$\nu_2 SiO_4^{-4}$	452	461	441	441	441

Fonte: Autor (2015)

4.5 Ensaios de absorção de água por capilaridade

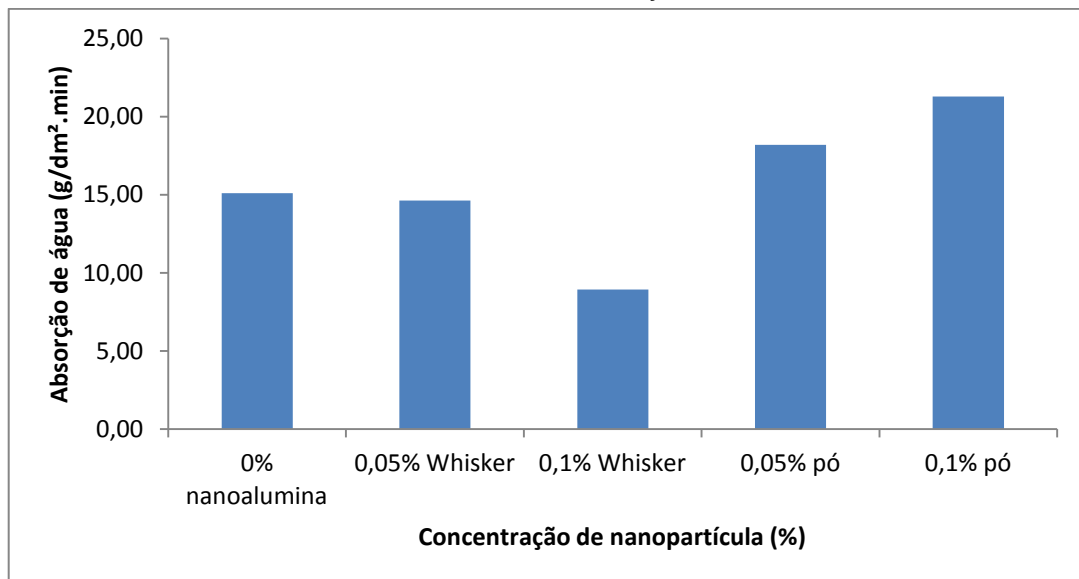
Os resultados de absorção d'água das pastas de cimento referência e com Nanoalumina são apresentados nas Figuras 28 e 29 e na Tabela 16.

Figura 28. Teores de absorção de água total aos 10 minutos para as pastas de cimento sem e com nanoalumina nas concentrações estudadas



Fonte: Autor (2015)

Figura 29. Teores de absorção de água total aos 90 minutos para as pastas de cimento sem e com nanoalumina nas concentrações estudadas



Fonte: Autor (2015)

Tabela 16. Resumo dos valores encontrados para a absorção de água total por capilaridade dos corpos de prova estudados

	0%	0,05%	0,1%	0,05%	0,1%
	nanoalumina	Whisker	Whisker	pó	pó
Inicial (g)	53,94	58,12	59,19	55,36	56,21
24 hrs (g)	50,60	54,36	56,07	52,23	52,56
48 hrs (g)	49,88	53,37	54,65	51,36	51,69
72 hrs (g)	49,39	52,68	53,70	50,75	51,08
M10 (g)	49,75	53,04	53,88	51,12	51,54
M90 (g)	50,32	53,58	54,25	51,87	52,39
Diâmetro (dm)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
Área superficial (dm²)	0,06	0,06	0,06	0,06	0,06
At 10 min (g/dm².min)	5,85	5,85	2,92	6,01	7,47
At 90 min (g/dm².min)	15,10	14,62	8,93	18,19	21,27
Coeficiente de absorção d'água (g/min)	0,57	0,54	0,37	0,75	0,85

Fonte: Autor (2015)

Ao analisar as Figuras 28 e 29, nota-se que há uma grande perda de absorção de água quando a concentração utilizada é a de 0,1% de whisker. Nas demais concentrações, percebe-se que há pouca variação da taxa de absorção de água total aos 10 e aos 90 minutos, com um ligeiro ganho na absorção de água com adição de nanopartícula de alumina em pó, nas duas concentrações (0,05% e 0,1%). Nota-se também que a tendência de absorção de água é mantida tanto aos 10, quanto aos 90 minutos.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A adição de nanopartículas de alumina nas concentrações de 0,05% e 0,1% de whisker e pó em substituição à massa de cimento é viável nos estados fresco e endurecido das pastas de cimento Portland. O trabalho apresenta, então, uma proposta de pesquisa muito interessante para que se encontre uma nova alternativa para o desenvolvimento de pastas de cimento com melhor desempenho e, conseqüentemente, concretos mais duráveis e resistentes.

Ao se analisar os parâmetros reológicos, percebeu-se que se conseguiu modelar corretamente o comportamento reológico das pastas, e constatou-se que as mesmas não têm comportamento de fluido Binghamiano, o que pode ser causado pela forma da nanoalumina utilizada (γ -alumina).

No que se refere à resistência à compressão, notou-se que há um ganho na resistência com a adição da nanopartícula de alumina em forma de whisker, nos corpos de prova aos 28 dias de idade, ganho que recupera a perda de resistência dos corpos de prova analisados aos 7 dias de idade. Além disso, há um pequeno ganho de resistência com a adição de 0,1% de nanoalumina no formato de pó aos 28 dias. Isto pode sugerir um aumento de resistência ao longo do tempo.

Na interpretação dos espectros de infravermelho, observou-se a presença do estiramento $\nu_4 SiO_4^{-4}$ em torno de 665 cm^{-1} apenas nas amostras com nanopartícula na forma de 0,05% de whisker.

No ensaio de absorção de água, observou-se pequena variação com a adição de nanopartícula. Apenas quando a concentração utilizada foi de 0,1% de whisker percebeu-se uma queda na absorção.

Há a necessidade de trabalhos posteriores para avaliar melhor a dispersão das partículas nas pastas de cimento Portland, através de análises microestruturais mais profundas, como os ensaios de MEV e DRX. Estas não puderam ser realizadas neste trabalho em virtude da disponibilidade de equipamentos para as mesmas.

Os achados identificados neste trabalho juntamente com as informações disponíveis nos artigos científicos até o momento sugerem que a produção de argamassas e concretos produzidos com pastas de cimento Portland aditivadas com nanopartículas podem ter propriedades de longo prazo superiores, haja visto que a

nanoalumina pode ter alguma participação na formação de silicatos polimerizados, além de que o pouco efeito nas propriedades reológicas com uso de superplastificante asseguram sua trabalhabilidade no estado fresco.

REFERÊNCIAS

- AL-JABRI, K.; SHOUKRY, H.; **Effect of nano-SiO₂ and nano-Al₂O₃ on cement mortars for use in agriculture and livestock production**. Biosystems Engineering 123 (2014), 1-11.
- ASSIS, J. M. K.; **Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas de alumina aditivada com nióbia para aplicações estruturais**. 2007. 116 f.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CIMENTO PORTLAND. **Guia básico de utilização do cimento Portland**. 7^a ed. São Paulo, 2002. 28 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15259: Argamassa para assentamento e revestimento de paredes e tetos Determinação da absorção de água por capilaridade e do coeficiente de capilaridade**. Rio de Janeiro, 2005.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14724: Informação e documento trabalhos acadêmicos - apresentação**. Rio de Janeiro, 2011.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 65: Cimento Portland - Determinação do Tempo de Pega**. Rio de Janeiro, 2003.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR NM 43: Cimento Portland - Determinação da pasta de consistência normal**. Rio de Janeiro, 2003.
- BARBHUIYA, S.; MUKHERJEE, S.; NIKRAZ, H.; **Effects of nano-Al₂O₃ on early-age microstructural properties of cement paste**. Construction and Building Materials 52 (2014), 189–193.
- CAMPILLO, I.; GUERRERO, A.; DOLADO, J.S.; PORRO, A.; IBÁÑEZ, J.A.; GOÑI, S. **Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements**. Materials Letters. 61 (2007), 1889–1892.
- CHARUKA, S. et. al.; **Milling of Gamma-Alumina: Effect of Size Reduction on Morphology of Particles**. Disponível em: <<http://reg.mcon-mannheim.de/onlineprogramm-mmiv/render.aspx?kongressID=53&t=a&n=26000&speech=ENG>>. Acessado em: Novembro de 2015.
- FERREIRA, V.; **Processamento e caracterização mecânica e tribológica do compósito Al₂O₃-NbC**; 2001; 151f.
- HEIKAL, M.; ISMAIL, M.N.; IBRAHIM, N.S. **Physico-mechanical, microstructure characteristics and fire resistance of cement pastes containing Al₂O₃ nano-particles**. Construction and Building Materials. 91 (2015), 232-242.

HEWLLET, C. P. et. al. **Lea's chemistry of cement and concrete**. Elsevier Science & Technology Books. 1066 p. 2004.

HOSSEINI, P. et. al.; **Effect of nano-particles and aminosilane interaction on the performances of cement-based composites: An experimental study**. Construction and Building Materials 66 (2014), 113–12

HU, Y. et. al.; **Fracture toughness enhancement of cement paste with multi-walled carbon nanotubes**. Construction and Building Materials 70 (2014), 332-338.

ISAIA, C. G. et. al. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo: IBRACON, 2007. 1711 p.

LIMA, F. M.; **Avaliação do comportamento reológico de pastas de cimento para poços de petróleo com adição de plastificantes**. 2006. 142 f.

LAND, G.; STEPHAN, D. **Controlling cement hydration with nanoparticles**. Cement & Concrete Composites. 57 (2015), 64-67.

MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO MECÂNICA II. Disponível em: <http://www.felipeb.com/ufrgs/arquivos/MCM_P1.pdf> Acessado em: Novembro de 2015.

METHA, P, MONTEIRO, P. 1994. **Concrete: Microstructure, Properties, and Materials**. McGraw-Hill Professional. 3ª edição.

MIRANDA, C. R.; **Pastas de cimento de alta compacidade para poços de Petróleo - Processo de formulação, propriedades reológicas, resistência mecânica e química**. 2008. 291 f.

MONTEIRO, A.B. **Análise de reologia de pastas de cimento**. Conic. 2008.

OLIVEIRA DANTAS, M. H.; **Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland**. 2013. 103 f.

Perovskites Designed as Drude Metals and Ambient Superconductors. Disponível em: <<http://www.chemexplore.net/perovskites.htm>>. Acessado em: Novembro de 2015.

RASHAD, A.M. **A synopsis about the effect of nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃, nano-Fe₃O₄ and nano-clay on some properties of cementitious materials - A short guid for Civil Engineer**. Materials and Design. 52 (2013), 143-157.

RIDGWAY, R. R.; KLEIN, A. A.; O'LEARY, Wm. J.; **The preparation and Properties of So-Called "Beta Alumina"**. The Electrochemical Society. 1936.

SENEFF, L.; HOTZA, D.; REPETTE, W. L. **Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico.** Matéria, v. 15, n. 1, versão online, fev. 2010.

SILVA, C. T. **Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais.** 2003. 87 f.

SHIROMA, P. H.; **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: Influência da concentração do NaCl.** 2012. 130 f.

SINGH, L.P.; KARADE, S.R.; BHATTACHARYYA, S.K.; YOUSUF, M.M.; AHALAWAT S. **Beneficial role of nanosilica in cement based materials - A review.** Construction and Building Materials. 47 (2013), 1069-1077.

SINGH, N. B. et. al.; **Effect of lignosulfonate, calcium chloride and their mixture on the hydration of RHA-blended portland cement.** Cement and Concrete Research 32 (2002), 387–392.

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

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry.** 2nd edition. Thomas Telford Publishing. 1997.

THOMAZ, E. C. S.; **Hidratação do cimento Portland.** Disponível em: <http://aquarius.ime.eb.br/~webde2/prof/ethomaz/cimentos_concretos/Hidratacao_do_cimento.pdf>. Acesso em: Novembro de 2015.

TONELLO, K. P. S.; **Compósitos à base de Al₂O₃, com adições de NbC e MgO.** 2009. 94 f.

YLMEN, R. et. al.; **Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques.** Cement and Concrete Research 39 (2009), 433 - 439.