

Hidratação de pastas de cimento ternárias com metacaulim e nanossílica nas idades iniciais

Hydration of ternary cement pastes with metakaolin and nanosilica at early ages

Matheus Ian Castro Sousa ¹, João Henrique da Silva Rêgo ¹

¹ Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil - PECC/UnB, CEP: 70910-900, Brasília, DF, Brasil.
e-mail: matheusiancs@gmail.com, jhenriquerego@unb.br

RESUMO

Materiais cimentícios suplementares (SCM) têm sido utilizados em formulações cimentícias, sendo responsáveis por melhorias em seu desempenho, sustentabilidade e custo. Dentre esses SCM's, metacaulim (MK) e nanossílica (NS) foram alvos de diversos estudos com resultados promissores, promovendo aumento de resistência e refinamento da microestrutura. No entanto, o uso combinado desses materiais em pastas de cimento, em especial no que se refere ao comportamento nas idades iniciais, ainda foi alvo de poucos trabalhos. Portanto, o objetivo deste artigo foi avaliar pastas ternárias de metacaulim e nanossílica nas idades iniciais (1, 3 e 7 dias). Para tanto, foram produzidas seis pastas, uma de referência, duas com substituição por NS e três com substituição de 15% de clínquer por teores complementares de NS e MK (0+15%, 1+14% e 2,5+12,5%). Tais teores permitiram comparar o comportamento das pastas ternárias com suas respectivas pastas binárias, avaliando a sinergia entre os materiais. Foram realizados os ensaios de resistência à compressão, análise termogravimétrica (TG/DTG) e calorimetria semi-adiabática, pelo método da garrafa de Langavant. Os resultados mostraram o potencial da combinação desses materiais, com grande aumento da resistência à compressão nas idades iniciais. Os resultados de termogravimetria e calorimetria permitiram caracterizar a hidratação do cimento nesse tipo de mistura. Destaca-se uma aceleração da hidratação e consumo de CH pela reação pozolânica, ambos potencializados nas misturas ternárias. Por fim, foi observado um efeito sinérgico na hidratação promovido pelos dois materiais, resultando no maior valor de resistência à compressão aos 7 dias. No entanto, diferenças encontradas nos resultados das duas pastas ternárias indicam que este efeito sinérgico depende da relação entre os teores de metacaulim e nanossílica na composição das pastas.

Palavras-chave: metacaulim; nanossílica; misturas ternárias; hidratação; idades iniciais.

ABSTRACT

Supplementary cementitious materials (SCM) have been used in cementitious systems, improving performance, sustainability and cost. Among these SCM's, metakaolin (MK) and nanosilica (NS), have been topic of many studies with promising results, increasing strength and refining microstructure. However, the combined use of these materials in cement pastes, especially regarding the behavior at early ages, has been topic of few studies. Therefore, the objective of this paper was to evaluate ternary pastes with metakaolin and nanosilica at early ages (1, 3 and 7 days). Six pastes were produced, one of reference, two with cement replacement by NS and three with 15% replacement of clinker for complementary contents of NS and MK (0+15%, 1+14% and 2.5+12.5%). These contents enabled a comparison between the behavior of ternary and the respective binary pastes, evaluating the synergy between the materials. Compressive strength, thermogravimetric analysis (TGA) and semi adiabatic calorimetry, by the Langavant method, were performed. Results show the potential of combining these materials, with great improvement of the compressive strength at the early ages. Thermogravimetry and calorimetry results were used to characterize cement hydration in this type of mixture. It was marked by an acceleration and CH consumption by the pozzolanic reaction, both potentialized in the ternary mixtures. Furthermore, a synergistic effect between the materials was observed in the hydration, resulting in the highest compressive strength value at 7 days. However, differences observed in

results of the ternary pastes indicate that this synergistic effect depends on the ration between metakaolin and nanosilica content in paste composition.

Keywords: metakaolin; nanosilica; ternary pastes; hydration; early ages.

1. INTRODUÇÃO

O uso de materiais cimentícios suplementares (SCM) em substituição parcial ao cimento Portland foi uma importante etapa no desenvolvimento de materiais cimentícios [1]. Os SCM's melhoram significativamente as características energéticas e técnicas dos concretos, podendo trazer benefícios econômicos em alguns casos. Dentre esses SCM's, metacaulim e nanossilica têm mostrado resultados promissores [2, 6].

O metacaulim é uma pozolana rica em alumínio, produzida por meio da calcinação de argilas caulinitas. Trata-se de um SCM altamente reativo e finamente moído, que age na hidratação do cimento de duas formas distintas, uma física, pelo efeito *filler*, e uma química.

O efeito *filler* é composto por dois mecanismos. O primeiro, nucleação, ocorre principalmente pela maior área superficial do metacaulim em relação ao cimento, proporcionando mais substratos para a precipitação de hidratos. Já o segundo, "espaço extra", ocorre em cimentos compostos com metacaulim, porque neles existe um menor teor de clínquer para a mesma quantidade de água, acarretando mais espaço disponível para a formação dos produtos de hidratação do clínquer [7]. Ensaios de calorimetria permitem a identificação desses dois efeitos. Para tanto, é utilizada uma curva de fluxo de calor, calculada considerando apenas a massa do cimento Portland. O mecanismo de nucleação é observado por um aumento na inclinação da curva no período de aceleração, enquanto o mecanismo de espaço extra é observado como um aumento da intensidade de fluxo de calor liberada nesse período [4].

O efeito químico do metacaulim resulta diretamente das reações desencadeadas pelo composto, especialmente a reação pozolânica. No caso do metacaulim, que é rico em alumínio, a reação pozolânica consome Hidróxido de Cálcio (CH) para formar Aluminossilicato de cálcio hidratado (C-A-S-H). Portanto, sua ocorrência pode ser avaliada pela medição do teor de CH nas amostras, feita com análise termogravimétrica. Até 7 dias de hidratação, estudos mostram que o teor de CH em pastas com Metacaulim aumenta com a idade, revelando que a reação pozolânica ainda não ocorre com grande relevância nesse período [8, 9].

A influência do metacaulim no processo de hidratação altera a microestrutura da matriz cimentícia, e por consequência, a resistência à compressão de pastas de cimento compostas. Nas idades iniciais, foi observado que a resistência à compressão depende do teor de metacaulim utilizado em substituição ao cimento. Para teores maiores (10-20%), a resistência caiu em relação à referência [6, 8, 10].

A nanossilica influencia a hidratação do cimento pelos mesmos mecanismos descritos para o metacaulim. No entanto, como sua área superficial é muito maior, esses efeitos são potencializados e acelerados. Nas idades iniciais, além do efeito *filler*, também ocorre a reação pozolânica [3-6]. Isso leva a um aumento considerável de resistência à compressão [1, 11-13] e consumo de CH [8, 14]. Destaca-se, no entanto, que como a nanossilica não contém alumínio em sua composição, esta reação forma C-S-H adicional ao invés do C-A-S-H.

Enquanto o uso separado de nanossilica e metacaulim já foi alvo de diversos estudos, seu uso combinado em misturas ternárias com o cimento foi tema de poucos trabalhos [8, 15, 16]. Nesses trabalhos se observou um possível efeito sinérgico entre esses SCM's com resistências superiores a pastas compostas com as adições separadamente. Este efeito pode ser bastante promissor na melhoria do desempenho técnico de concretos de alto desempenho, combinando as vantagens nas idades iniciais proporcionadas pela nanossilica com as melhorias nas idades mais avançadas conferidas pelo uso de metacaulim. Dessa forma, é possível atender às demandas da indústria por alta resistência inicial mantendo qualidade no longo prazo. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o comportamento desse tipo de mistura, avançando a literatura no seu entendimento nas idades iniciais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os seguintes materiais foram utilizados nesse trabalho: Cimento CPI-40 (CPI), classificado pela ABNT NBR 16697:2018 [17], da marca Cimentos Poty, produzido pelo grupo Votorantim Cimentos; Metacaulim HP Ultra, produzido pela Metacaulim do Brasil (MK); Nanossilica coloidal em suspensão com 30% de concentração de nano partículas de SiO₂, produzida pela AkzoNobel (NS); Aditivo Superplastificante Visconcrete 6900, com 46% de teor de sólidos, produzido pela Sika (SP); Areia Normal Brasileira, de acordo com a

ABNT NBR 7214:2015 [18].

As distribuições granulométricas do cimento CPI e do metacaulim foram obtidas por granulometria por raio laser e a da nanossílica foi obtida pelo ensaio de espalhamento dinâmico de luz, todas apresentadas na Figura 1. Outras propriedades físicas e químicas dos materiais são apresentadas na tabela 1. A área superficial específica foi determinada pelo método de B.E.T. para cimento e metacaulim, e obtida diretamente com o fabricante para a nanossílica, pois ao efetuar a secagem da nanossílica coloidal, o material sólido se aglomera, impossibilitando uma medição adequada pelo método de B.E.T. A massa específica de cimento e metacaulim foi obtida com um penta-picnômetro automatizado, enquanto a da nanossílica foi medida em sua forma coloidal, dispersa em água. O tamanho médio de partícula foi obtido pelo ensaio de granulometria à laser para cimento e metacaulim e pelo ensaio de espalhamento dinâmico de luz para a nanossílica. Por fim, também são apresentadas as composições químicas dos três materiais, obtidas pelo ensaio de Espectroscopia por fluorescência de raios-X. Nos três materiais, foi realizado o ensaio de perda ao fogo nas amostras antes do ensaio de fluorescência de raios-X, para evitar liberação de gases ao longo do ensaio. No caso da nanossílica, o material foi também previamente seco ao ar por 72h, para que fosse avaliada somente o particulado sólido no ensaio.

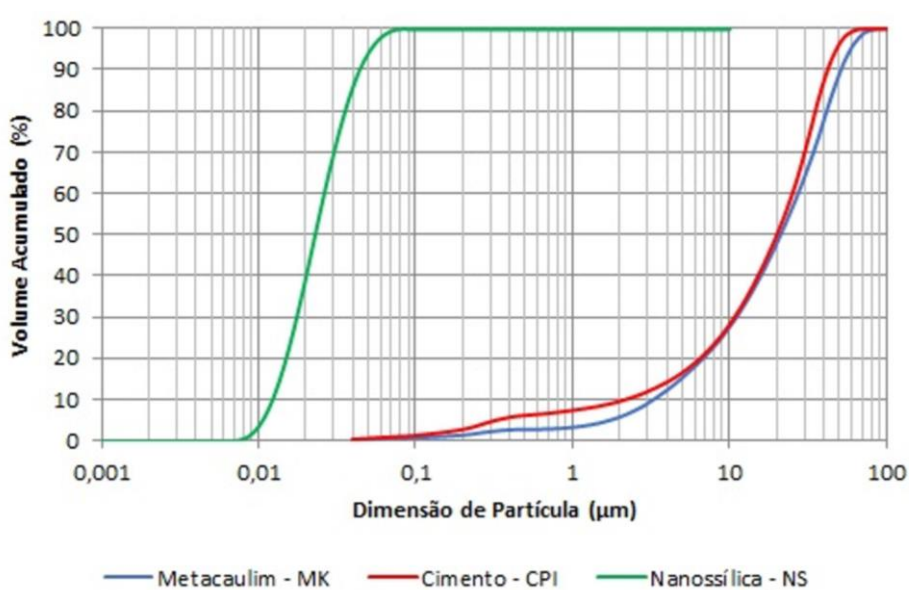


Figura 1: Distribuição granulométrica do Cimento (CPI) e do Metacaulim (MK).

Tabela 1: Propriedades físicas e químicas de cimento CPI, metacaulim e nanossílica.

PROPRIEDADES DO MATERIAL		CIMENTO - CPI	METACAULIM - MK	NANOSSÍLICA - NS
Composição química (%)	SiO ₂	19,31	52,10	90,61
	Al ₂ O ₃	4,42	36,50	<0,01
	MgO	5,32	0,76	0,10
	Fe ₂ O ₃	3,46	2,73	0,11
	CaO	60,68	0,11	0,02
	Na ₂ O	0,23	0,05	2,03
	K ₂ O	0,54	2,88	0,03
	TiO ₂	0,29	1,79	0,03
	P ₂ O ₅	-	0,05	<0,01
	MnO	0,05	<0,01	<0,01
	SO ₃	3,07	-	-
	Outros	0,14	0,19	0,90

	Perda ao fogo	2,50	2,84	6,19
Massa específica (g/cm ³)		3,32	2,72	1,2*
Área Superficial Específica (m ² /g)		2,86	7,35	80*
Diâmetro médio de partícula (µm)		21,65	24,97	0,022

*Valores informados pelo fabricante.

As composições atendem aos requerimentos das normas brasileiras referentes a cimento, ABNT NBR 16697:2018 [17] e metacaulim, ABNT NBR 15894:2010 [19]. Vale destacar, no entanto, que este metacaulim possui um teor relativamente alto de impurezas. Na literatura, encontram-se composições químicas de metacaulim que chegam a ter um total de 97% de SiO₂ + Al₂O₃ [4, 5], enquanto esta apresentou apenas 88,6%. Quanto à nanossilica, constata-se que o material é composto majoritariamente por SiO₂, com um pequeno teor de Na₂O. A perda ao fogo medida (6,19%), pode ser justificada por resquícios de água presentes na nanossilica após o processo de secagem ao ar.

2.2 Composição e preparação das pastas

Com o objetivo de avaliar a combinação dos dois SCM's, foram confeccionadas seis pastas de cimento Portland com composição em massa mostrada na Tabela 2.

O teor de substituição do metacaulim da pasta 15MK foi adotado com base nos resultados de uma pesquisa anterior com material similar [20], que constatou que este era o teor ótimo para ganho de resistência. Como um dos objetivos da pesquisa foi avaliar a influência da nanossilica nos cimentos compostos com metacaulim, foram adotadas duas misturas ternárias (14MK1NS e 12,5MK2,5NS). Os teores de nanossilica foram adotados com base em uma pesquisa anterior com material similar [20]. Por fim, as pastas 1NS e 2,5NS foram adotadas para comparar a influência de teores iguais de nanossilica em cimentos com e sem metacaulim.

Tabela 2: Composição em massa das pastas de cimento estudadas.

PASTA	ABREVIATURA	MATERIAL				
		CPI (g)	MK (g)	NS (g)	SP (g)	Água (g)
100%CPI	REF	2400	0	0	4,11	957,8
99%CPI + 1%NS	1NS	2376	0	80	14,40	896,3
97%CPI + 2,5%	2,5NS	2340	0	200	31,20	803,2
85%CPI + 15%MK	15MK	2040	360	0	16,57	951,2
85%CPI + 14%MK + 1%NS	14MK 1NS	2040	336	80	26,40	889,9
85%CPI + 12,5%MK + 2,5%NS	12,5MK 2,5NS	2040	300	200	42,48	797,1

Para fixação da consistência das pastas, aditivo superplastificante foi adicionado. A consistência foi medida pelo mini abatimento, baseado na técnica de KANTRO [21]. Foi optado por trabalhar com a consistência média das pastas de 94±4 mm, considerada a mais favorável para os processos de mistura e moldagem [21]. O teor de aditivo superplastificante em cada pasta foi ajustado para atingir a consistência média adotada. O teor de água foi então ajustado de acordo com o teor de água do superplastificante e da nanossilica coloidal.

O preparo das pastas foi feito em sala climatizada com temperatura de 23±1 °C. A mistura foi realizada na seguinte ordem: primeiramente, foi colocada na cuba a mistura de água/superplastificante/nanossilica coloidal, em seguida, foi acrescentada a mistura cimento/adição e por fim, a pasta foi homogeneizada em misturador laboratorial durante 1 minuto na velocidade lenta e 1 minuto e meio na velocidade rápida do equipamento.

2.3 Resistência à compressão

O procedimento de cura e o ensaio de resistência à compressão foram realizados com base na ABNT NBR 7215:2019[22], porém foram utilizados apenas três corpos de prova cilíndricos de 50 x 100 mm para cada idade: 1, 3 e 7 dias. Logo após a cura e antes de serem rompidos, os corpos de prova cilíndricos foram retifi-

cados em máquina de corte com disco diamantado.

Os resultados encontrados foram analisados estatisticamente com o software Statística 10, para identificar relações entre os teores de materiais utilizados nas formulações cimentícias e a resistência à compressão. O teste de Duncan foi realizado para determinar os grupos homogêneos, considerando um nível de confiança de 0,05.

2.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

As amostras para realização do ensaio foram obtidas a partir do seguinte procedimento. Primeiramente, foram separados fragmentos da parte interna dos três corpos de prova após realização do ensaio de resistência à compressão. Em seguida, foi realizada a paralisação da hidratação nesses fragmentos, por meio de imersão em isopropanol durante 24 horas e secagem em estufa a 40 ± 1 °C durante 6 horas, uma metodologia adaptada com base em SCRIVENER *et al.* [23]. Por fim, eles foram acondicionados em recipientes com sílica gel e cal sodada até a data de realização do ensaio. Nesta data, esses fragmentos foram moídos com auxílio de almofariz de ágata e peneirado utilizando a peneira de 88µm, para padronizar a dimensão das partículas. O material retido foi recolocado no almofariz e a moagem foi repetida até que o material passasse pela peneira.

O ensaio foi realizado em um equipamento de análise térmica, SDT Q600. Os parâmetros de ensaio foram: massa inicial de amostra de 10 ± 1 mg, faixa de temperatura analisada foi de 50 a 1000°C, com rampa de aquecimento de 10°C/min, atmosfera de N₂ com fluxo de 100 mL/min e cadinho de platina.

2.5 Calorimetria semi-adiabática – método da garrafa de Langavant

A garrafa de Langavant é um calorímetro semi-adiabático e foi utilizada para determinar o calor de hidratação do cimento até 165 horas (7 dias). O ensaio foi feito seguindo a ABNT NBR 12006:1990 [24], no entanto, os dados foram coletados automaticamente por um software ligado ao equipamento.

Neste ensaio, a norma prevê a utilização de amostras de argamassa, compostas de 360g de cimento, 1080g de areia normal brasileira e 180g de água. Para fazer análises compatíveis com as pastas estudadas, esse traço foi adaptado, substituindo a massa prevista de cimento pelas proporções de CPI, Nanossílica e Metacaulim das pastas. Além disso, a massa de água foi ajustada pelo teor de água da Nanossílica coloidal, obtido no ensaio de determinação do teor de sólidos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Demanda por aditivo superplastificante

No estado fresco, o parâmetro avaliado nas pastas foi o mini-abatimento, um indicativo de sua trabalhabilidade. Este parâmetro foi previamente fixado e o teor de aditivo superplastificante nas pastas foi dosado até atingir a consistência desejada. Estudos mostram que, mantendo uma relação a/agl constante, um aumento da área superficial total dos sólidos leva a uma diminuição da trabalhabilidade, exigindo um teor de aditivo superplastificante maior para compensar o aumento na demanda de água [25, 26]. Este aumento foi constatado no presente trabalho, como um aumento na demanda por superplastificante nas pastas com metacaulim ou nanossílica.

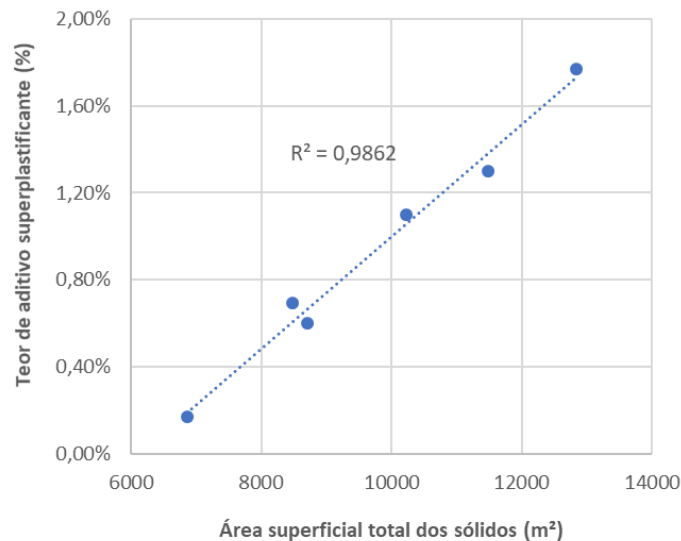
Para avaliar a relevância da área superficial neste aumento, foram calculados os teores de aditivo superplastificante, tanto em relação à massa de sólidos total, quanto em relação à massa de cimento e a área superficial total da mistura, calculada pela equação 1, onde ASt é a área superficial total, M é a massa do material e ASE é a área superficial específica. Os resultados são apresentados na tabela 3.

$$ASt = ASE_{cim} \times M_{cim} + ASE_{ns} \times M_{ns} + ASE_{mk} \times M_{mk} \quad (1)$$

Tabela 3: Teores de aditivo superplastificante e área superficial total das pastas.

PASTA	SP/CIMENTO (%)	SP/SÓLIDOS (%)	ÁREA SUPERFICIAL TOTAL DA MISTURA (m ²)
REF	0,17	0,17	6864
1NS	0,61	0,60	8715
2,5NS	1,33	1,30	11492
15MK	0,81	0,69	8480
14MK 1NS	1,29	1,10	10224
12,5MK 2,5NS	2,08	1,77	12839

A partir desses valores, foi traçado um gráfico relacionando a relação SP/sólidos e a área superficial total da mistura, mostrado na figura 2. Observa-se uma relação direta de proporcionalidade entre as duas variáveis, resultando em uma linha de tendência com parâmetro R^2 de 0,98. Esse resultado mostra que, mesmo com as diferenças químicas entre os três materiais sólidos, a variável que ditou a demanda por este aditivo superplastificante foi a área superficial total. Um comportamento similar, com relação direta entre área superficial total e teor de aditivo superplastificante foi observado por QUERCIA *et al.* [27]

**Figura 2:** Teor de aditivo superplastificante em função da área superficial total dos sólidos na mistura.

3.2 Resistência à compressão

A resistência à compressão média (FC) com 1, 3 e 7 dias de hidratação, o desvio padrão e os grupos homogêneos obtidos pelo teste de Duncan são apresentados na Tabela 4 enquanto o índice de desempenho, calculado com relação à referência em cada idade, é mostrado na Figura 3. Os grupos obtidos pelo teste de Duncan classificam os resultados de resistência à compressão de um traço em relação aos seis traços de cada idade. O teste de Duncan separa um conjunto de dados em grupos estatisticamente homogêneos, permitindo avaliar quais traços tiveram resultados significativamente distintos.

Tabela 4: Resultados do ensaio de Resistência à compressão e teste de Duncan das pastas aos 1, 3 e 7 dias de hidratação.

IDADE	PASTA	FC (MPA)	DESVIO PADRÃO (MPA)	GRUPO 1	GRUPO 2	GRUPO 3	GRUPO 4	GRUPO 5
1 dia	REF	23,0	0,4876		X			
	1NS	30,4	0,9186				X	
	2,5NS	32,7	1,2927					X

	15MK	16,1	0,4235	X			
	14MK+1NS	22,2	0,2795		X		
	12,5MK+2,5NS	27,7	1,6867			X	
3 dias	REF	35,8	1,7764	X			
	1NS	54,1	4,5446		X		
	2,5NS	59,4	4,8440		X		
	15MK	36,8	0,2430	X			
	14MK+1NS	41,5	3,8347	X			
	12,5MK+2,5NS	41,7	2,9346	X			
7 dias	REF	46,0	1,1272	X	X		
	1NS	58,1	1,7725			X	
	2,5NS	64,0	4,4836			X	X
	15MK	42,9	4,0870	X			
	14MK+1NS	49,9	4,0804		X		
	12,5MK+2,5NS	68,0	4,1190				X

Observação: Os grupos são independentes em cada idade.

Até 3 dias, os valores mais altos de resistência foram observados em pastas binárias contendo nanossílica. Para a pasta com 2,5NS, houve um aumento de 42 e 66% em relação à referência a 1 e 3 dias, respectivamente. Aos 7 dias, essas pastas mantiveram valores consideravelmente superiores à referência, com resistências 26 e 39% maiores que a REF, para as pastas 1NS e 2,5NS, respectivamente. Esse comportamento é esperado de acordo com a literatura, visto que a nanossílica acelera a hidratação do cimento pelo efeito de nucleação e reage com CH para formar C-S-H adicional na mistura, aumentando a resistência à compressão [1, 15, 28].

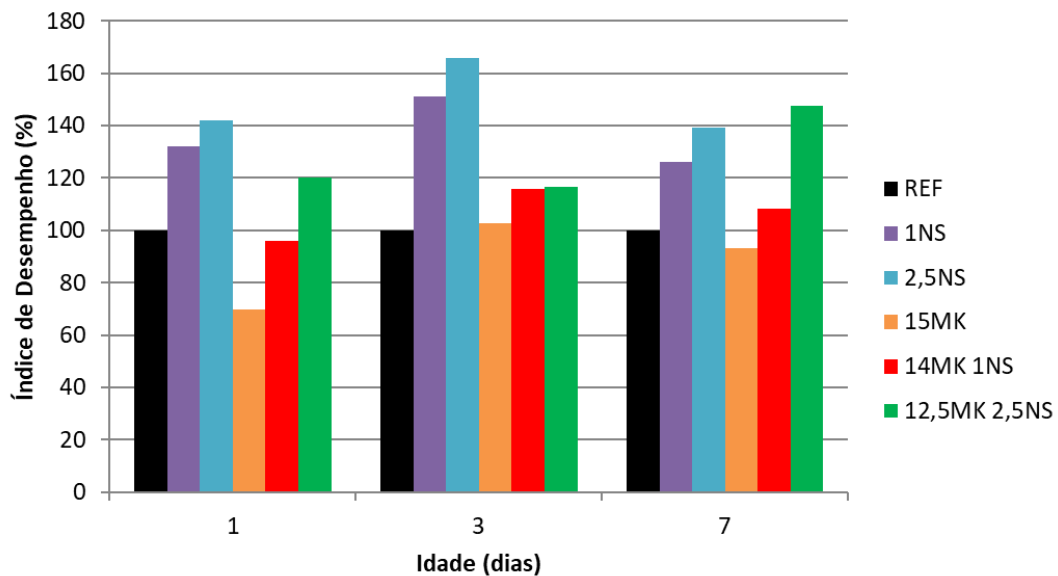


Figura 3: Índice de desempenho das pastas em relação à referência em cada idade.

A pasta 15MK teve o resultado mais baixo de resistência a 1 dia, 30% inferior à pasta REF. Um valor de resistência menor a 1 dia é esperado para o metacaulim, visto que nessa idade sua atividade pozzolânica ainda não é significativa. No entanto, como o teor de substituição foi de 15%, esperava-se uma resistência cerca de 15% menor, pois a parcela que contribui com a resistência é função do teor de CPI, como foi observado em outros estudos [6, 8].

As misturas ternárias (14MK1NS e 12,5MK2,5NS) tiveram um comportamento diferente, de acordo

com o teor dos materiais. Com 1 dia de hidratação, a pasta 14MK1NS teve desempenho de 96,1% em relação à referência, sendo 26% superior à pasta 15MK. Essa diferença é menor do que a observada entre a pasta REF e a pasta 1NS, que foi de 32%. Isso indica que nesta pasta, o efeito isolado da nanossílica foi responsável pela diferença entre a pasta 15MK e a 14MK1NS. Isso não se repete na pasta 12,5MK2,5NS, que teve resistência 20% superior à referência e 50% superior ao da pasta 15MK. Enquanto isso, a diferença entre as pastas REF e 2,5NS foi de 41,8%. Neste caso, a presença de nanossílica na mistura ternária causou um aumento maior na mistura ternária do que na binária, apenas com cimento Portland. Esse comportamento na resistência à compressão traz um primeiro indício do efeito sinérgico entre os dois materiais, observado em outro estudo [8].

Na idade de 3 dias, essas pastas ainda tiveram resistência maior que a referência, no entanto, a diferença entre elas e a pasta MK foi consideravelmente inferior à diferença entre as respectivas pastas binárias com nanossílica. Aos 7 dias, o comportamento observado com 1 dia se repetiu. A diferença entre as pastas 14MK1NS e 15MK foi de 15%, inferior à diferença entre as pastas REF e 1NS (26%). Entre as pastas 12,5MK2,5NS e 15MK, essa diferença foi de 54%, enquanto a diferença entre as pastas 2,5NS e REF foi de 39%.

Levando em conta a tendência dos resultados em resistência à compressão, têm-se indícios de que existe um efeito sinérgico entre os materiais. No entanto, existe uma diferença clara entre os comportamentos das pastas 14MK1NS e 12,5MK2,5NS. Na primeira, a presença de 1% de nanossílica traz menos benefícios na mistura ternária do que na binária. Na segunda, por outro lado, a presença de 2,5% de nanossílica promove mais ganho de resistência na mistura ternária do que na binária e, com 7 dias de hidratação, a pasta 12,5MK2,5NS é a que possui maior resistência.

3.3 Calorimetria semi-adiabática – método da garrafa de Langavant

A garrafa de Langavant foi utilizada para determinar o calor de hidratação do cimento nas primeiras 165 horas. A partir da curva obtida para o calor de hidratação, foi gerada uma curva de fluxo de calor, pela 1ª derivada, mostrada na Figura 4. Vale destacar que os valores foram normalizados pelo teor de cimento CPI.

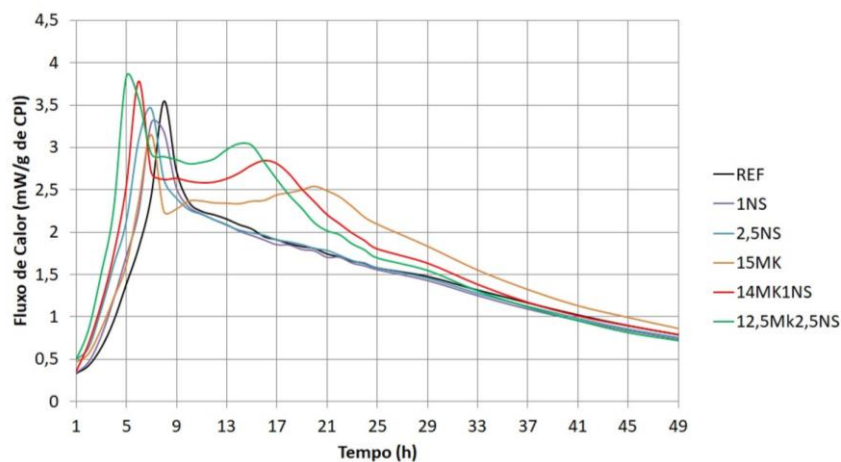


Figura 4: Fluxo de calor das pastas nas primeiras 49h, normalizado pelo teor de CPI.

A análise do gráfico de fluxo de calor e dos dados de calor de hidratação trazem informações relevantes acerca da cinética de hidratação das pastas, sintetizadas na Tabela 5. A análise do fluxo de calor mostra a aceleração do processo de hidratação nas pastas com SCM's, o que era esperado devido ao efeito de nucleação [7]. Todas as pastas tiveram pico de calor relativo à formação de C-S-H ocorrendo mais cedo, em relação à referência. Nas pastas binárias com nanossílica, quanto maior o teor de NS, menor foi o tempo do pico. Esse comportamento se repetiu para as misturas ternárias. Vale destacar que a maior aceleração ocorreu na pasta 12,5MK2,5NS, com o pico ocorrendo 3 horas antes da referência e 2 horas antes da pasta 2,5NS.

Tabela 5: Parâmetros de análise da calorimetria semi-adiabática (método de Langavant)

PARÂMETROS	REF	1NS	2,5NS	15MK	14MK1NS	12,5MK2,5NS
Tempo de ensaio (h)	165	165	165	165	165	165
Calor de Hidratação a 1 dia (J/g)	159	159	167	156	171	182
Calor de Hidratação a 3 dias (J/g)	305	295	302	295	297	298
Calor de Hidratação a 7 dias (J/g)	346	332	340	328	327	321
Fluxo de Calor no pico do C-S-H (mW/gcim)	3,5	3,3	3,5	3,2	3,8	3,8
Tempo do pico do C-S-H (h)	8,0	7,5	7,0	7,0	6,0	5,0

Além do pico do C-S-H, as pastas com metacaulim tiveram um pico mais suave horas depois. O tempo em que esses picos ocorreram e o posicionamento logo após o pico do C-S-H indicam que se trata de um pico de formação de etringita. Como a disponibilidade de alumínio na mistura é muito maior com a presença de metacaulim, esse pico foi percebido nessas pastas. Vale destacar que a presença de nanossílica acelerou essa reação, deslocando o pico que ocorreu às 20h na pasta 15MK para 16h na pasta 14MK1NS e 14h na pasta 12,5MK2,5NS. Por fim, nas pastas ternárias, também se observou uma variação na curva entre 25 e 33 horas de hidratação, que é associada na literatura com conversão de etringita em monossulfato.

A análise dos tempos de ocorrência do pico de C-S-H também mostra indícios do efeito sinérgico. A diferença do tempo medido entre a pasta REF e as pastas 2,5NS, 15MK e 12,5MK2,5NS foram de 1 hora, 1 hora e 3 horas, respectivamente. Isso significa que, enquanto a inclusão de 2,5% de NS antecipou o pico da REF em 1 hora, a mesma inclusão acelerou o pico da 15MK em 2 horas. Este é mais um indício de que, dependendo dos teores de NS e MK, se observa um efeito sinérgico de aceleração da hidratação nas primeiras horas. Ao analisar os resultados de resistência da pasta 12,5MK2,5NS a 1 dia, observa-se que o aumento que esta proporcionou em relação à pasta 15MK (mesmo teor de clínquer), foi consideravelmente superior ao aumento proporcionado pela pasta 2,5NS em relação à REF (teor de clínquer diferindo em 2,5%). A análise desse resultado corrobora o efeito sinérgico observado na calorimetria nas primeiras horas.

3.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

O ensaio de Termogravimetria foi utilizado para determinar o teor de CH nas pastas. A perda de massa no evento térmico da decomposição do CH ocorre em torno de 400°C e se refere à volatilização de água da amostra. Como a massa molar de todos os componentes é conhecida, é possível utilizar essa perda de massa para calcular o teor de CH na amostra. Cada mol de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tem 74g e libera 1 mol de H_2O (18g). Sendo assim, o teor de CH pode ser calculado pela Equação 2.

$$\text{Teor de CH} = 4,11 \times \text{teor de água volatilizada} \quad (2)$$

A faixa de temperatura da desidroxilação do CH foi determinada por meio da análise do gráfico de TG/DTG, conforme mostrado na Figura 5. Em todas as amostras, essa faixa de temperatura se localizou aproximadamente entre 390°C e 450°C.

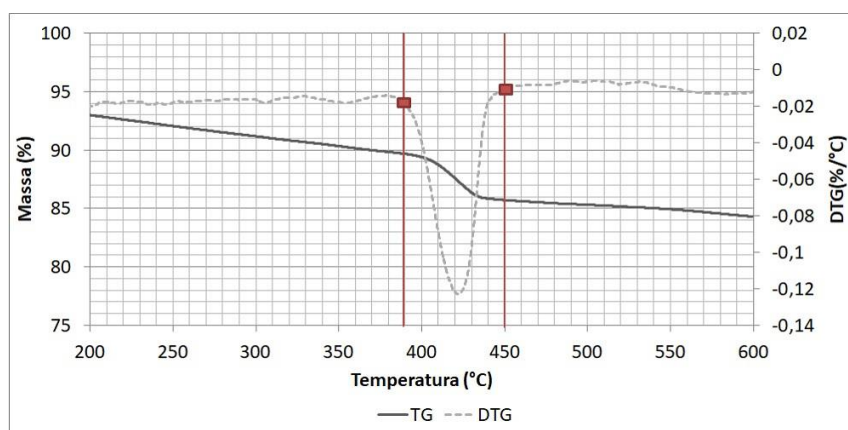


Figura 5: Curvas de TG e DTG para a pasta REF aos 7 dias.

Por meio da perda de massa nesse intervalo, foi calculado o Teor de CH em cada idade. Também foi calculado o índice de CH (I.CH), que relaciona o teor de CH das pastas com a pasta REF em cada idade. Os resultados encontrados foram normalizados em função do teor de cimento e são mostrados na Tabela 6. De modo geral, o teor de CH das pastas com SCM's foi inferior à referência, conforme esperado pela literatura [8, 9].

Tabela 6: Teor de CH e Índice de CH (I.CH) das pastas aos 1, 3 e 7 dias, normalizados pelo teor de cimento Portland.

PASTA	1 DIA		3 DIAS		7 DIAS	
	TEOR DE CH (%)	I. CH (%)	TEOR DE CH (%)	I. CH (%)	TEOR DE CH (%)	I. CH (%)
REF	12,0	100,0	14,3	100,0	15,1	100,0
1NS	11,4	95,3	13,7	95,6	15,0	99,3
2,5NS	8,4	70,6	9,3	64,7	12,2	80,9
15MK	12,4	104,2	12,9	89,9	12,8	84,8
14MK1NS	8,7	72,6	10,8	75,7	11,5	75,8
12,5MK2,5NS	10,3	85,9	13,4	93,7	10,4	68,5

Ao avaliar os resultados normalizados em relação ao teor de cimento Portland na mistura, é possível entender o efeito direto que a presença dos SCM's possui na hidratação do clínquer. Com 1 dia de hidratação, o teor de CH foi inferior à referência para todas as pastas, exceto a 15MK. Como os dados são normalizados, a redução observada nas pastas com nanossílica, tanto binárias quanto ternárias, são resultado da reação pozolânica. Por outro lado, o teor de CH encontrado na pasta contendo apenas metacaulim é ligeiramente superior à referência, mostrando que não houve reação pozolânica nessa idade, resultado coerente com a literatura [9].

Esses resultados corroboram os encontrados no ensaio de Calorimetria semi-adiabática, mostrados na Tabela 5. Nas pastas binárias com nanossílica, não houve diminuição do calor de hidratação total com 1 dia, com valores de 159 e 167J/g nas pastas 1NS e 2,5NS e de 159J/g na pasta REF. Isso indica que a produção de CH não foi prejudicada pela redução no teor de clínquer, e por consequência, a diminuição do teor de CH observada na termogravimetria é fruto de um consumo do CH, já com 1 dia de hidratação. Esse consumo foi mais acentuado na pasta 2,5NS, que teve I.CH de 70,6%. Este dado é relevante pois a maioria dos SCM's apresenta reação pozolânica nas idades mais avançadas, depois dos 7 dias. No entanto, a nanossílica, em especial no teor de 2,5%, já promoveu reação pozolânica com 1 dia de hidratação, um comportamento observado em outros estudos [8, 14].

Na pasta 15MK, o calor total liberado foi inferior à referência. A menor liberação de calor indica que a redução do teor de clínquer reduziu a formação de hidratos, incluindo o CH. Neste caso, como o dado normalizado é similar à referência, constata-se que não houve reação pozolânica nessa idade. Por fim, as misturas ternárias tiveram os maiores valores de calor de hidratação nesse período, 171 J/g para a pasta 14MK1NS e 182J/g para a pasta 12,5MK2,5NS. Nesse caso, mesmo com a redução significativa no teor de clínquer,

houve uma formação de hidratos mais acelerada. No entanto, o teor de CH normalizado diminui nessas pastas, reforçando a importância da reação pozolânica no consumo deste material.

Aos 7 dias, separando os resultados em pastas com MK e pastas sem MK, foi observado que quanto maior o teor de nanossílica da pasta, menor foi o teor de CH. Nas misturas ternárias, observou-se um comportamento diferente do ocorrido nas idades anteriores. Agora, o teor de CH da pasta 12,5MK2,5NS foi menor do que o da 14MK1NS.

Comparando os resultados aos 7 dias com os de resistência à compressão, uma tendência similar é observada. Ao fazer a mesma separação em pastas com e sem MK nos resultados de resistência à compressão, observa-se que quanto maior o teor de CH, menor foi a resistência à compressão. Um maior teor de CH medido indica que a reação pozolânica ocorreu com menor frequência, levando a um teor menor de C-S-H adicional formado, conseqüentemente diminuindo a resistência à compressão. Esse resultado reforça a relevância da reação pozolânica da Nanossílica nas idades iniciais.

A análise dos resultados dos três ensaios indica que existe um efeito sinérgico entre a nanossílica e o metacaulim. Ao utilizar os dois SCM's combinados, verificou-se uma maior aceleração no processo de hidratação, maior consumo de CH e maior resistência à compressão aos 7 dias, quando comparados às pastas binárias com os mesmos materiais. No presente trabalho, as misturas ternárias tiveram o mesmo teor de clínquer que a pasta com metacaulim, o que permitiu compará-las com mais precisão. No entanto, tal efeito só foi consistente na pasta 12,5MK2,5NS. Uma possível explicação é a relação NS/MK das pastas. Enquanto na 12,5MK2,5NS, essa relação é de 0,2, na pasta 14MK1NS é de apenas 0,07.

4. CONCLUSÕES

A partir da análise dos dados experimentais, as seguintes conclusões foram feitas:

- O uso combinado de metacaulim e nanossílica se mostrou uma alternativa interessante para concretos com demanda de alta resistência inicial, promovendo uma reação mais acelerada resultando em resistências superiores aos 7 dias;
- A demanda por aditivo superplastificante para manter a trabalhabilidade das pastas foi diretamente dependente da área superficial total da mistura. Observou-se que essa propriedade teve mais relevância do que a composição química das pastas;
- A reação de hidratação foi acelerada pela presença de SCM's. As maiores acelerações ocorreram nas misturas ternárias. Na pasta 12,5MK2,5NS, o pico relativo à formação do C-S-H ocorreu 3 horas antes da referência e 2 horas antes das respectivas pastas binárias.
- Nas misturas ternárias, a reação pozolânica já ocorre a 1 dia, em grande parte devido à nanossílica. Aos 7 dias, os teores de CH encontrados nessas misturas foram os menores entre as seis pastas.
- Aos 7 dias, o ganho percentual de resistência à compressão gerado pela inclusão de nanossílica em pastas com metacaulim foi superior ao ganho da mesma inclusão na pasta de referência, mostrando um efeito sinérgico entre os materiais;
- Os resultados indicam que existe um efeito sinérgico entre MK e NS. No entanto, observações feitas nos resultados de resistência à compressão mostram que a relevância desse efeito depende da relação entre os teores de NS e MK nas pastas.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal (FAPDF) pelos apoios financeiros para a realização de pesquisas no Programa de Pós-graduação em Estruturas e Construção Civil da Universidade de Brasília (PECC/UnB).

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] KAWASHIMA, S., HOU, P., CORR, D.J., *et al.*, "Modification of cement-based materials with nanoparticles", *Cement and Concrete Composites*, v. 36, n. 1, pp. 8-15, Feb. 2013.
- [2] JUENGER, M.C.G., SIDDIQUE, R., "Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete", *Cement and Concrete Research*, v. 78, pp. 71-80, Dec. 2015.
- [3] SINGH, L.P., BHATTACHARYYA, S.K., SHAH, S.P., "Studies on early stage hydration of tricalcium silicate incorporating silica nanoparticles: Part II", *Construction and Building Materials*, v. 102, pp. 943-949, Jan. 2016. .

- [4] ANTONI, M., ROSSEN, J., MARTIRENA, F., *et al.*, “Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, pp. 1579-1589, Dec. 2012.
- [5] SIDDIQUE, R., KLAUS, J., “Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review”, *Applied Clay Science*, v. 43, n. 3-4, pp. 392-400, Mar. 2009.
- [6] MERMERDAŞ, K., GESOĞLU, M., GÜNEYİSİ, E., *et al.*, “Strength development of concretes incorporated with metakaolin and different types of calcined kaolins”, *Construction and Building Materials*, v. 37, pp. 766-774, Dec. 2012.
- [7] LOTHENBACH, B., SCRIVENER, K., HOOTON, R.D., “Supplementary cementitious materials”, *Cement and Concrete Research*, v. 41, n. 12, pp. 1244-1256, Dec. 2011.
- [8] ANDRADE, D.S., RÊGO, J.H.S., MORAIS, P.C., *et al.*, “Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica”, *Construction and Building Materials*, v. 159, pp. 18-26, Jan. 2018.
- [9] FRÍAS, M., CABRERA, J., “Pore size distribution and degree of hydration of metakaolin-cement pastes”. *Cement and Concrete Research*, v. 30, n. 4, pp. 561-569, Apr. 2000.
- [10] POON, C.S., KOU, S.C., LAM, L., “Compressive strength, chloride diffusivity and pore structure of high performance metakaolin and silica fume concrete”, *Cement and Concrete Research*, v. 20, n. 10, pp. 858-865, Dec. 2006.
- [11] GAITERO, J.J., CAMPILLO, I., GUERRERO, A., “Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles”, *Cement and Concrete Research*, v. 38, n.8-9, pp. 1112-1118, Aug. 2008.
- [12] 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, May. 2006.
- [13] TOBÓN, J.I., PAYÁ, J.J., BORRACHERO, M. V., *et al.*, “Mineralogical evolution of Portland cement blended with silica nanoparticles and its effect on mechanical strength”, *Construction and Building Materials*, v. 36, pp. 736-742, Nov. 2012.
- [14] MADANI, H., BAGHERI, A., PARHIZKAR, T., “The pozzolanic reactivity of monodispersed nanosilica hydrosols and their influence on the hydration characteristics of Portland cement”, *Cement and Concrete Research*, v. 42, n. 12, pp. 1563-1570, Dec. 2012.
- [15] ANDRADE, D.S, RÊGO, J.H.S, MORAIS, P.C., *et al.*, “Investigation of C-S-H in ternary cement pastes containing nanosilica and highly-reactive supplementary cementitious materials (SCMs): Microstructure and strength”, *Construction and Building Materials*, v. 198, pp. 445-455, Feb. 2019.
- [16] JAMSHEER, A.F., KUPWADE-PATIL, K., BÜYÜKÖZTÜRK, O., *et al.*, “Analysis of engineered cement paste using silica nanoparticles and metakaolin using ²⁹Si NMR, water adsorption and synchrotron X-ray Diffraction”, *Construction and Building Materials*, v. 180, 698-709, Aug. 2018.
- [17] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.
- [18] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento - Especificação. Rio de Janeiro, 2015.
- [19] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15894-1: Metacaulim para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta: Requisitos. Rio de Janeiro, 2010.
- [20] ANDRADE, D.S., Microestrutura de pastas de cimento Portland com nanossilica coloidal e adições minerais altamente reativas, Tese de D.Sc., PECC/UnB, Brasília, DF, Brasil, 2017.
- [21] KANTRO, D. L., "Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test", *Cement, Concrete and Aggregates*, v. 2, pp. 95-102, 1980.
- [22] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- [23] SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B., A practical guide to microstructural analysis of cementitious materials, 1 ed., New York, Taylor e Francis Group, 2016.
- [24] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 12006: Cimento - Determinação do calor de hidratação pelo método de garrafa de Langavant - Método de ensaio. Rio de Janeiro, 1990.
- [25] BARBHUIYA, S.; CHOW, P. L.; MEMON, S. “Microstructure, hydration and nanomechanical properties of concrete containing metakaolin”. *Construction and Building Materials*, v. 95, p. 696-702, 2015.

[26] BERRA, M. *et al.* “Effects of nanosilica addition on workability and compressive strength of Portland cement pastes”, *Construction and Building Materials*, v. 35, p. 666-675, 2012.

[27] QUERCIA, G. *et al.* “SCC modification by use of amorphous nano-silica”, *Cement and Concrete Composites*, v. 45, p. 69-81, 2014.

[28] KONG, D., SHAH, S.P., HOU, P., *et al.* “Modification effects of colloidal nanoSiO₂ on cement hydration and its gel property”, *Composites Part B: Engineering*, v. 45, n. 1, pp. 440-448, 2013.

ORCID

Matheus Ian Castro Sousa <https://orcid.org/0000-0001-7141-3919>

João Henrique da Silva Rêgo <https://orcid.org/0000-0001-9060-2010>