



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA

João Miguel Vasco Lopes

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  
SÍLICA, A PARTIR DE SILICATO DE SÓDIO, EM  
ARGAMASSAS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química  
orientada pelo Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e pela  
Professora Doutora Ana Filipa Avelar Borba e apresentada ao Departamento de  
Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de  
Coimbra**

Fevereiro de 2020



Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e  
Tecnologia da Universidade de Coimbra

SÍNTESE E APLICAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE  
SÍLICA, A PARTIR DE SILICATO DE SÓDIO, EM  
ARGAMASSAS

João Miguel Vasco Lopes

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química orientada pelo  
Professor Doutor António Alberto Torres Garcia Portugal e pela Professora Doutora  
Ana Filipa Avelar Borba e apresentada ao Departamento de Engenharia Química da  
Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade de Coimbra

Fevereiro de 2020



UNIVERSIDADE D  
COIMBRA



# Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço aos meus orientadores, Professor Doutor António Portugal e Professora Doutora Ana Borba, pelo acompanhamento, conhecimentos e apoio dado ao longo deste projeto.

Gostaria também de agradecer a todos os investigadores do B07 e B08, com especial destaque para a Joana Ramos, a Alyne Lamy e o Rafael Torres, por todo o tempo, paciência, simpatia e conhecimentos transmitidos durante esta dissertação.

Agradeço também à Professora Doutora Luísa Durães pelas opiniões e críticas construtivas, essenciais para este trabalho, bem como ao investigador Hugo Caetano, do departamento de engenharia civil da Universidade de Coimbra, pelo apoio e disponibilidade na produção dos provetes, e à Professora Doutora Graça Rasteiro pela disponibilização do DLS.

Por fim, um agradecimento muito especial à minha família, amigos e namorada, por todo o apoio e paciência dados durante todo este projeto.



# Resumo

O presente trabalho tem como objetivos a otimização de um método de síntese simples e económico de nanopartículas de sílica e o estudo da influência da sua adição em formulações de cimento ao nível das propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas, com o intuito de as melhorar.

Em relação à síntese das nanopartículas, foi utilizado um método *sol-gel*, com recurso a silicato de sódio (reconhecido como precursor economicamente acessível) e ácido clorídrico, sendo estudados parâmetros como a temperatura e tempo de síntese, bem como o volume de ácido usado e a concentração do precursor. Todas as partículas sintetizadas foram caracterizadas relativamente ao seu tamanho e ao potencial zeta. Em todos os ensaios realizados confirmou-se o seu tamanho nanométrico, obtendo-se tamanhos médios entre 30 e 100 nm. Em relação à estabilidade das dispersões, todas elas se caracterizaram como sendo estáveis, obtendo-se valores de potencial zeta entre -30 e -60 mV. O ensaio onde se verificaram melhores resultados nestas duas propriedades (ensaio 3) teve os seguintes parâmetros de síntese: temperatura de síntese de 27°C, tempo de síntese de 5 minutos, concentração de precursor de 6% em massa, e volume de ácido de 15 mL.

As nanopartículas foram ainda caracterizadas com recurso a espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* e microscopia eletrónica de varrimento. Através da espectroscopia de infravermelho foi possível identificar os principais grupos funcionais presentes e comprovar a eficácia da etapa de lavagem. Com a análise microscópica das nanopartículas foi possível confirmar o seu tamanho nanométrico, bem como obter informações acerca da geometria das partículas.

Em relação aos efeitos da aplicação das nanopartículas em argamassas, foram estudadas propriedades físicas, químicas, térmicas e mecânicas. A um dos provetes foi realizada uma análise termogravimétrica, sendo que esta permitiu comprovar a melhoria ao nível da hidratação do provete com nanopartículas. A condutividade térmica dos provetes revelou uma tendência para diminuir com a adição das nanopartículas como era pretendido, atingindo uma diminuição de cerca de 11% para um dos provetes produzidos. Em relação à microestrutura e às propriedades mecânicas dos provetes, a adição de nanopartículas traduziu-se numa melhoria destas propriedades, sendo o melhor resultado obtido para o ensaio onde se produziram as nanopartículas com tamanhos inferiores,

atingindo os 11% e 70%, em relação ao módulo de *Young* e à resistência máxima à compressão, respetivamente.

**Palavras-chave:** nanopartículas de sílica; *sol-gel*; hidratação do cimento; argamassas; provetes.



# Abstract

The present work aims to optimize a simple and economical method of synthesis of silica nanoparticles and to study the influence of their addition on cement formulations in terms of physical, chemical, thermal and mechanical properties, in order to improve them .

Regarding the synthesis of nanoparticles, a sol-gel method was used, using sodium silicate (recognized as an economically accessible precursor) and hydrochloric acid, with parameters such as temperature and time of synthesis, as well as the volume of acid used being studied. and the concentration of the precursor. All the synthesized particles were characterized in terms of their size and zeta potential. In all tests performed, their nanometric size was confirmed, obtaining average sizes between 30 and 100 nm. Regarding the stability of the dispersions, all of them were characterized as being stable, obtaining values of zeta potential between -30 and -60 mV. The test where the best results were found in these two properties (test 3) had the following synthesis parameters: synthesis temperature of 27°C, synthesis time of 5 minutes, precursor concentration of 6% by weight, and acid volume of 15 mL .

The nanoparticles were further characterized using FTIR and SEM. Through infrared spectroscopy it was possible to identify the main functional groups present and prove the effectiveness of the washing step. With the microscopic analysis of the nanoparticles it was possible to confirm their nanometric size, as well as to obtain information about the geometry of the particles.

Regarding the effects of applying nanoparticles in cement mortars, physical, chemical, thermal and mechanical properties were studied. A thermogravimetric analysis was carried out on one of the specimens, which allowed the improvement in the hydration of the test piece with nanoparticles. The thermal conductivity of the specimens showed a tendency to decrease with the addition of the nanoparticles as intended, reaching a decrease of about 11% for one of the specimens produced. Regarding the microstructure and the mechanical properties of the specimens, the addition of nanoparticles resulted in an improvement of these properties, with the best result being obtained for the test where the nanoparticles with smaller sizes were produced, reaching 11% and 70%, in relation to *Young's* modulus and maximum compressive strength, respectively.

**Keywords:** silica nanoparticles; *sol-gel*, cement hydration; cement mortars; specimens.

# Tabela de Conteúdos

Agradecimentos	v
Resumo	vii
Abstract	ix
Lista de figuras	xiii
Lista de Tabelas	xv
Nomenclatura	xvii
<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2. Enquadramento Teórico</b>	<b>5</b>
2.1. Nanopartículas de Sílica	5
2.1.1. Síntese de Nanopartículas de Sílica	5
2.1.2. Aplicações das Nanopartículas de Sílica	9
2.2. Cimento	10
2.2.1. Hidratação do Cimento	10
2.2.2. Reações pozolânicas	13
2.2.3. Materiais Cimentícios	13
2.2.4. Influência da adição de nanopartículas, em formulações de cimento, e em particular de sílica	14
<b>3. Materiais e Métodos</b>	<b>23</b>
3.1. Síntese das nanopartículas	23
3.1.1. Materiais	23
3.1.2. Síntese das Nanopartículas de Sílica	23
3.2. Preparação dos provetes de cimento	26
3.2.1. Materiais	26
3.2.2. Preparação dos provetes	26
3.3. Caracterização das nanopartículas e dos provetes	27
3.3.1. Espalhamento Dinâmico da Luz	28
3.3.2. Potencial Zeta	30
3.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de <i>Fourier</i>	31
3.3.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento	32

3.3.5.	Análise Termogravimétrica _____	33
3.3.6.	Condutividade Térmica _____	33
3.3.7.	Massa volúmica dos provetes _____	34
3.3.8.	Teste Mecânico _____	34
4.	Resultados e Discussão _____	35
4.1.	Espalhamento Dinâmico da Luz _____	35
4.1.1.	Efeito da temperatura _____	35
4.1.2.	Efeito do tempo de reação _____	37
4.1.3.	Efeito do Volume de Ácido _____	38
4.1.4.	Efeito da concentração de precursor _____	39
4.2.	Potencial Zeta _____	41
4.3.	Espetroscopia de Infravermelho por transformada de <i>Fourier</i> _____	42
4.3.	Microscopia Eletrónica de Varrimento _____	43
4.4.	Análise Termogravimétrica _____	47
4.5.	Condutividade Térmica _____	49
4.6.	Massa volúmica _____	50
4.7.	Testes Mecânicos _____	50
5.	<b>Conclusão</b> _____	53
6.	<b>Bibliografia</b> _____	57
	Anexos _____	63
	Anexo A – Informação de segurança das substâncias químicas usadas _____	64
	Anexo B – Cálculos exemplificativos _____	66
	B1. Cálculos relativos à dissolução do metassilicato de sódio _____	66
	B2. Cálculos relativos à diluição do ácido clorídrico _____	66
	B3. Cálculos relativos à estimativa da concentração de nanopartículas na dispersão _____	67
	B4. Cálculos para a preparação das dispersões para o DLS _____	67
	Anexo C – Resultados adicionais do DLS _____	69
	Anexo D – Difusividade térmica e calor específico dos provetes _____	73

# Lista de Figuras

Figura 1- Esquematização do processo <i>Sol-Gel</i> (Adaptado de Rey-García [23]).	6
Figura 2 - Aplicações das nanopartículas de sílica.	9
Figura 3 - Fases da Hidratação do cimento (adaptado do vídeo de [34]).	11
Figura 4 - Diferentes fases na hidratação do cimento: 1-CSH; 2-CH; 3 e 4 - AFm e AFt (imagem adaptada de vídeo [37]).	13
Figura 5 - Ligação estabelecida entre os agregados (imagem adaptada de vídeo [37]).	14
Figura 6 - Influência das NS na hidratação do cimento (imagem adaptada de [37]).	15
Figura 7 - Imagem ilustrativa da síntese das nanopartículas.	24
Figura 8 - Partículas primárias formadas. Adaptado da versão online de Wang et.al [54].	25
Figura 9 - Esquematização dos diferentes provetes preparados.	27
Figura 10 - Diferentes provetes produzidos.	27
Figura 11 - Relação entre número, volume e intensidade da luz, para uma amostra com 1 partícula com 5 nanómetros e 1 partícula com 50 nanómetros. Adaptado de [57].	29
Figura 12 - Equipamento usado para o DLS e Potencial Zeta.	30
Figura 13 - Equipamento usado para o FTIR.	32
Figura 14 - Efeito da temperatura de síntese na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.	36
Figura 15 - Efeito do tempo de síntese na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.	37
Figura 16 - Efeito do volume de ácido na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.	38
Figura 17 - Efeito da concentração de precursor na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.	40
Figura 18 - Espectro infravermelho das nanopartículas analisadas da amostra no estado sólido, à temperatura ambiente (cerca de 23°C).	42
Figura 19 - Ensaio 1, 20kX e 50kX, em cima e em baixo, respetivamente.	44
Figura 20 - Ensaio 3, ampliação 20 Kx, em cima; Ensaio 3, ampliação 50 Kx, no meio; Ensaio 5, ampliação 20 kX, em baixo.	45

Figura 21 - Ensaio 5, ampliação 50 Kx, em cima; Ensaio 7, ampliação 20 Kx, no meio; Ensaio 7, ampliação 50 kX, em baixo. _____	46
Figura 22 - Resultados da análise termogravimétrica às nanopartículas sintetizadas relativas à amostra 1. _____	47
Figura 23 – Resultados da análise termogravimétrica dos provetes A e H. _____	48
Figura 24 - Diagrama de tensão-extensão para os vários provetes. _____	51

# Lista de Tabelas

Tabela 1 - Compostos maioritários do cimento e siglas. _____	10
Tabela 2 - Principais compostos resultantes da hidratação do cimento (*o CSH pode ainda possuir outras fórmulas químicas, sendo as apresentadas as mais comuns). _____	11
Tabela 3 - Síntese de estudos onde foi estudado o efeito da adição de vários tipos de nanopartículas a materiais à base de cimento. _____	16
Tabela 4 - Ensaio realizados para sintetizar as NS. Os ensaios realçados foram selecionados para utilização nos provetes. _____	25
Tabela 5 - Formulações dos provetes. _____	26
Tabela 6 - Resultados obtidos para os ensaios 1 e 8. _____	36
Tabela 7 - Resultados obtidos para os ensaios 1, 9 e 10. _____	37
Tabela 8 - Resultados obtidos para os ensaios 1,5,6 e 7. _____	39
Tabela 9 - Resultados obtidos para os ensaios 1,2,3 e 4. _____	40
Tabela 10 - Resultados do Potencial Zeta das diferentes amostras. _____	41
Tabela 11 - Atribuição dos espectros vibracionais das nanopartículas. _____	43
Tabela 12 - Condutividade térmica de cada conjunto de provetes. _____	49
Tabela 13 - Resultados obtidos para a massa volúmica de cada conjunto de provetes. _____	50
Tabela 14 - Resultados da resistência à compressão e do módulo de <i>Young</i> dos provetes selecionados. _____	51





# Nomenclatura

**AFm** - Fase cristalina do cimento relacionada com os monossulfatos

**AFt** - Fase cristalina do cimento relacionada com os trissulfatos

**C<sub>2</sub>S** - Silicato Dicálcico

**C<sub>3</sub>A** - Aluminato Tricálcico

**C<sub>3</sub>S** - Silicato Tricálcico

**C<sub>4</sub>AF** - Ferrite

**CH** - Hidróxido de Cálcio

**CSH** - Silicato de Cálcio Hidratado

**CTAB** - Brometo de Cetrimónio

**DLS** - Espalhamento dinâmico da luz

**DTAB** - Brometo de dodeciltrimetilamónio

**FTIR** - Espetroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*

**GGBS** - Escória de alto forno

**NP** - Nanopartículas

**NS** - Nanopartículas de sílica

**SEM** - Microscopia eletrónica de varrimento

**TEOS** - Tetraetil ortosilicato

**TGA** - Análise termogravimétrica

**TMOS** - Tetrametil ortosilicato



# 1. Introdução

O constante crescimento e evolução da sociedade traduzem-se num grande estímulo para a investigação na área dos materiais. De modo a responder às necessidades tanto a nível social e económico, como ao nível da sustentabilidade torna-se crucial não só a melhoria dos materiais existentes, como a modificação dos mesmos de modo a conferir-lhes novas propriedades.

Uma das áreas onde esse crescimento tem mais impacto é na área da construção civil. Tendo em conta as perspetivas de crescimento populacional previstas para o futuro próximo [1], é de extrema importância o desenvolvimento de materiais de construção com melhores propriedades e, ao mesmo tempo, mais sustentáveis. Nesse âmbito, propriedades como a durabilidade, resistência a agentes externos e outras características mecânicas, têm sido amplamente estudadas, de maneira a conferir a estes materiais novas e melhores características.

Sendo o cimento uma das “*commodities*” mais consumidas à escala global [2], o potencial a explorar deste material é muito significativo. Na indústria da construção, este é usado como agente de ligação, sendo usado para produzir argamassas e betão. Ambos estes materiais são cruciais na área da construção. As argamassas são produzidas através

da mistura entre água, cimento e agregados miúdos, e são usadas para unir materiais, por exemplo tijolos, impermeabilizar, nivelar ou regularizar superfícies. A mistura entre água, cimento, agregados miúdos e graúdos produz o betão, sendo este um dos materiais mais usados mundialmente. As suas propriedades mecânicas, abundância e custo de matérias primas, bem como a sua versatilidade (permitindo uma ampla gama de aplicações), fazem com que este seja o material mais aplicado na construção [3].

Por outro lado, a produção e a utilização de cimento acarretam diversas consequências a nível ambiental. A sua produção é responsável pela libertação de grandes quantidades de gases efeito estufa, principalmente dióxido de carbono, sendo a terceira maior fonte de emissão de origem humana (entre 5 e 7% das emissões totais de dióxido de carbono de origem antropogénica) [4][5]. Para além disso, esta traduz-se num elevado consumo de matérias primas e de energia. Quanto à utilização de cimento, um dos grandes impactos negativos prende-se com o elevado consumo de água necessário para a produção dos seus subprodutos. Apenas o betão é responsável por cerca de 9% do consumo industrial a nível global de água [6]. Considerando todos estes impactos, vários estudos nesta área têm sido realizados, sendo que características como durabilidade e resistência, podem ajudar a reduzir os impactos associados a este material. Estas características permitem um uso mais eficaz dos materiais à base de cimento, podendo reduzir o seu consumo e, conseqüentemente, atenuar as consequências ambientais deste.

Nesta procura por melhores propriedades, a nanotecnologia tem-se revelado como uma área muito promissora para os materiais à base de cimento. Esta pode ser definida como a manipulação da matéria à escala nanométrica. A esta escala, os materiais possuem características diferentes daquelas que apresentam à macroescala, nomeadamente ao nível da reatividade química. Vários nanomateriais (materiais que têm pelo menos uma dimensão nanométrica) têm sido adicionados como aditivos a misturas cimentícias, sendo reportadas várias melhorias nos materiais finais, nomeadamente na durabilidade [7] e no desempenho mecânico [8] (resistência à compressão, dureza, etc.) para além da possibilidade de introdução de novas propriedades, como efeitos piezoresistivos [9], fotocatalíticos [10], oferecendo a estes materiais características como *self-cleaning* e purificação do ar, e de *self-healing* [11].

Quando incorporados nos sistemas cimentícios, estes podem influenciar diretamente o mecanismo de hidratação, podendo atuar como núcleos e promovendo a reação de hidratação, como nanoreforço, ou preenchendo os poros, reduzindo assim a porosidade, tornando a estrutura do material final mais densa [12].

Um dos nanomateriais mais promissores para aplicação em formulações de cimento são as nanopartículas de sílica. Estas são partículas com tamanhos entre 1 e 100 nanômetros constituídas essencialmente por dióxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). Quando aplicadas em formulações de cimento, para além de preencher os poros da estrutura, promovem também as reações pozolânicas, funcionando como centros de nucleação, tornando a estrutura mais densa e compacta [13]. Várias melhorias têm sido reportadas nas propriedades dos materiais à base de cimento, quando são incorporadas nanopartículas de sílica. As mais destacadas são ao nível das propriedades mecânicas destes materiais [7], [8], [12], [14], mas também existem estudos que referem melhorias ao nível da condutividade térmica [15], do comportamento destes a elevadas temperaturas [16] e da difusividade dos iões cloreto [17], conferindo a estes uma melhor resistência à degradação.

Vários precursores de sílica têm sido usados na síntese de nanopartículas. A seleção destes tem influência direta não só no método e condições de síntese, afetando as características do material final, mas também no custo final deste. Relativamente aos precursores mais utilizados, destacam-se o *TEOS* (tetraetil ortosilicato) e o *TMOS* (tetrametil ortosilicato) [18]. A síntese de nanopartículas de sílica a partir destes precursores tem sido amplamente estudada, sendo possível sintetizar partículas com tamanhos e geometrias facilmente manipuláveis alterando as condições de síntese [19]. Contudo, devido ao elevado preço destes precursores, têm-se estudado alternativas, como o silicato de sódio, economicamente mais favoráveis [20].

As condições de síntese de nanopartículas a partir do silicato de sódio têm grande influência nas propriedades finais das mesmas. Estas afetam tanto o tamanho, como a morfologia e a agregação das partículas. Destas condições, destacam-se a temperatura e tempo da síntese, pH, uso de surfactantes e a lavagem e secagem das partículas [20]. Estas foram testadas na síntese de nanopartículas de maneira a obter as propriedades ótimas das mesmas.

Com este trabalho, pretende-se desenvolver e otimizar um método de síntese de nanopartículas de sílica, a partir silicato de sódio, com o objetivo de aplicar em formulações de cimento para melhorar as suas propriedades. Este encontra-se enquadrado no projeto *NANOFIRE – Comportamento térmico e mecânico de nano cimentos e sua aplicação na construção de aço como revestimento de proteção contra incêndios (POCI-01-0145-FEDER-031850)*. Numa primeira fase, testou-se vários procedimentos, sendo que posteriormente selecionou-se e otimizou-se um desses procedimentos. Numa segunda

fase, procedeu-se à caracterização das partículas sintetizadas. Por fim, aplicou-se as nanopartículas a diversas formulações de cimento, avaliando as propriedades do mesmo após um tempo de secagem e cura.

Este trabalho encontra-se dividido em quatro capítulos. Um resumo dos materiais cimentícios, da aplicação de nanopartículas nos mesmos, bem como dos objetivos e motivação deste estudo, encontram-se sumarizados no primeiro capítulo. No segundo capítulo pretende-se introduzir alguns conceitos, assim como apresentar estudos relativos à síntese de nanopartículas de sílica, a partir do precursor escolhido, e à influência das mesmas nas propriedades dos materiais cimentícios. No terceiro capítulo estão apresentados os materiais e métodos usados. Ainda neste capítulo encontra-se uma breve descrição das técnicas usadas para a caracterização das nanopartículas e para a avaliação das características do material após a sua aplicação. Os resultados e discussão da caracterização das nanopartículas, assim como da sua influência quando aplicada em formulações de cimento nas propriedades mecânicas destes, são apresentadas no quarto capítulo. Por fim, no quinto capítulo são apresentadas as conclusões deste projeto, assim como possibilidades de trabalho futuro.

## 2. Enquadramento Teórico

### 2.1. Nanopartículas de Sílica

As nanopartículas de sílica (NS) são compostas por sílica,  $\text{SiO}_2$ , sendo este um dos óxidos mais predominantes da crosta terrestre, encontrando-se em vários materiais, desde areia ao quartzo. Contudo, à escala nanométrica, apresentam características distintas daquelas que exibem a maiores escalas, tornando-as muito interessantes para diversas aplicações. Destas características destaca-se a elevada reatividade, devido à relação entre a área superficial e o volume destes nanomateriais.

#### 2.1.1. Síntese de Nanopartículas de Sílica

A síntese de nanopartículas de sílica tem sido amplamente estudada, usando diferentes vias de síntese, tanto no estado gasoso, como no estado sólido e líquido [19][21]. Na fase gasosa, destacam-se a condensação gasosa, a deposição a vácuo e a deposição química de vapor. Estes métodos apresentam algumas limitações, nomeadamente no controlo do tamanho e forma das nanopartículas sintetizadas [19]. No estado sólido, destaca-se a moagem mecânica, sendo este um método *top-down*, possuindo desvantagens como a heterogeneidade das partículas bem como a possibilidade

de contaminação [19]. Assim, a síntese no estado líquido tem-se revelado mais promissora na síntese de nanopartículas, principalmente devido a vantagens como controlo preciso do tamanho e da forma dos materiais, bem como o baixo custo e a elevada produtividade [19]. No estado líquido, destacam-se a micro emulsão e o processo *Sol-Gel*.

O processo *Sol-Gel* envolve hidrólise e condensação de um precursor na presença de um catalisador. Neste processo, é formado um sol (dispersão de pequenas partículas no estado líquido), sendo este posteriormente gelificado, ocorrendo a formação de uma rede rígida interconectada, denominada gel. Este gel, dependendo das condições de secagem, pode ter diferentes características, denominando-se de xerogel ou aerogel. De maneira a evitar a formação do gel, pode-se proceder à precipitação, obtendo-se como produto final partículas. Neste processo, condições de síntese, como a temperatura da reação, concentração dos reagentes, pH, entre outras, têm bastante influência nas características do produto final obtido [19][22]. Um esquema representativo deste processo encontra-se representado na figura 1.

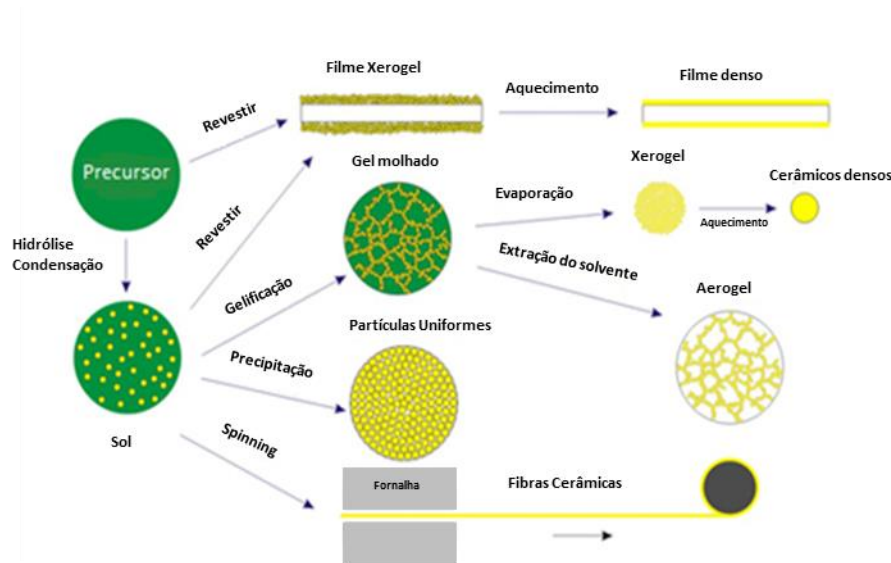


Figura 1- Esquemática do processo *Sol-Gel* (Adaptado de Rey-García [23]).

Relativamente aos precursores utilizados na síntese de nanopartículas de sílica, destacam-se duas classes: os precursores inorgânicos, como o silicato de sódio, e os precursores alcóxidos, como o *TEOS* e o *TMOS* [19]. Como referido anteriormente, optou-se por sintetizar as nanopartículas a partir do silicato de sódio. Assim, as revisões bibliográficas descritas à frente, terão como destaque a síntese a partir deste precursor.



Apesar da síntese a partir de silicato de sódio ser significativamente menos estudada, quando comparada a outros precursores, existem vários estudos que descrevem a formação de nanopartículas a partir deste precursor inorgânico. Várias condições e métodos de síntese foram reportadas com sucesso, desde o uso de catalisadores ácidos e básicos, à presença ou não de surfactantes e co-solventes.

*Essien, et al.* [24] reporta a síntese de nanopartículas a partir de silicato de sódio através de um método simples de *Sol-Gel* com adição de ácido clorídrico, à temperatura ambiente. Após lavagem e secagem são obtidas partículas porosas com tamanhos médios de 598 nanómetros. Também em *Chapa-González, et al.* [25] é usado HCl na síntese das nanopartículas. Neste caso são usadas soluções bastante diluídas de silicato de sódio (entre 0,01 M e 0,01 mM), ocorrendo a reação a 80°C, sendo também estudado o efeito da adição de um surfactante. Após lavagem e secagem, são obtidos tamanhos médios entre 50 e 250 nanómetros sem o uso de surfactante, e entre 20 e 60 nanómetros usando surfactante. A diferença de tamanhos é explicada devido ao facto do surfactante prevenir a aglomeração das partículas, obtendo-se partículas com tamanhos inferiores [25]. Também se verificou que, o aumento da concentração da solução de precursor traduz-se num aumento do tamanho das partículas, sendo este justificado devido ao aumento das iões  $\text{SiO}_3^{2-}$  em solução, que permite o crescimento das partículas [25]. Ainda usando HCl como catalisador, em *Abou Rida e Harb* [20] é estudado a influência de diferentes surfactantes (CTAB e DTAB) na síntese de nanopartículas de sílica. Para ambos os surfactantes é referido uma distribuição de tamanhos das partículas muito estreita, sendo o tamanho médio para o CTAB de 148 nanómetros e para o DTAB de 212 nanómetros.

Para além do ácido clorídrico, outros catalisadores ácidos têm sido usados na formação de nanopartículas de sílica, nomeadamente o ácido sulfúrico e o ácido fosfórico. Tanto em *Music, et al.* [26], como em *Sadeghi, et al.* [27], a síntese é realizada com recurso a ácido sulfúrico. No primeiro caso, é reportado a formação de partículas primárias compreendidas entre 15 e 30 nanómetros, com grande tendência para aglomeração, ocorrendo a síntese a temperaturas entre os 80 e 90°C. No segundo estudo, a reação ocorre a 85°C, sendo avaliados o efeito da adição e concentração de surfactantes, bem como da solução de silicato de sódio. Sem surfactantes foram obtidas partículas entre 220 e 1140 nanómetros, enquanto que com o uso de surfactantes obtiveram-se tamanhos entre 74 e 1030 nanómetros. Ao contrário do reportado anteriormente [25], neste caso é descrito que o aumento da concentração de precursor traduz-se numa diminuição do tamanho das partículas. Esta diminuição é justificada com o aumento da velocidade de

nucleação, levando a um aumento no número de partículas mais pequenas [27]. É ainda mencionado uma diminuição nos tamanhos das partículas com o aumento da concentração de surfactante. Para um ensaio específico com o uso de surfactante, é também apresentado uma distribuição de tamanhos das partículas muito uniforme, sendo omisso relativamente aos outros ensaios realizados. Finalmente, em *Zulfiqar, et al.* [28], a síntese destes materiais é catalisada pelo ácido fosfórico na presença de um co-solvente (etanol). Foi obtida uma elevada gama de tamanhos, entre 96 nanómetros e 7,1 micrómetros, variando parâmetros como a concentração de sílica do precursor, a temperatura da síntese e a presença de água. Relativamente à concentração de precursor, é reportado um aumento nos tamanhos das partículas com o aumento deste à temperatura ambiente. Para além desse aumento, é também verificado que para concentrações de precursor mais altas a distribuição de tamanhos passa a ser bimodal e trimodal, formando-se também partículas micrométricas, ao invés de unimodal para concentrações mais baixas. Por outro lado, quando a síntese foi realizada a 65°C, observou-se uma diminuição do tamanho das partículas com o aumento da concentração de precursor. Ainda relativamente à temperatura de síntese, foi observado que o seu aumento traduziu-se numa diminuição do tamanho das partículas. Foi ainda reportado que, para temperaturas mais elevadas, a distribuição de tamanhos das partículas para concentrações de precursor mais elevadas, foi melhorada, passando de trimodal para bimodal e de bimodal para unimodal.

Apesar de menos estudada, também a síntese em meio alcalino de nanopartículas de sílica a partir de silicato de sódio foi reportada com sucesso [29]. Esta foi conseguida através da adição gota-a-gota de uma solução de precursor a uma mistura de etanol e amónia. Depois de passar por uma fase de envelhecimento, lavagem e secagem foram obtidas as nanopartículas, entre os 60 e os 134 nanómetros. Neste foi estudado a influencia do rácio entre amónia e etanol na distribuição de tamanhos, na aglomeração e na dispersão das partículas. Um aumento na amónia traduziu-se numa diminuição do tamanho das partículas, bem como na sua aglomeração, obtendo-se partículas mais pequenas e mais dispersas. Por sua vez, o aumento da quantidade de etanol, traduziu-se num aumento da gama de tamanhos das partículas.

Em *Jung, et al.* [30], a síntese das nanopartículas é conseguida apenas com a adição de um álcool a uma solução aquosa de silicato de sódio, obtendo-se partículas entre 50 e 500 nanómetros. Neste artigo, foi ainda demonstrado que alterando a velocidade de adição, o tipo de álcool usado, o tempo de reação ou a temperatura da síntese é possível obter partículas com estruturas internas distintas (ocas, porosas ou

densas). Em *Umegaki, et al.* [31], a formação de nanopartículas é conseguida através da mistura entre uma solução de silicato de sódio e ureia, a elevadas temperaturas (120°C) durante 15 horas. É descrito que a elevadas temperaturas e na presença de água, é produzida amónia, tornando a solução alcalina, permitindo a dissolução da sílica de uma maneira controlada e uma deposição uniforme do precursor. Foram obtidas partículas entre 20 e 1600 nanómetros, controlando a quantidade de precursor e ureia utilizados.

### 2.1.2. Aplicações das Nanopartículas de Sílica

Devido às suas excelentes propriedades, nomeadamente elevada área superficial, traduzindo-se numa elevada reatividade, baixo custo, fácil funcionalização da sua superfície e biocompatibilidade, a gama de aplicações das nanopartículas de sílica é bastante ampla e diversa, figura 2. Estas têm sido aplicadas em áreas como a eletrónica, biomédica, construção, catálise e separação, com enorme potencial e sucesso [19][22].

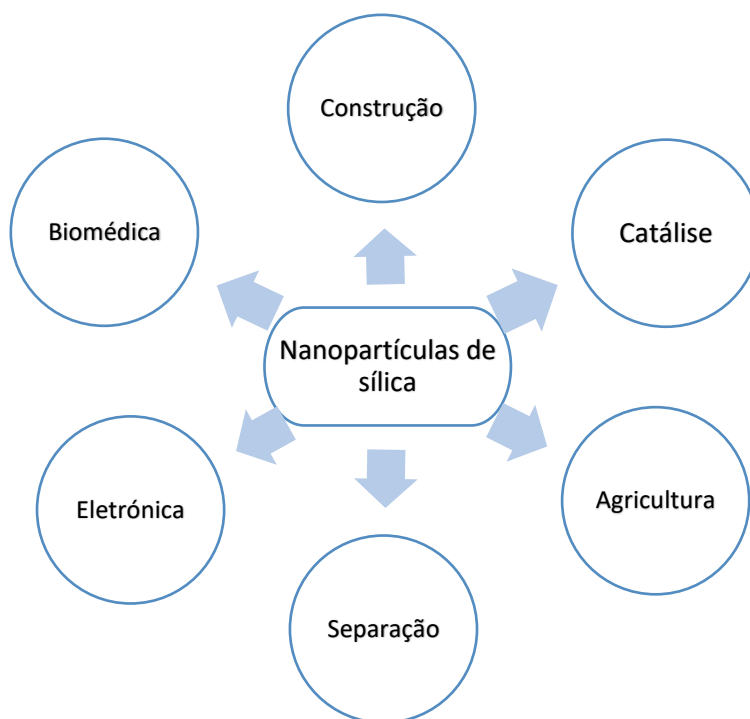


Figura 2 - Aplicações das nanopartículas de sílica.

Focando apenas na área da construção, vários artigos têm revelado melhorias muito significativas nas propriedades de vários materiais com a adição de pequenas quantidades de nanopartículas de sílica [2]. Sendo o cimento, bem como os materiais produzidos a partir deste, o principal material nesta área, o potencial a explorar deste é bastante significativo.

## 2.2. Cimento

Como referido anteriormente, o cimento é bastante utilizado como material de construção, atuando como agente de ligação entre os agregados. Na presença de água, os seus compostos reagem, formando uma espécie de cola que permite unir os agregados, originando um material forte e estável. Esta reação é denominada hidratação do cimento, sendo descrita no subcapítulo seguinte.

O cimento é produzido através da clinquerização das matérias primas (principalmente cal, sílica e alumina), sendo maioritariamente constituído por silicatos e aluminatos de cálcio e ferro aluminato tetracálcico (ou ferrite) [32]. Para efeitos de simplificação, estes são normalmente designados por siglas, que se encontram representadas na tabela 1.

Tabela 1 - Compostos maioritários do cimento e siglas.

Composto	Fórmula Química	Sigla
<b>Silicato Tricálcico</b>	$(\text{CaO})_3\text{SiO}_2$	C <sub>3</sub> S
<b>Silicato Dicálcico</b>	$(\text{CaO})_2\text{SiO}_2$	C <sub>2</sub> S
<b>Aluminato Tricálcico</b>	$(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3$	C <sub>3</sub> A
<b>Ferrite</b>	$(\text{CaO})_4\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$	C <sub>4</sub> AF

Estes compostos são os mais preponderantes na hidratação do cimento, desempenhando diferentes funções. O C<sub>3</sub>S é o principal constituinte, representando cerca de 50-70% do cimento *Portland* [33]. Este é o principal responsável pelas propriedades mecânicas do cimento. O C<sub>2</sub>S, por reagir lentamente com a água, tem pouca influência nas propriedades mecânicas do cimento numa fase inicial, aumentando a sua influência ao longo do tempo [33]. Já o C<sub>3</sub>A e o C<sub>3</sub>AF representam uma menor percentagem na composição do cimento, tendo bastante influência no tempo de endurecimento do cimento [33].

### 2.2.1. Hidratação do Cimento

A hidratação do cimento envolve várias reações químicas, com diferentes fases, com reatividades e velocidades diferentes, sendo um processo bastante complexo. Quando adicionada água, ocorre a formação de diferentes fases cristalinas, formando-se diferentes produtos. Um esquema simplificado representativo desta etapa é apresentado

na figura 3. Na tabela 2, encontram-se as fórmulas químicas e siglas dos principais produtos desta etapa.

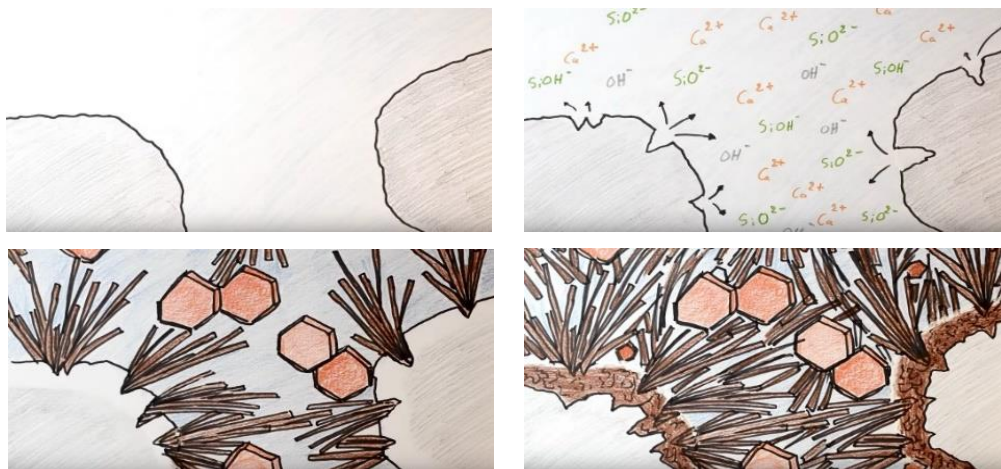


Figura 3 - Fases da Hidratação do cimento (adaptado do vídeo de [34]).

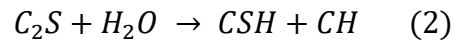
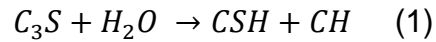
Tabela 2 - Principais compostos resultantes da hidratação do cimento (\*o CSH pode ainda possuir outras fórmulas químicas, sendo as apresentadas as mais comuns).

Composto	Fórmula Química	Sigla
<b>Hidróxido de Cálcio</b>	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CH
<b>Silicato de Cálcio Hidratado*</b>	$(\text{Ca}_4\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{18} \cdot 8\text{H}_2\text{O})$ ou $(\text{Ca}_8\text{H}_4\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 6\text{H}_2\text{O})$	CSH
<b>Etringita</b>	$\text{C}_6\text{AS}_3\text{H}_{32}$	AFt
<b>Mono-sulfoaluminato de cálcio</b>	$\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6$	AFm

De uma maneira simplificada, ao adicionar água ao cimento, parte deste é dissolvido, sob a forma de íões. Estes voltam a reagir, reorganizando-se em diferentes produtos. Devido à sua baixa solubilidade, estes vão precipitando ao longo do tempo, formando um material sólido e ligado. À medida que estes vão precipitando, a estrutura vai tornando-se mais compacta e menos porosa.

Tendo uma noção simplificada do mecanismo da hidratação, importa também conhecer os diferentes precipitados formados, as suas características e influência no material final, bem como as reações que lhes dão origem. Assim, pode-se dividir a hidratação do cimento em duas etapas, apesar de ambas ocorrerem em simultâneo (apesar de a diferentes velocidades). A primeira designa-se por hidratação dos silicatos de cálcio, sendo a hidratação dos aluminatos de cálcio a segunda etapa.

As reações envolvidas na hidratação dos silicatos de cálcio encontram-se representadas nas equações abaixo. Uma vez que a relação estequiométrica de alguns produtos (principalmente o CSH) não é constante [35], optou-se por apresentar as reações de maneira simplificada.



Através das reações, podemos verificar que para ambos os silicatos de cálcio é formada uma fase amorfa CSH e uma fase cristalina CH. A hidratação do  $C_3S$  ocorre muito mais rapidamente que a do  $C_2S$ , sendo responsável pelas propriedades do material nas fases iniciais, enquanto que a hidratação de  $C_2S$  ocorre mais lentamente [33].

O produto CSH, ao contrário dos outros produtos da hidratação, não é uma fase cristalina. Este atua como um gel, permitindo a ligação entre as várias fases sólidas da estrutura, sendo o principal responsável pelas propriedades do material final [33].

Por outro lado, é também formando a fase CH sob a forma de cristais. Estes cristais são formado nos poros da estrutura (figura 3), permitindo melhorar a impermeabilidade e as propriedades mecânicas do material. Contudo, os benefícios associados a este produto têm uma importância muito reduzida, quando comparado com o gel CSH.

Outra etapa da hidratação do cimento, é denominada como hidratação dos aluminatos de cálcio, sendo esta bastante mais complexa. Em relação ao  $C_3A$ , ocorrem principalmente 3 reações. A primeira ocorre na ausência de íões sulfato e leva à formação de *hydrogarnet*, sendo bastante exotérmica e rápida, pelo que leva ao endurecimento do material pouco tempo após a mistura [33][36]. Para evitar este cenário, é adicionado às formulações de cimento gipsite, levando à presença de íões sulfato. Assim, é inibida a reação referida, formando principalmente etringita, sendo esta o principal produto da hidratação do  $C_3A$  [33][36]. Se a gipsite acabar antes do  $C_3A$ , então a etringita torna-se instável, formando mono-sulfoaluminato de cálcio. A hidratação da ferrite é semelhante à do  $C_3A$ , sendo que ocorre substituição de ferro por alumínio e vice-versa [33][36]. Nesse âmbito, os produtos formados não são etringita e mono-sulfoaluminato de cálcio puros, apesar de terem estruturas cristalinas semelhantes. Assim, essas fases são denominadas AFm e AFt, sendo que AFm diz respeito aos monossulfatos e AFt aos trissulfatos [33][36]. Assim, na etapa da hidratação dos aluminatos de cálcio as principais fases formadas são AFm e AFt, sendo responsáveis pelas propriedades do material nas fases iniciais da hidratação, nomeadamente pelo tempo de endurecimento do material [33].

Na figura 4, é possível identificar as principais fases criadas na hidratação do cimento, nomeadamente a fase amorfa CSH, e as fases cristalinas CH, AFm e AFt.

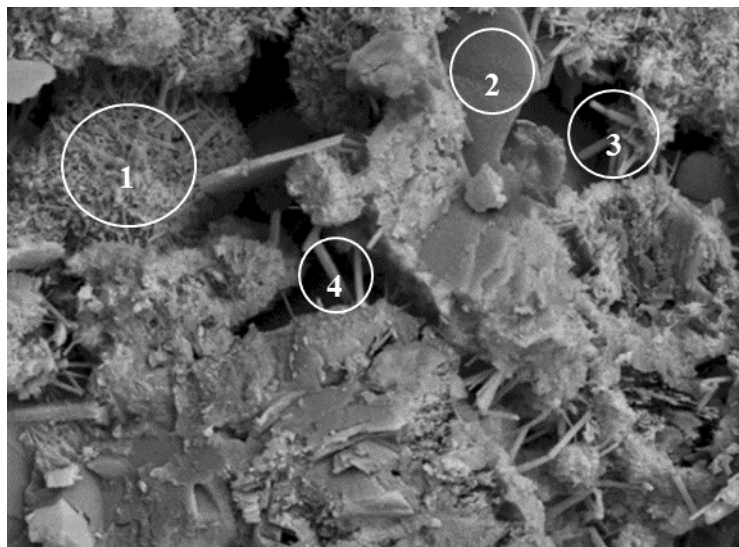


Figura 4 - Diferentes fases na hidratação do cimento: 1-CSH; 2-CH; 3 e 4 - AFm e AFt (imagem adaptada de vídeo [37]).

### **2.2.2. Reações pozolânicas**

Para além dos compostos presentes no cimento, outros compostos podem ser adicionados tendo efeitos diretos na hidratação deste. Destes, destacam-se as pozolanas. Estas têm um efeito positivo nas propriedades finais do material, nomeadamente na resistência e durabilidade. Uma pozolana é definida como um material, que não sendo cimentício, reage com a cal, na presença de água, formando componentes estáveis e insolúveis em água, com propriedades cimentícias [37] [38].

Dos materiais pozolânicos, destacam-se as cinzas volantes, sílica pirogênica ou microsílica e a escória de alto forno (GGBS) [37].

### **2.2.3. Materiais Cimentícios**

Entendendo os principais produtos do mecanismo de hidratação do cimento é possível entender as características que permitem o seu uso em materiais de construção. A sua capacidade de unir diferentes fases sólidas, formando uma única estrutura, bem como propriedades mecânicas e de durabilidade interessantes tornam este material bastante utilizado à escala global [40].

Estas características tornam este material muito interessante atuando como agente de ligação entre diversas fases. Assim, este é especialmente usado na produção de argamassas e betão. Como referido anteriormente, as argamassas são produzidas através da mistura entre cimento, água e agregados finos (como areia). Por outro lado, para a formação do betão são também adicionados agregados grossos. Em ambos os casos, a hidratação deste permite a ligação entre os agregados tornando o material final uma estrutura sólida intimamente ligada. Na figura 5, é possível identificar a ligação formada entre os diferentes agregados no betão.



Figura 5 - Ligação estabelecida entre os agregados (imagem adaptada de vídeo [37]).

Estes materiais formados caracterizam-se por possuírem boas propriedades mecânicas, durabilidade, fácil de usar e moldar e com custos reduzidos, sendo bastante versáteis para várias aplicações na área da construção.

#### **2.2.4. Influência da adição de nanopartículas, em formulações de cimento, e em particular de sílica**

Apesar das boas propriedades destes materiais, e com o constante desenvolvimento da sociedade, vários estudos têm sido realizados com vista a melhorar algumas destas propriedades, bem como a introduzir novas funcionalidades a estes materiais. Neste âmbito os materiais nanométricos, com destaque para as nanopartículas, têm-se revelado como aditivos muito promissores na melhoria das propriedades dos materiais à base de cimento [2]. Devido à elevada reatividade que caracteriza as nanopartículas, principalmente devido à sua elevada área superficial, estas promovem um efeito positivo durante o processo de hidratação, promovendo a formação do gel CSH [13]. Para além disso, devido ao seu tamanho, estas conseguem preencher os poros da



microestrutura do material, tornando esta mais densa e resistente [13]. Outra das vantagens, associadas a alguns tipos de nanopartículas, está relacionada com a ocorrência de reações pozolânicas, reduzindo a quantidade e tamanho dos cristais CH, formando assim mais CSH [13]. Na figura 6, conseguimos identificar alguns dos efeitos positivos da introdução destas em formulações de cimento, nomeadamente o favorecimento da hidratação do cimento e o preenchimento dos poros da estrutura final.

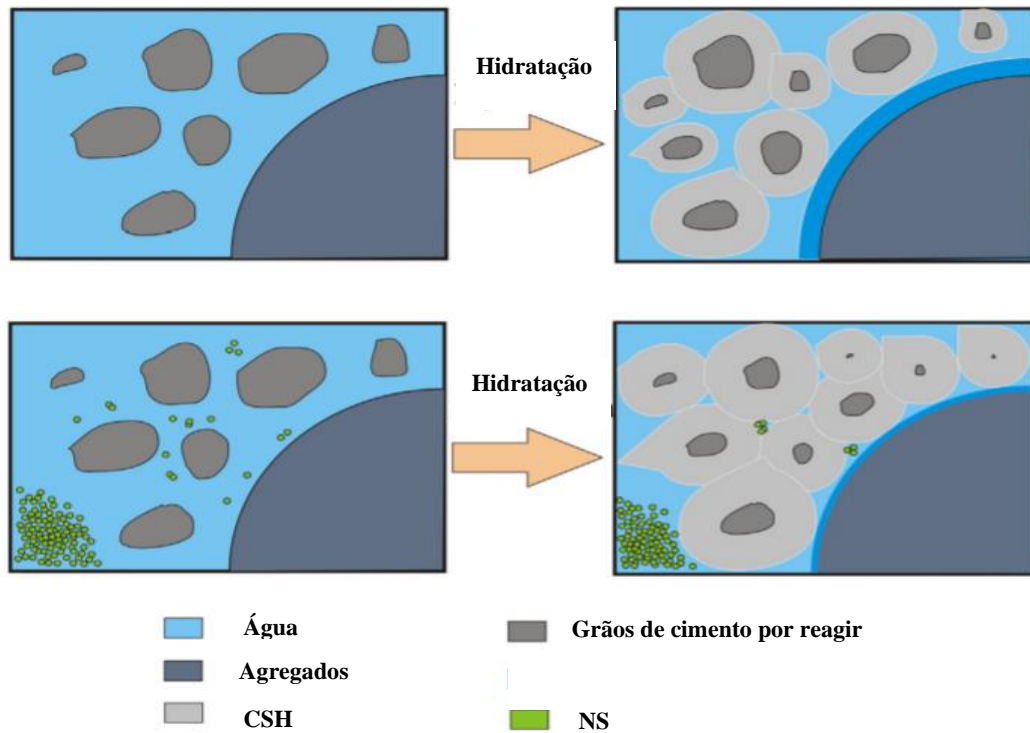


Figura 6 - Influência das NS na hidratação do cimento (imagem adaptada de [37]).

Estas vantagens, associadas à adição de nanopartículas a formulações de cimento, têm-se traduzido num elevado número de estudos acerca dos seus efeitos nas propriedades dos materiais, nomeadamente em argamassas e betão. Em seguida são apresentadas várias referências onde foi estudado a influência da sua adição em várias propriedades de materiais à base de cimento. Estas encontram-se sintetizadas na tabela 3.

Tabela 3 - Síntese de estudos onde foi estudado o efeito da adição de vários tipos de nanopartículas a materiais à base de cimento.

Ref	Material Estudado	Tipo de NP's	Propriedades Estudadas	Efeito da adição das nanopartículas
[16]	Pasta	SiO <sub>2</sub>	Hidratação Resistência à compressão Densidade Porosidade	Melhoria nas propriedades estudadas, verificando-se um valor ótimo de 4% de nanosilica.
[15]	Pasta	SiO <sub>2</sub>	Densidade Trabalhabilidade Resistência à compressão Condutividade Térmica	Deteriorização da densidade e trabalhabilidade dos provetes. Resistência à compressão e a condutividade térmica revelam melhorias. Valores ótimos de NS dependem do tamanho das partículas.
[41]	Argamassa	SiO <sub>2</sub>	Hidratação Porosidade Trabalhabilidade Resistência à compressão	Melhoria na velocidade e extensão da hidratação; Elevada deteriorização da trabalhabilidade para partículas mais pequenas. Aumento da resistência à compressão, para concentrações de NS de 10% (à base de silicato de sódio).
[14]	Argamassa	SiO <sub>2</sub>	Atividade pozolânica Porosidade Absorção de água Permeabilidade a gases Resistência à compressão	Aumento da atividade pozolânica, levando a uma redução de CH. Melhoria da microestrutura das argamassas, levando a uma menor porosidade, absorção de água e permeabilidade a gases. O maior valor de resistência à compressão verificou-se para concentrações de NS de 3%.
[42]	Betão	SiO <sub>2</sub>	Condutividade Térmica Resistência à compressão Análise Termogravimétrica Módulo de Elasticidade	Concentração ótima de NS de 3%. Neste artigo o betão produzido foi submetido a diferentes temperaturas antes de realizar os testes.
[43]	Pasta, Argamassa e Betão	SiO <sub>2</sub>	Hidratação Resistência à compressão Resistência à flexão Absorção de água	Melhorias na hidratação e resistência à compressão na pasta com a adição de NS (valor ótimo de 3%). Na resistência à compressão das argamassas o valor ótimo de NS parece depender da relação entre água e cimento usada. No betão, o valor ótimo de NS é de 2% para as propriedades estudadas.

Ref	Material Estudado	Tipo de NP's	Propriedades Estudadas	Efeito da adição das nanopartículas
[44]	Pasta	SiO <sub>2</sub> , MgO, ZrO <sub>2</sub>	Hidratação	Todos os tipos de NP's aceleraram o processo de hidratação. A condutividade térmica com o uso de NS, foi inferior quando a pasta foi sujeita a uma temperatura de 105°, sendo superior para temperaturas mais elevadas, quando comparada com a referência. Melhorias na resistência à compressão com o uso de NS, para pastas sujeitas a 105 e 350°C.
			Resistência à compressão	
			Condutividade Térmica	
			Capacidade calorífica	
			Expansividade térmica	
[45]	Betão	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Porosidade	Melhorias ao nível da dureza e do módulo de elasticidade. Verificou-se uma redução dos poros mais pequenos com a adição de NS, mas um aumento dos poros com tamanhos superiores
			Dureza	
			Módulo de Elasticidade	
[46]	Betão	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Porosidade	Tendência para melhoria da resistência à compressão, dureza e módulo de elasticidade com a adição de NP's, dependendo da concentração usada. Resistência à flexão tende a deteriorizar-se quando comparada com a da referência após 90 dias.
			Resistência à compressão	
			Resistência à flexão	
			Dureza	
[47]	Argamassa	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Módulo de Elasticidade	Melhorias em todas as propriedades estudadas, com todos os tipos de nanopartículas estudados. Das concentrações estudadas, a mais elevada foi a que revelou os melhores resultados (1.5% de NP's).
			Resistência à compressão	
			Absorção de água	
			Permeabilidade a iões cloreto	
[48]	Pasta	SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , nanoclay	Trabalhabilidade	Para NS, verificou-se uma ligeira degradação da trabalhabilidade, e uma melhoria na hidratação, relacionada com a quantidade de CH ao longo do tempo. Na resistência à compressão, verificou-se melhorias após 28 dias com a adição de NS.
			Hidratação	
			Tempo de Endurecimento	
			Resistência à compressão	
[49]	Betão	SiO <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub>	Resistência à flexão	Melhoria na resistência à flexão, tanto a 25 como a 600°, no betão com adição de NS.
			Absorção de Energia	
[17]	Betão com agregados reciclados	SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	Resistência à compressão Difusividade a iões cloreto	Valor ótimo, tanto de NS como de nano TiO <sub>2</sub> , de 2%.

Ref	Material Estudado	Tipo de NP's	Propriedades Estudadas	Efeito da adição das nanopartículas
[50]	Argamassa	TiO <sub>2</sub>	Tempo de Endurecimento Hidratação Resistência à compressão Resistência à flexão Porosidade	Valor ótimo de 2% para melhoria das propriedades mecânicas e da microestrutura das argamassas. Melhoria do grau de hidratação, especialmente para temperaturas mais baixas.
[51]	Betão	TiO <sub>2</sub>	Tempo de Endurecimento Trabalhabilidade Absorção de água, Resistência à compressão Resistência à flexão Resistência ao impacto	A adição das nanopartículas não se traduziu na melhoria das propriedades estudadas, exceto na absorção de água, onde o valor ótimo para estas nanopartículas foi de 1%.
[52]	Argamassa	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> revestido com SiO <sub>2</sub>	Resistência à compressão Resistência à flexão	As argamassas foram expostas a várias temperaturas antes da medição das propriedades mecânicas. Melhorias na resistência à compressão, a praticamente todas as temperaturas.

Apesar de vários tipos de nanopartículas terem a possibilidade de serem adicionados a formulações de cimento, traduzindo-se em melhorias em diversas propriedades diferentes, pretende-se, neste trabalho, estudar o efeito da adição de nanopartículas de sílica. Assim, tendo em conta as referências apresentadas, pretende-se aprofundar os efeitos nas propriedades dos materiais com a adição deste tipo de nanomateriais.

Vários estudos reportaram a influência positiva que a adição de NS causa no mecanismo de hidratação em materiais à base de cimento. Esta foi estudada com recurso a diferentes métodos, nomeadamente analisando a quantidade de água quimicamente ligada e de CH ao longo do tempo [16] ou o calor libertado durante o processo de hidratação [41]. Os artigos analisados foram unânimes relativamente aos benefícios da adição de NS no processo de hidratação em formulações de cimento. Em *Heikal, et al* [16], constatou-se uma maior percentagem de água quimicamente ligada para formulações com NS, sendo que esta está relacionada com a formação de mais produtos hidratados. Ainda neste estudo, verificou-se uma diminuição na quantidade de CH ao longo do tempo com a adição de NS, o que não se verifica em formulações puras, onde a percentagem de CH sobe gradualmente. Estes resultados podem ser justificados devido à elevada reatividade da NS, atuando como núcleos para a formação de mais produtos hidratados, bem como à atividade pozolânica destas, reagindo com o CH formando mais

fases CSH. Em *Kim, et al.* [41] o mecanismo de hidratação foi estudado através da medição do calor libertado durante este. Verificou-se que, com a adição de nanopartículas, para além de ocorrer maior libertação de calor, esta libertação ocorre mais cedo, concluindo-se que a adição de NS para além de favorecer a hidratação também tem efeitos na sua cinética, acelerando-a. Verificou-se que a adição de NS, reduzia a quantidade de CH, substituindo esse precipitado por CSH, devido as suas propriedades pozolânicas.

A influência da adição de NS na estrutura dos materiais à base de cimento também tem sido bastante estudada, principalmente ao nível da porosidade do material final. Em *Kim, et al.* [41] verificou-se uma redução na porosidade de cerca de 10% com a substituição de 5% de cimento por NS, quando comparado com a pasta sem NS. Em *Ghafari, et al.* [14] foi também registado uma diminuição de até 32% na porosidade com a substituição com NS, em argamassas. Em ambos os artigos, estas melhorias são justificadas não só pela capacidade de preenchimento dos poros com gamas de tamanhos mais pequenos, mas também pelo aumento da atividade pozolânica destas partículas, permitindo a criação de uma estrutura mais densa e compacta. Por outro lado, em *Niewiadomski, et al.* [46] verificou-se uma diminuição na porosidade para amostras betão com 0,5% de NS, e um aumento desta para concentrações de NS de 2 e 4%. Neste trabalho ainda, foi medido a quantidade de poros com tamanhos inferiores a 300 micrómetros, verificando-se um pequeno aumento nesta para concentrações de 0,5% e uma diminuição bastante significativa para concentrações de 2 e 4%. O aumento da porosidade nestas concentrações, foi justificado pela degradação da trabalhabilidade do betão, levando à formação de poros de elevado tamanho. Apesar do aumento da porosidade, a quantidade de poros com gama de tamanho inferior a 300 micrómetros foi bastante menor para estas concentrações de NS, o que se justifica pelo preenchimento destes pelas NS, bem como pelo favorecimento da hidratação. Noutro artigo do mesmo autor [45], foram obtidos resultados semelhantes, verificando-se um aumento na porosidade, bem como no tamanho dos poros, para concentrações de NS de 2%.

Outra propriedade afetada pela adição de nanopartículas de sílica é a trabalhabilidade dos materiais cimentícios. Devido à sua elevada reatividade, estas aceleram o mecanismo de hidratação do cimento, diminuindo a fluidez destes materiais, o que se torna negativo em termos de trabalhabilidade. Em *Jittabut, et al.* [15] a consequência em termos de trabalhabilidade foi analisada através de um teste de penetração, verificando-se uma tendência para a profundidade atingida diminuir com o

aumento da concentração de NS, bem como com a diminuição do tamanho das nanopartículas. Já em *Kawashima, et al.* [48] foi analisado a fluidez de argamassas, verificando-se uma diminuição desta propriedade com a adição de NS.

Várias propriedades mecânicas têm sido estudadas em formulações de cimento com NS. Uma das propriedades mecânicas mais importantes nos materiais à base de cimento, como o betão, é a resistência à compressão. Vários artigos reportam melhorias nesta característica em formulações com NS. Estas melhorias devem-se ao facto de as nanopartículas de sílica promoverem as reações pozolânicas, reagindo com o CH formado na hidratação, dando origem a mais produtos CSH, conferindo maior resistência ao material. Para além deste efeito, o tamanho reduzido destas permite que preencham os poros mais pequenos da estrutura do material, traduzindo-se também em melhorias nesta propriedade. Contudo, em vários destes artigos, é reportado um valor máximo na substituição das nanopartículas por cimento. A partir deste valor, verifica-se uma diminuição da resistência à compressão dos vários materiais. Em *Jittabut, et al* [15], para NS com tamanhos médios de 12 nanómetros, esta degradação ocorre para formulações acima de 1%, enquanto que para nanopartículas de 50 e 150 nanómetros esta verifica-se apenas acima dos 4%. Em *Ghafari, et al* [14], e em *Heikal et al* [16], usando nanopartículas de sílica com tamanhos de 15 nanómetros, verificou-se uma diminuição na resistência à compressão a partir dos 4% e 6%, respetivamente. Esta degradação associada ao excesso de NS usado, é justificada pela aglomeração das nanopartículas, criando zonas mais frágeis na estrutura, bem como pela absorção de água por estas, impedindo a hidratação do cimento e a formação de mais produtos CSH. Em *Ying, et al.* [17], a diminuição na resistência à compressão verificou-se logo a partir dos 3% de nanopartículas.

Para além da resistência à compressão, outras propriedades mecânicas relevantes para os materiais à base de cimento, como a dureza e a resistência à flexão, têm sido estudadas com a adição de NS. Em *Niewiadomski, et al.* [46] verificou-se uma tendência para o aumento da dureza do betão com o aumento da quantidade de NS usado. Ainda neste artigo, a resistência à flexão também tende a melhorar com o uso de NS após 28 dias, enquanto que após 90 dias, o betão sem nanopartículas tem melhor desempenho nesta propriedade. Em *Gao et al.* [49], os resultados, relativamente à resistência à flexão, apresentam outra tendência. Ao contrário do que foi verificado em *Niewiadomski, et al.*, após 90 dias, a resistência à flexão do betão mostrou uma tendência para aumentar com a

adição de NS, bem como com a sua concentração. Esta melhoria atingiu cerca de 27% para concentrações de NS de 1,5%.

Um dos aspetos mais relevantes nos materiais cimentícios é a sua durabilidade. Também nesta característica, as nanopartículas de sílica podem trazer melhorias significativas. A durabilidade destes materiais está relacionada com a capacidade destes em manter as suas propriedades, quando expostos a agentes externos. Para avaliar esta característica, vários testes podem ser realizados nestes materiais, nomeadamente ao nível da absorção de água, da permeabilidade a gases e da difusividade de iões cloreto. Em *Ghafari, et al.* [14], verificou-se que a adição de NS permitia uma redução significativa tanto na absorção de água como na permeabilidade a gases no betão. Os melhores resultados foram obtidos para concentrações de NS de 3%, verificando-se melhorias de 33% e 32% para a absorção de água e permeabilidade a gases, respetivamente. Também em *Pratheba, et al.* [47], foi estudado a durabilidade da argamassa, com recurso a testes à absorção de água e à difusividade de iões cloreto. Em ambos os testes, verificou-se grandes diminuições nestas propriedades com a adição de NS. Em *Ying, et al* [17], a difusividade de iões cloreto foi estudada em betão com agregados reciclados, obtendo-se resultados semelhantes ao reportado anteriormente em *Ghafari, et al.*[14]. Verificou-se uma redução máxima nesta propriedade (cerca de 33%) com a adição de até 2% de NS. Estas melhorias, ao nível da durabilidade, com a adição de NS estão relacionadas com a melhoria ao nível da microestrutura dos materiais com a adição destas partículas, devido principalmente ao aumento da atividade pozolânica e ao preenchimento dos poros.

Outra propriedade relevante nos materiais à base de cimento é a condutividade térmica, visto estar diretamente ligada à conservação de energia em diversas aplicações destes materiais. A influência da adição de NS nesta propriedade foi estudada em *Jittabut, et al* [15], verificando-se uma diminuição significativa desta propriedade, tanto com o aumento da concentração de nanopartículas, como com a diminuição do seu tamanho.





# 3. Materiais e Métodos

## 3.1. Síntese das nanopartículas

### 3.1.1. Materiais

Os reagentes usados para sintetizar as nanopartículas foram o ácido clorídrico (HCl, 37%) e o metassilicato de sódio anidro ou silicato de sódio anidro (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>). Para a síntese e lavagem das nanopartículas foi também usada água ultrapura.

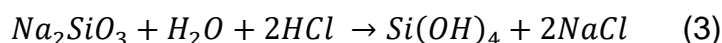
Estas substâncias foram manuseadas de acordo com as fichas de segurança (Anexo A).

### 3.1.2. Síntese das Nanopartículas de Sílica

Na síntese das nanopartículas de sílica, usou-se um método *sol-gel* semelhante ao usado em *Zawrah et. al* [53]. A escolha desta via de síntese teve como principais motivações os resultados reportados para além do facto desta ser relativamente simples, rápida e de custo reduzido.

Numa primeira fase o metassilicato de sódio foi dissolvido em água ultrapura, obtendo-se soluções com diferentes concentrações em massa (massa de SiO<sub>2</sub>/massa total). É importante realçar que a concentração mássica é referente à massa de sílica, e não à massa de metassilicato de sódio. O ácido clorídrico foi diluído com água ultrapura, obtendo-se uma solução com 2,5% em massa de ácido clorídrico. Os cálculos exemplificativos das duas fases encontram-se representados no Anexo B.

Após preparação dos reagentes, 7 mL de solução de silicato de sódio foram titulados com as soluções diluídas de ácido clorídrico, a temperatura controlada e com uma velocidade de agitação de 300 rotações por minuto (figura 7). As diversas condições de síntese estudadas encontram-se sintetizadas na tabela 4. Após a adição do ácido, a mistura inicialmente incolor, começou a formar um gel branco. A mistura continuou sob agitação, durante os tempos apresentados na tabela 4. Inicialmente, com a adição do ácido ocorreu a hidrólise do silicato de sódio, formando-se grupos Si(OH)<sub>4</sub>:



Posteriormente dá-se a condensação entre estes grupos, formando ligações Si-O-Si e libertando água (equação 4). As reações de condensação continuam, originando partículas primárias (figura 8). Posteriormente, ocorre a formação de ligações entre as partículas primárias por pontes de hidrogénio, começando a formar-se um gel.

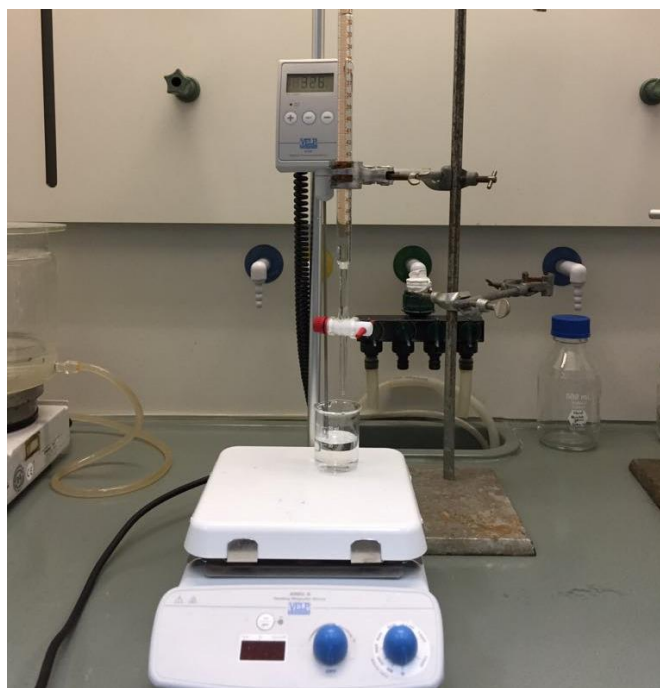
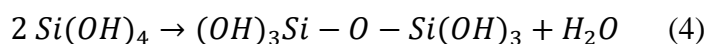


Figura 7 - Imagem ilustrativa da síntese das nanopartículas.

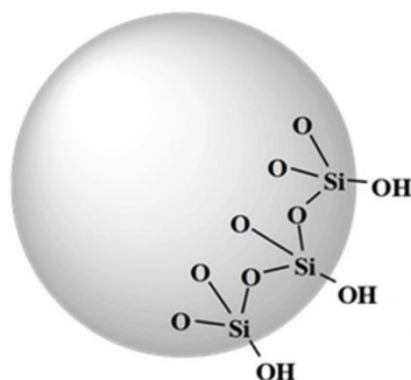


Figura 8 - Partículas primárias formadas. Adaptado da versão online de Wang et.al [54].

De seguida, as partículas foram centrifugadas a 7000 rotações por minuto, durante 10 minutos, e lavadas com água ultrapura quatro vezes. As partículas foram mantidas dispersas em água ultrapura e armazenadas no frigorífico em *falcons*. Para medir a concentração de partículas em cada *falcon*, foram submetidas a ultrassons durante 30 minutos, com o objetivo de maximizar a homogeneidade da dispersão. Posteriormente foram retirados 2 mL da dispersão, colocados em caixas de *Petri*, anteriormente pesadas, e secadas numa estufa a 100°C até evaporar completamente a água. A caixa de *Petri* foi novamente pesada, sendo que os cálculos para a obtenção da concentração de cada *falcon* encontram-se no Anexo B.

Tabela 4 - Ensaios realizados para sintetizar as NS. Os ensaios realizados foram selecionados para utilização nos provetes.

Ensaio	Concentração de silicato de sódio (%w/w)	Volume de ácido (mL)	Temperatura (°C)	Tempo de síntese
1	12	30	27	5 min
2	9	22.5	27	5 min
3	6	15	27	5 min
4	3	7.5	27	5 min
5	12	27.5	27	5 min
6	12	32.5	27	5 min
7	12	35	27	5 min
8	12	30	60	5 min
9	12	30	27	3 horas
10	12	30	27	24 horas

Após analisar os resultados obtidos das diferentes nanopartículas sintetizadas, foram selecionados quatro ensaios, repetindo-se os procedimentos até à obtenção da massa de nanopartículas necessária para a preparação dos provetes. Os ensaios selecionados para os provetes foram os ensaios 1, 3, 5 e 7, sendo os parâmetros estudados a concentração de precursor, bem como o volume de ácido usado na síntese. A justificação da escolha destes ensaios encontra-se no capítulo dos resultados e discussão. As nanopartículas produzidas foram mantidas na forma dispersa, para evitar a sua aglomeração, e armazenadas no frigorífico. Antes da sua utilização para a preparação dos provetes, foram sujeitas a ultrassons durante 30 minutos.

## 3.2. Preparação dos provetes de cimento

### 3.2.1. Materiais

Os materiais usados para a preparação das argamassas foram o cimento *Portland*, areia, água e as nanopartículas dos ensaios realçados sintetizadas anteriormente.

### 3.2.2. Preparação dos provetes

De maneira a estudar a influência das condições de síntese nas características dos provetes, e após analisar as nanopartículas sintetizadas, produziu-se as argamassas de acordo com as formulações apresentadas na tabela 5. Em todos os provetes com nanopartículas, foi usada uma percentagem mássica das mesmas correspondente a 1%

Tabela 5 - Formulações dos provetes.

Material	Referência	Provetes com nanopartículas
Cimento (g)	350	346.5
Água (mL)	175	175
Areia (g)	1797	1797
Nanopartículas (g)	0	3.5

Para a preparação das argamassas, a areia e o cimento foram previamente introduzidos numa betoneira, levando à sua mistura, sendo posteriormente adicionada a água, e por fim, lentamente, introduzidas as nanopartículas na forma dispersa, de maneira

a evitar a sua aglomeração. Foram então produzidas 5 tipos de argamassas, 1 sem nanopartículas e 4 com os diferentes tipos de nanopartículas sintetizadas. Estas foram introduzidas em moldes dando origem a 18 provetes, como estão esquematizados na figura 9. Na figura 10 encontram-se representados alguns dos provetes produzidos.

A: referência	D: ensaio 3	G: ensaio 3	J: ensaio 1	M: ensaio 7	P: ensaio 7
B: referência	E: ensaio 3	H: ensaio 1	K: ensaio 1	N: ensaio 7	Q: ensaio 5
C: ensaio 3	F: ensaio 5	I: ensaio 1	L: ensaio 7	O: ensaio 5	R: ensaio 5

Figura 9 - Esquematização dos diferentes provetes preparados.



Figura 10 - Diferentes provetes produzidos.

Após a preparação dos provetes, estes foram armazenados durante 28 dias, antes da realização dos diferentes testes a que foram sujeitos.

### 3.3. Caracterização das nanopartículas e dos provetes

Neste trabalho foram utilizadas várias técnicas, físicas, químicas, térmicas e mecânicas, para a caracterização tanto das nanopartículas que foram sintetizadas como dos provetes preparados. Numa primeira fase serão sumarizadas as técnicas que foram usadas para a caracterização das nanopartículas, seguindo-se as usadas para os provetes.

### 3.3.1. Espalhamento Dinâmico da Luz

O espalhamento dinâmico da luz (DLS) é técnica que mede a distribuição de tamanhos hidrodinâmicos de partículas numa dispersão, com uma gama de tamanhos entre 1 nanómetro e alguns micrómetros [55]. Nesta gama de tamanhos, as partículas numa dispersão estão permanentemente a colidir com moléculas de solvente, originando movimentos aleatórios, denominados movimentos *Brownianos*. Estes movimentos estão relacionados com os tamanhos das partículas, sendo que partículas mais pequenas caracterizam-se por movimentos mais rápidos, enquanto que maiores tamanhos traduzem-se em flutuações mais lentas [55].

Nesta técnica é incidido um laser sob a dispersão, existindo um detetor localizado num ângulo definido. Devido aos movimentos *Brownianos* das partículas a intensidade da luz recolhida pelo detetor varia ao longo do tempo [55][56]. Através de um processo de autocorrelação, onde é comparado a semelhança entre sinais recebidos pelo detetor em gamas de tempo de nano ou microssegundos, é estabelecido um coeficiente de correlação ao longo do tempo. Devido a diferenças de velocidades de flutuação de partículas de tamanhos diferentes, é possível inferir que para partículas mais pequenas a semelhança entre sinais decresce muito mais rapidamente que para partículas maiores [55]. Este processo de autocorrelação, permite determinar o coeficiente de difusão,  $D$ . Assim, e sabendo as propriedades do solvente onde as partículas se encontram dispersas, aplicando a equação de *Stokes-Einstein* (equação 5), é possível determinar o diâmetro hidrodinâmico das partículas [55].

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta * D} \quad (5)$$

Esta técnica, para distribuições monodispersas de partículas, permite obter eficazmente tamanhos médios da dispersão em causa. Contudo, para distribuições mais heterogéneas de partículas, devido ao facto da relação entre intensidade difundida,

volume e número das partículas não ser linear (figura 11), esta revela-se menos precisa, sendo necessário uma análise mais minuciosa [56].

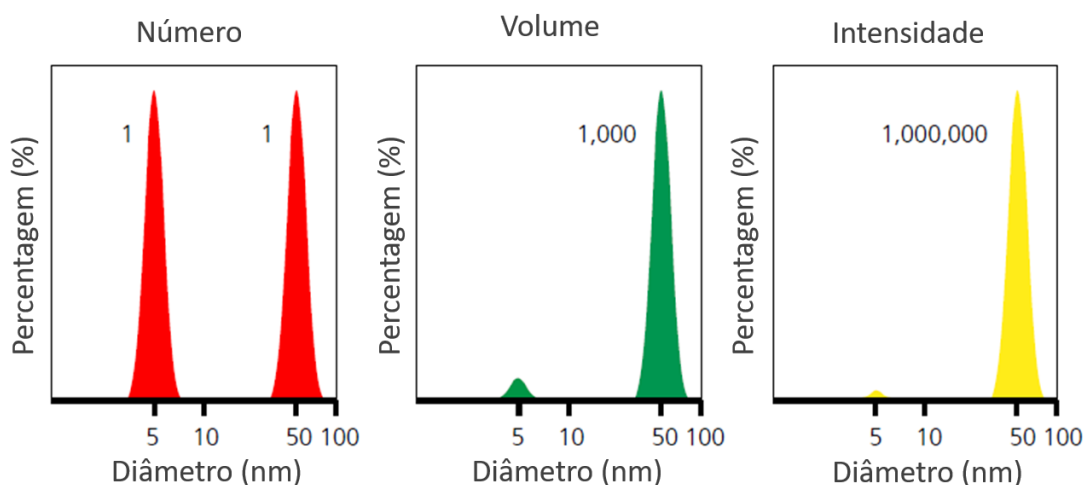


Figura 11 - Relação entre número, volume e intensidade da luz, para uma amostra com 1 partícula com 5 nanómetros e 1 partícula com 50 nanómetros. Adaptado de [57].

Para esta análise, as partículas sintetizadas foram sujeitas a ultrassons durante 30 minutos. Posteriormente, e tendo em conta a concentração de partículas em cada *falcon*, retirou-se a quantidade pretendida de solução com o intuito de obter uma amostra com uma concentração de 0,1 mg de nanopartículas por mL de solução. Os cálculos para este passo encontram-se representados no anexo B. Parte da amostra foi posteriormente introduzida numa cuvete *DTS1070* e inserida no equipamento. O equipamento usado nesta técnica foi o *Zetasizer Nano ZS* da *Malvern Instruments* (figura 12).

Para esta técnica o equipamento realizou 3 réplicas seguidas. Estes resultados encontram-se representados no anexo C. Na seção dos resultados e discussão, as 3 análises obtidas pelo equipamento originaram um resultado médio, sendo este o resultado apresentado e discutido.



Figura 12 - Equipamento usado para o DLS e Potencial Zeta.

### 3.3.2. Potencial Zeta

O potencial zeta é um parâmetro que permite avaliar a estabilidade de dispersões coloidais.

Numa dispersão, à superfície de partículas carregadas ocorre a formação de uma dupla camada elétrica. Na zona mais próxima da superfície das partículas, ocorre uma atração muito forte de íões de carga contrária às partículas (*Stern layer*) [58]. Após essa zona, é formada uma camada, denominada camada difusa, onde existem íões de ambas as cargas. A concentração de íões de carga contrária às partículas tende a diminuir, à medida que se afasta das partículas, até atingir um equilíbrio com o meio líquido [58].

Ao aplicar um campo elétrico na dispersão, as partículas eletricamente carregadas movem-se em direção ao eletrodo oposto. Nestas condições, na camada difusa, pode ser definido um limite imaginário, denominado plano de cisalhamento. Este corresponde à separação entre o meio que se move com a partícula carregada e o meio que não se move com a partícula. O potencial elétrico deste limite imaginário é denominado potencial zeta [58]. O valor deste parâmetro, é assim importante para avaliar a tendência para aglomeração das partículas em dispersões, analisando assim a sua estabilidade, tanto a curto como a longo prazo. Dispersões com valores absolutos iguais ou superiores a 30 mV são consideradas estáveis [58].

O potencial zeta das partículas foi determinado simultaneamente com a técnica DLS, pelo que a preparação das amostras foi anteriormente explicada. O equipamento também foi o usado no DLS, sendo o *Zetasizer Nano ZS* da *Malvern Instruments*.



### 3.3.3. Espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier*

A espectroscopia de infravermelho por transformada de *Fourier* (FTIR) é uma técnica que permite estudar a estrutura química de amostras.

Quando expostas à radiação infravermelha, os grupos funcionais de determinada amostra absorvem determinados comprimentos de onda específicos, sofrendo uma alteração no seu momento dipolar, causando uma mudança nos níveis vibracionais desses grupos. O facto da frequência de cada modo vibracional ser específico de cada grupo funcional, permite a identificação deste a partir do espectro infravermelho [59][60].

O espectro infravermelho resulta das transições entre os estados energéticos vibracionais da amostra, relacionando a frequência da radiação e a transmissão [59].

Com esta técnica pretendeu-se identificar os principais grupos presentes nas nanopartículas sintetizadas, bem como a eficácia do processo de lavagem das nanopartículas. Devido à semelhança de procedimentos e de reagentes, apenas uma amostra foi selecionada para esta análise. A amostra selecionada foi a amostra 1. A análise foi realizada num espectrofotómetro *Jasco FT/IR 4200* (figura 13), na região do infravermelho médio, região entre os 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e um número de acumulações de 256.

Para a análise das nanopartículas usou-se uma matriz de KBr. A mistura das nanopartículas e do KBr foi moída e introduzida numa estufa a 60°C durante 24 horas, de maneira a remover a água. Posteriormente, esta mistura foi prensada na forma de uma pastilha transparente. Outra pastilha de KBr foi também produzida para a obtenção de um espectro *background*.

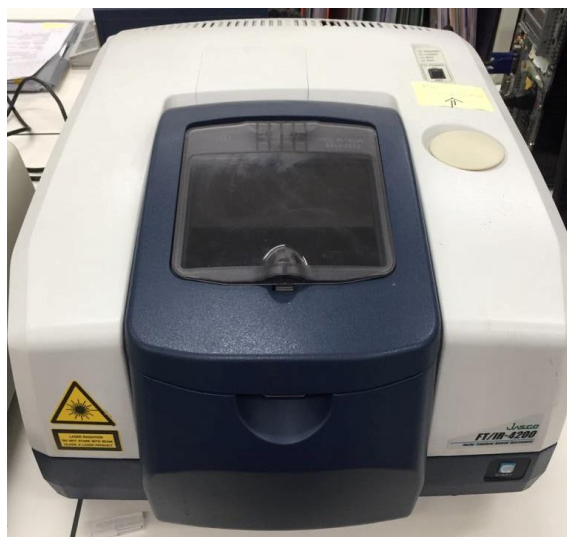


Figura 13 - Equipamento usado para o FTIR.

### **3.3.4. Microscopia Eletrônica de Varrimento**

A microscopia eletrônica de varrimento (SEM) é uma técnica que permite obter informações da morfologia e composição da superfície de determinada amostra [55].

Nesta técnica, é incidido um feixe de elétrons sobre a amostra, examinando toda a sua superfície. Ao incidir sobre a amostra, o feixe de elétrons provoca a ocorrência de 3 fenômenos: libertação de elétrons secundários, de elétrons retrodifundidos e de raios X característicos [55][61]. A detecção destes sinais é conseguida através de diferentes detetores, dando diferentes informações acerca da amostra examinada. A análise à libertação de elétrons secundários permite obter informações da morfologia da superfície da amostra. Os elétrons retrodifundidos estão relacionados com o número atômico, dando informações acerca da composição da superfície da amostra. Finalmente, a análise aos raios X libertados pela amostra permite detetar componentes presentes na amostra [55].

Nesta técnica, é essencial que a superfície da amostra seja condutora elétrica, para a obtenção de boas imagens da amostra[55]. No caso da amostra a analisar não ser condutora elétrica, como é o caso da sílica, é necessário revestir a superfície da mesma com uma fina camada de um material condutor, sendo normalmente usado o ouro.

Para a preparação das amostras para analisar no SEM, foram retirados 5 mL da dispersão das partículas sintetizadas, sendo diluídos com água ultrapura, com o intuito de minimizar a aglomeração das partículas durante a secagem. As partículas foram posteriormente secas numa estufa a 100°C, durante 90 minutos, para remover a água da

amostra. Devido ao facto das partículas não serem eletricamente condutoras, foi necessário proceder ao revestimento da sua superfície com ouro.

O equipamento usado para esta técnica foi o *Compact/VP Compact FESEM* da *Zeiss Merlin*.

### **3.3.5. Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica (TGA) é uma análise térmica que permite analisar a variação da massa de determinada amostra em função da temperatura e do tempo, numa atmosfera definida. Esta é uma técnica de análise destrutiva, analisando os ganhos e perdas da massa da amostra à medida que se varia a temperatura [62].

Neste trabalho, pretendeu-se com esta técnica avaliar a estabilidade térmica tanto das nanopartículas sintetizadas, como das formulações de cimento com e sem a adição de nanopartículas. Tal como para a análise FTIR, e devido à semelhança de procedimentos e reagentes, apenas nanopartículas do ensaio 1 foram estudadas. Antes de realizar a análise a amostra de nanopartícula foi previamente seca numa estufa a 100°C. A amostra selecionada para a análise termogravimétrica foi sintetizada pelo ensaio 1. Já as amostras das formulações de cimento foram transformadas em pó. O equipamento usado foi *TA Instruments SDTQ 600* sendo as amostras aquecidas até aos 900°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

### **3.3.6. Condutividade Térmica**

Como referido anteriormente (seção 2.2.4.), a condutividade térmica dos vários materiais à base de cimento, é um parâmetro importante, na medida em que está diretamente relacionada com a conservação de energia dos edifícios.

Neste trabalho, para a determinação da condutividade térmica dos provetes de cimento, foi utilizado um método transiente, com uma potência de aquecimento de 280 mW durante 40 segundos, sendo este teste repetido 4 vezes para cada conjunto de provetes. Os provetes foram previamente armazenados no local do teste de maneira a assegurar a homogeneidade da temperatura em todo o material. Esta técnica permitiu também determinar a difusividade térmica bem como o calor específico dos provetes. O equipamento usado para esta determinação foi o *Hot Disk Thermal Constants Analyser*, modelo *TPS 2500*.

### 3.3.7. Massa volúmica dos provetes

Posteriormente ao desbaste e uniformização dos provetes, necessários para o teste mecânico efetuado, foram medidas as dimensões de cada provete. Posteriormente foi medida a massa de cada provete, sendo a massa volúmica calculada segundo pela equação 6:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (6)$$

Tendo em conta que foram realizados vários provetes com a mesma argamassa, foi determinada a massa volúmica média para cada conjunto de provetes.

### 3.3.8. Teste Mecânico

Para avaliar algumas propriedades mecânicas dos provetes produzidos, estes foram sujeitos a um teste de compressão uniaxial. O equipamento usado neste teste foi o *UTM Series Inspekt Mini 3 kN*, com uma velocidade de  $1 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$  e uma célula de carga de 3 kN. Devido à baixa carga da célula para este tipo de material, os provetes foram desbastados até possuírem dimensões aproximadas de 20 x 20 x 12 cm (comprimento x largura x altura).

Deste teste, resultou um diagrama de tensão-extensão para cada provete. A análise desse diagrama permitiu estimar a resistência máxima à compressão e o módulo de *Young* de cada provete. Para a estimativa do módulo de *Young*, selecionou-se um intervalo aproximadamente linear, coincidente com todos os provetes, de maneira a facilitar a comparação entre estes. Importa referir que, por razões explicadas no capítulo dos resultados, para um provete em específico o intervalo escolhido para a estimativa do módulo de *Young* foi diferente.

# **4. Resultados e Discussão**

## **4.1. Espalhamento Dinâmico da Luz**

Os resultados relativos ao DLS, serão analisados tendo em conta as diferenças previamente introduzidas no procedimento da síntese das nanopartículas, dividindo-se assim em 4 subseções: efeito da temperatura, efeito do tempo de síntese, efeito do volume de ácido e efeito da concentração de precursor.

### **4.1.1. Efeito da temperatura**

Na figura 14 e na tabela 6, encontram-se representados os resultados da análise DLS às partículas sintetizadas nos ensaios 1 e 8, sendo que no primeiro estas foram sintetizadas a uma temperatura de 27°C e no segundo a uma temperatura de 60°C.

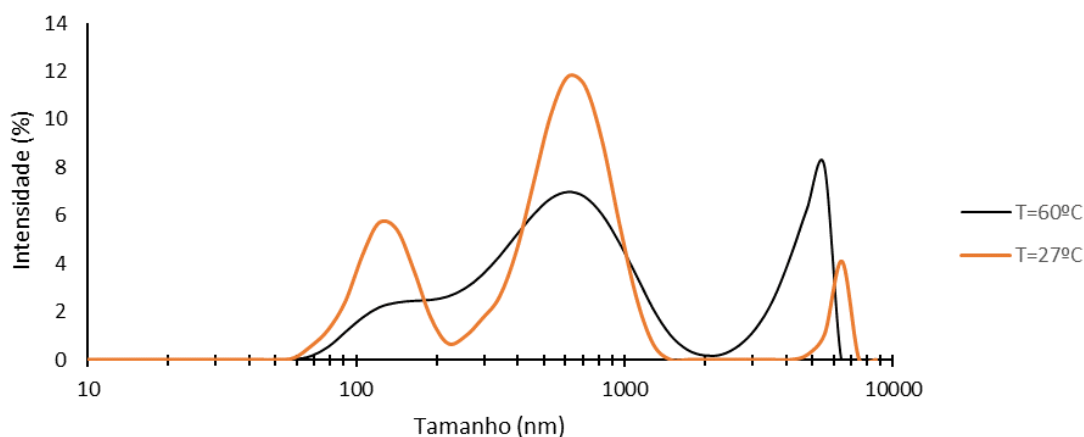


Figura 14 - Efeito da temperatura de síntese na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 6 - Resultados obtidos para os ensaios 1 e 8.

Ensaio	Pico 1 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 2 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 3 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	PDI	Tamanho Médio (nm)
<b>1</b>	112.5	28.99	25.8	552.7	182.2	68.8	5351	389.6	5.4	0.628	610.5
<b>8</b>	---	---	---	550.2	341.6	76.6	4620	894.7	23.4	0.757	600.4

Pela figura 14 é possível identificar claramente 3 picos distintos, com tamanhos médios aproximados de 100, 500 e 5000 nanômetros, para uma temperatura de síntese de 27°C. O pico na zona dos 5000 nanômetros, corresponde aos aglomerados e, devido ao facto de se encontrar numa zona muito próxima do limite de deteção máximo do equipamento, os tamanhos nesta gama podem ser subestimados.

Relativamente ao ensaio correspondente a uma temperatura de síntese de 60°C, é possível identificar também 3 picos, ainda que menos diferenciados, com uma tendência para os picos com tamanhos inferiores (100 e 600 nanômetros) se unirem, formando uma distribuição de tamanhos bimodal.

Analisando a figura 14, é possível verificar que uma temperatura de síntese mais baixa, a 27°C, aparenta traduzir-se na formação de maior quantidade de partículas com tamanhos menores, bem como para uma distribuição de tamanhos mais estreita. Também se verifica, que para esta temperatura de síntese, a aglomeração das partículas tende a reduzir-se. Tendo isso em conta, para além de se pretender um método de síntese mais económico, os ensaios seguintes foram realizados à temperatura de 27°C.

Também em Zulfiqar, et al. [29], foi estudado o efeito da temperatura de síntese de NS, usando silicato de sódio e um ácido (ácido fosfórico). Tal como identificado neste trabalho, a tendência para distribuições de tamanhos trimodais passarem a bimodais, com

o aumento da temperatura de síntese, também foi reportada neste estudo. A razão desta tendência deve-se ao facto que o aumento da temperatura favorece a velocidade da hidrólise e à diminuição da agregação das partículas [29].

#### 4.1.2. Efeito do tempo de reação

Na figura 15 e na tabela 7 está representado a distribuição de tamanho das partículas, obtidas através do DLS, dos ensaios 1, 9 e 10. Nestes ensaios pretendia-se estudar o efeito do tempo da síntese na distribuição de tamanhos das partículas. Os tempos de síntese estudados foram de 5 minutos, 3 horas e 24 horas, correspondentes aos ensaios 1, 9 e 10, respetivamente.

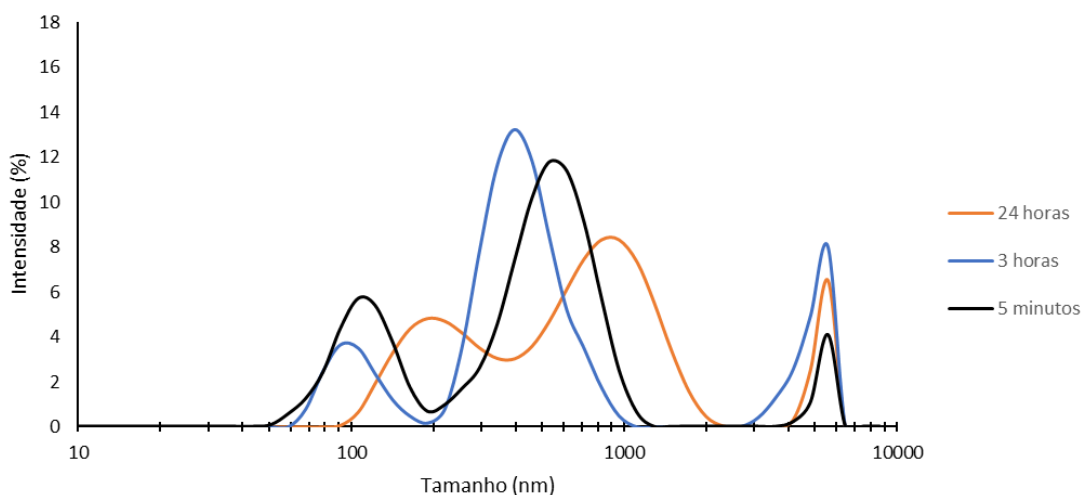


Figura 15 - Efeito do tempo de síntese na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 7 - Resultados obtidos para os ensaios 1, 9 e 10.

Ensaio	Pico 1 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 2 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 3 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	PDI	Tamanho Médio (nm)
<b>1</b>	112.5	28.99	25.8	552.7	182.2	68.8	5351	389.6	5.4	0.628	610.5
<b>9</b>	104.1	24.37	14.6	440.5	140.8	68.2	4921	710	17.2	0.868	767.1
<b>10</b>	231.8	81.97	32.6	889.8	340.3	58.3	5306	399	9.1	0.741	683.9

Em todos os tempos de síntese verifica-se a existência de 3 picos, na região entre os 90 e os 200 nanómetros, entre os 300 e os 1100 nanómetros e outro correspondente aos aglomerados no limite do alcance do aparelho. No ensaio correspondente ao tempo de síntese de 24 horas, parece existir uma tendência para um deslocamento dos picos para tamanhos superiores. Quando comparados os tempos de síntese de 3 horas e de 5 minutos,

verifica-se que o pico relativamente aos tamanhos mais pequenos, encontra-se em gamas de tamanhos muito semelhantes, embora a intensidade da luz recolhida pelo aparelho, indicie a existência de um maior número de partículas nessa região para tempos de síntese de 5 minutos. Relativamente ao pico intermédio de tamanhos, verifica-se que tempos de síntese de 3 horas aparentam traduzir-se tanto numa maior quantidade de partículas nessa gama de tamanhos, bem como num menor tamanho das partículas. Por fim, relativamente ao pico correspondente aos aglomerados, tempos de síntese de 5 minutos parecem traduzir-se num menor número de partículas nessa região.

Devido à formação de um maior número de partículas para tamanhos inferiores, bem como um menor número de aglomerados, para além de questões de praticidade (resultantes de menores tempos de síntese), optou-se por realizar os ensaios seguintes com tempos de síntese de 5 minutos.

#### 4.1.3. Efeito do Volume de Ácido

Um dos parâmetros que também influencia o método *sol-gel* é o pH da solução. Devido à dificuldade de usar sensores de pH (pelo facto destes se danificarem em meios com sílica), estabeleceu-se intervalos de 2,5 mL de ácido clorídrico, acima e abaixo da referência usada nos outros ensaios, testando-se os seguintes volumes de ácido: 27.5, 30, 32.5 e 35 mL, correspondendo aos ensaios 5,1,6 e 7, respetivamente.

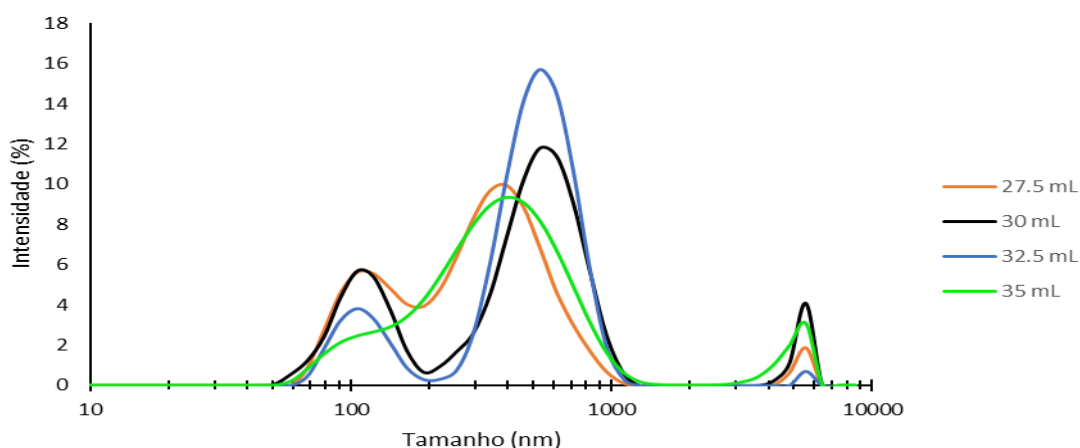


Figura 16 - Efeito do volume de ácido na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.



Tabela 8 - Resultados obtidos para os ensaios 1,5,6 e 7.

Ensaio	Pico 1 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 2 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 3 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	PDI	Tamanho Médio (nm)
1	112.5	28.99	25.8	552.7	182.2	68.8	5351	389.6	5.4	0.628	610.5
5	126.2	35.42	31.1	406.8	162.8	66.5	5369	330.8	2.4	0.485	325.3
6	111.6	26.17	15.9	546.1	160.4	83.4	5560	0	0.7	0.641	692.8
7	---	---	---	386.2	216.9	93.5	49530	684.3	6.5	0.441	336.8

Através da análise da figura 16 e da tabela 8, é possível constatar que, para os ensaios com menores volumes de ácido usados, 27,5 e 30 mL, a presença de partículas com menores tamanhos é superior. No ensaio correspondente a um volume de ácido usado de 32,5 mL, é possível identificar um aumento significativo no pico com tamanhos intermédios.

Os ensaios onde foi usado menor e maior volumes de ácido (ensaios 5 e 7), aparentam produzir partículas mais monodispersas, podendo isto ser verificado no menor valor da polidispersividade destes dois ensaios.

Como referido na seção 2.1.1., o pH do meio é um parâmetro importante nas características finais dos produtos obtidos pelo método *sol-gel*. Para valores de pH ácidos, a hidrólise é favorecida relativamente à condensação, verificando-se o inverso para valores de pH básicos [63]. Assim, favorecendo a hidrólise, são formados mais núcleos, originando mais partículas e mais pequenas, sendo que favorecendo a condensação, os núcleos formados têm tendência para crescer mais rapidamente. A pequena diferença dos resultados obtidos para os diferentes ensaios, indiciam que o pH do meio de síntese dos ensaios estudados é semelhante.

#### 4.1.4. Efeito da concentração de precursor

Por fim, o último parâmetro de síntese estudado foi a concentração de precursor, sendo testadas concentrações de 3, 6, 9 e 12% em massa, correspondendo aos ensaios 4,3,2 e 1, respetivamente. Os resultados obtidos encontram-se representados na figura 17 e na tabela 9.

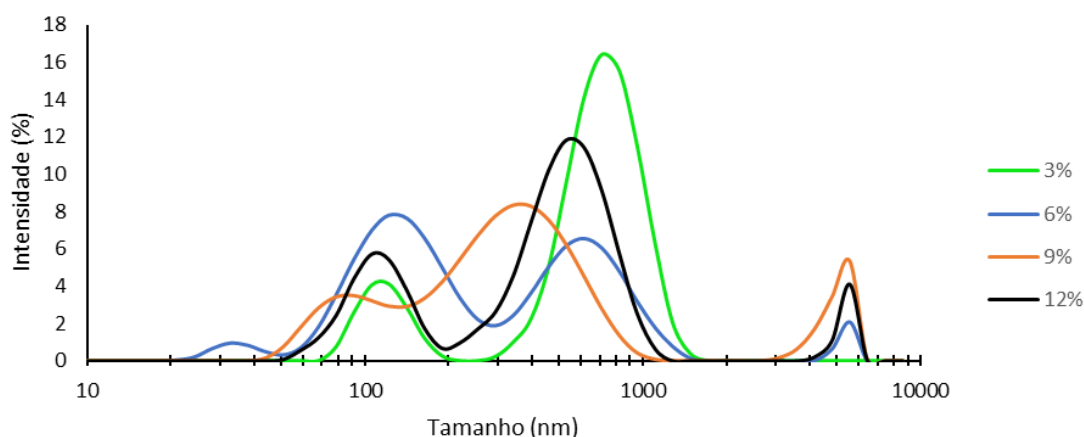


Figura 17 - Efeito da concentração de precursor na distribuição de tamanhos das nanopartículas sintetizadas.

Tabela 9 - Resultados obtidos para os ensaios 1,2,3 e 4.

Ensaio	Pico 1 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 2 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	Pico 3 (nm)	St Dv (nm)	Área (%)	PDI	Tamanho Médio (nm)
1	112.5	28.99	25.8	552.7	182.2	68.8	5351	389.6	5.4	0.628	610.5
2	95.04	27.4	20.9	374.9	168.2	68.1	4969	658.9	11	0.558	309.2
3	35.58	7.511	3.6	143.1	55.94	52.1	635	230.1	41.6	0.519	291.4
4	118.6	24.02	15.7	746.8	212.7	84.3	---	---	---	0.625	805.6

Ao analisar a figura 17 e a tabela 9, é visível a presença de um pequeno pico para uma concentração de precursor de 6%, que não se verificou em nenhuma outra concentração estudada, na zona dos 35 nanómetros. Apesar desse pico corresponder a apenas 3,6% da intensidade captada, devido à relação entre intensidade e tamanho das partículas referida anteriormente, o número de partículas nessa gama de tamanhos é predominante. Ainda nesta concentração de precursor, verifica-se uma maior intensidade de luz refletiva pelas partículas com picos mais pequenos, nomeadamente na zona dos 35 e dos 140 nanómetros, quando comparada com a intensidade refletiva pelas partículas de tamanhos intermédios, na zona dos 600 nanómetros.

Para uma concentração de precursor inferior, de 3%, verificou-se uma diminuição da intensidade refletiva pelas partículas com tamanhos inferiores, na zona dos 118,6 nanómetros, e um aumento significativo no número de partículas com tamanhos intermédios (750 nanómetros). Por outro lado, apenas nesta concentração de precursor, não foi identificado aglomerados, na zona dos 5000 nanómetros.

Para concentrações de precursor de 9 e 12% verificou-se um aumento na intensidade refletida pelas partícula de tamanho intermédios, quando comparada com a

refletiva para uma concentração de 6%. Ainda para uma concentração de 9%, o pico com tamanhos intermédios é significativamente inferior aos verificados nos outros ensaios, aproximadamente na zona dos 375 nanómetros.

## 4.2. Potencial Zeta

Os resultados relativos ao potencial zeta das amostras efetuadas encontram-se representados na tabela 10. Estes resultam da média das 3 réplicas efetuadas pelo equipamento para cada amostra (tal como feito anteriormente no DLS). As 3 réplicas de cada ensaio encontram-se representadas no Anexo C.

Tabela 10 - Resultados do Potencial Zeta das diferentes amostras.

<b>Amostra</b>	<b>Potencial Zeta (mV)</b>	<b>Desvio Padrão (mV)</b>
<b>1</b>	-53.0	6.74
<b>2</b>	-34.3	6.64
<b>3</b>	-61.1	8.74
<b>4</b>	-37.0	6.28
<b>5</b>	-45.3	9.33
<b>6</b>	-31.5	5.67
<b>7</b>	-31.1	7.00
<b>8</b>	-38.3	5.19
<b>9</b>	-47.9	6.32
<b>10</b>	-44.2	5.74

O valor negativo associado ao potencial zeta de todas as amostras indicia a presença de grupos silanol à superfície das partículas. Como referido anteriormente na seção 3.3.2., todas as dispersões podem ser consideradas estáveis, uma vez que o valor absoluto do potencial zeta de todas elas ser superior a 30 mV. Os ensaios 1 e 3, destacam-se com valores de potencial zeta inferiores a -50 mV, sugerindo uma maior estabilidade destas dispersões.

Tendo em conta os resultados obtidos pelo DLS e determinação do Potencial Zeta, e uma vez que não se verificaram melhorias significativas com o aumento da temperatura e do tempo de síntese no tamanho e estabilidade das nanopartículas, foi selecionado o ensaio 1 para posteriores análises e aplicação nos provetes.

Para a análise microscópica de varrimento, foram também selecionados os ensaios onde foi usado um maior e um menor volume de ácido. Esta escolha teve como motivação verificar a influência do pH na geometria e estrutura das nanopartículas sintetizadas. Tanto estes ensaios (5 e 7), como o ensaio 3 (onde foi verificada nanopartículas com tamanhos inferiores) foram selecionados para aplicação nos provetes.

Assim, em suma, as partículas sintetizadas através dos ensaios 1, 3, 5 e 7 foram escolhidas para análise microscópica e para aplicação nos provetes.

### 4.3. Espectroscopia de Infravermelho por transformada de *Fourier*

Na figura 18 é possível observar os resultados do FTIR, relativos às nanopartículas sintetizadas pelo ensaio 1. Na tabela 11 são associadas as frequências observadas no espectro aos modos vibracionais das nanopartículas. Com esta técnica, pretendeu-se identificar os grupos funcionais presentes na amostra, bem como a eficiência do processo de lavagem.

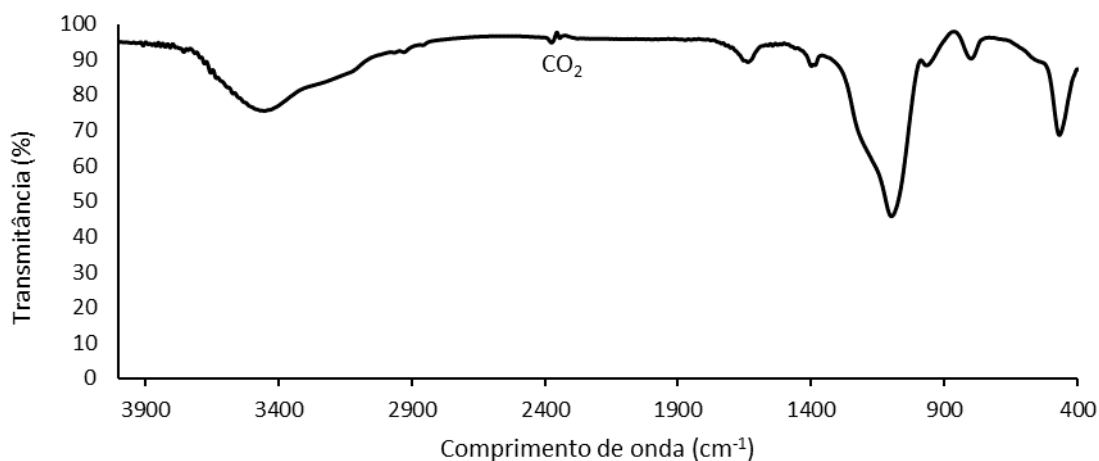


Figura 18 - Espectro infravermelho das nanopartículas analisadas da amostra no estado sólido, à temperatura ambiente (cerca de 23°C).

Tabela 11 - Atribuição dos espectros vibracionais das nanopartículas.

Descrição <sup>a</sup>	Frequências Observadas (cm <sup>-1</sup> )	Bandas Observadas em [64]
<b>v O-H</b>	3400	3450 – 3475
<b>δ (H-O-H)</b>	1640	1634 – 1653
<b>v (Si-O-Si)<sub>as</sub></b>	1100-1200	1073 – 1200
<b>δ (Si-O)</b>	960	910 – 965
<b>v (Si-O)<sub>s</sub></b>	800	793 – 800
<b>δ (Si-O-Si)</b>	470	455 - 469

<sup>a</sup> v, distensão; δ, deformação angular no plano; s, simétrica; as, assimétrica

No espectro obtido e na tabela 11, é possível identificar quatro bandas que permitem identificar a presença de sílica nas nanopartículas: a banda com comprimentos de onda compreendidos entre aproximadamente 1100 e 1200 cm<sup>-1</sup>, que corresponde à vibração assimétrica de Si-O-Si; a 470, correspondente ao modo de deformação angular no plano Si-O-Si; em 960 cm<sup>-1</sup> a banda é característica de vibrações de distensão no plano Si-O; e em 800 cm<sup>-1</sup>, relativa à vibração simétrica de Si-O. A banda larga na zona dos 3400 cm<sup>-1</sup> é resultante da vibração de distensão dos grupos OH presentes na superfície das partículas e de água adsorvida. A presença de água adsorvida pode ser confirmada pela banda existente na zona dos 1640 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao modo de deformação angular no plano da água.

A ausência de bandas relacionadas com Na e Cl, permite concluir que o processo de lavagem das nanopartículas foi eficiente, nomeadamente na remoção de íões de sódio e cloreto.

### 4.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento

As nanopartículas analisadas pelos SEM, foram sintetizadas através dos ensaios 1, 3, 5 e 7, pretendendo não só confirmar os tamanhos obtidos no DLS, mas também estudar a morfologia das nanopartículas, nomeadamente possíveis diferenças na geometria e aglomeração das partículas com as diferentes condições de síntese. As alterações nas condições de síntese analisadas nesta etapa prendem-se com o volume de ácido usado na síntese, bem como com a concentração de precursor. Algumas imagens obtidas através desta técnica encontram-se representadas abaixo (figuras 19, 20 e 21).

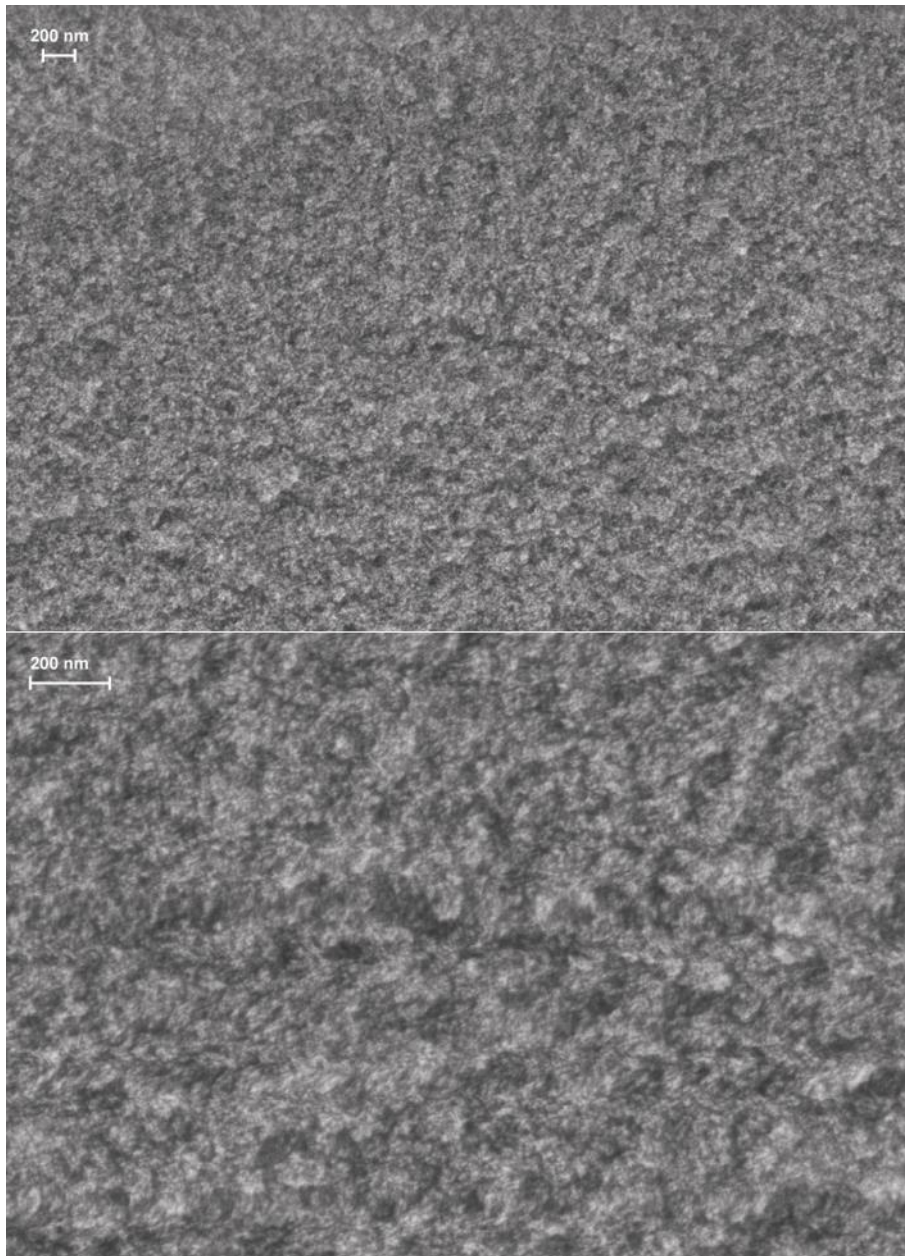


Figura 19 - Ensaio 1, 20kX e 50kX, em cima e em baixo, respetivamente.

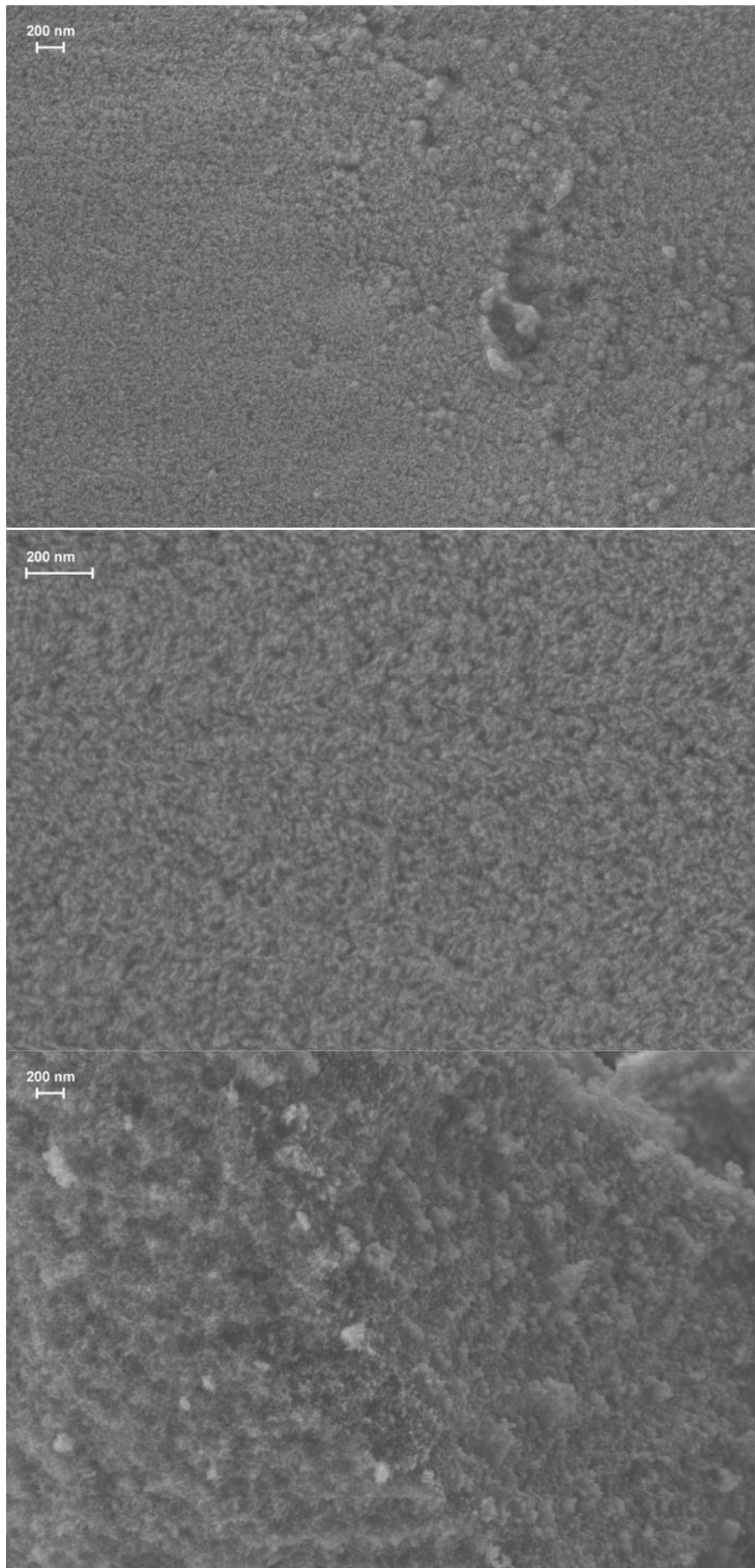


Figura 20 - Ensaio 3, ampliação 20 Kx, em cima; Ensaio 3, ampliação 50 Kx, no meio; Ensaio 5, ampliação 20 kX, em baixo.

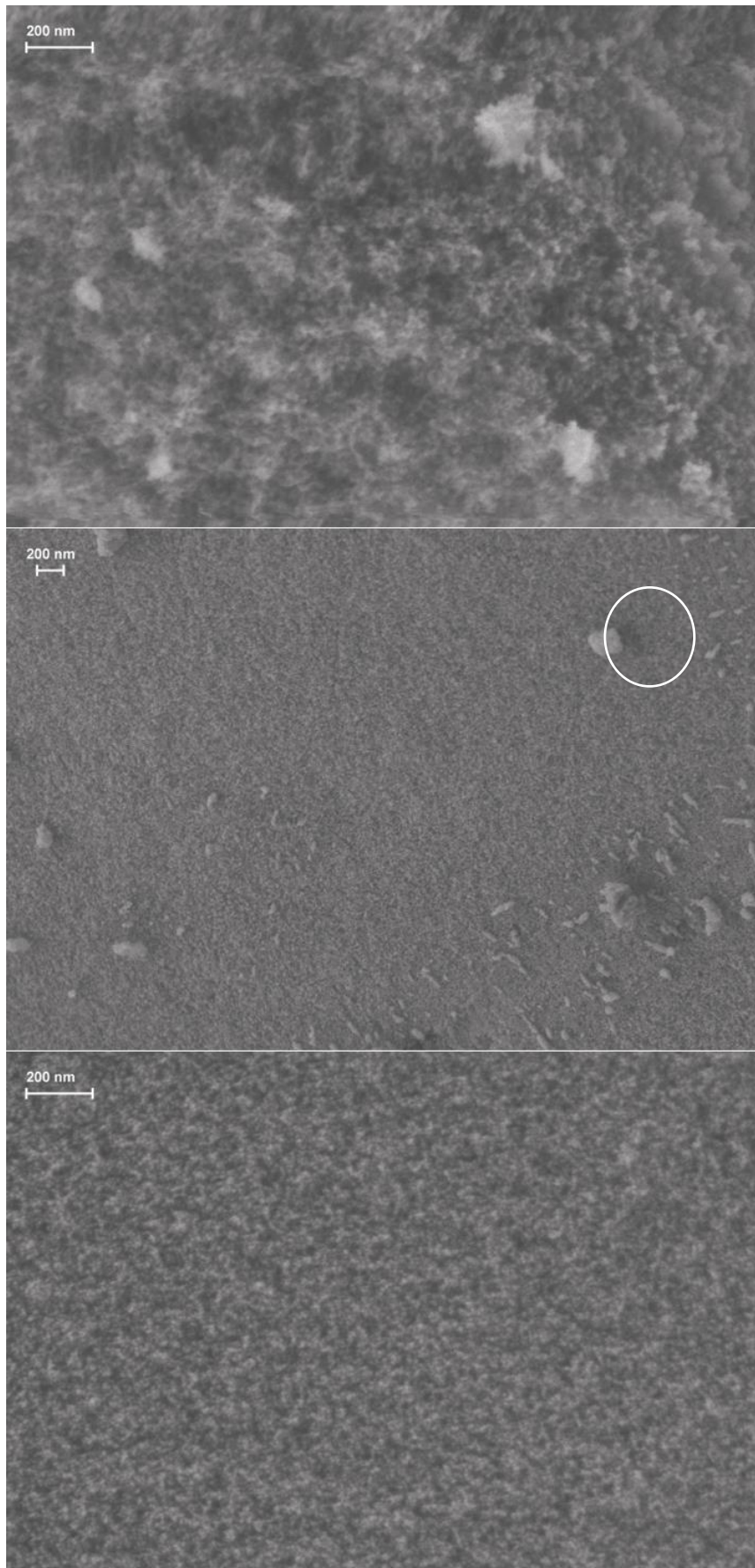


Figura 21 - Ensaio 5, ampliação 50 Kx, em cima; Ensaio 7, ampliação 20 Kx, no meio; Ensaio 7, ampliação 50 kX, em baixo.



Através das imagens obtidas pelo SEM, é possível verificar uma enorme aglomeração das partículas. Tendo em conta os resultados obtidos relativamente ao potencial zeta, que caracterizam as partículas como sendo estáveis, esta aglomeração deve-se provavelmente ao processo de secagem (anterior à análise microscópica). Esta aglomeração, permite justificar a aplicação das partículas no estado disperso para a produção das argamassas.

Em relação à influência do volume de ácido usado na síntese, o ensaio onde este foi inferior (ensaio 5) aparenta produzir partículas mais heterogéneas, em relação à forma e tamanho, quando comparadas com os ensaios 1 e 7 (onde o volume de ácido usado foi superior).

Ainda pelas imagens obtidas, é possível confirmar o tamanho nanométrico das partículas, apesar de aglomeração destas. A presença de aglomerados de maiores dimensões também é visível em algumas imagens.

#### 4.4. Análise Termogravimétrica

Os resultados da análise termogravimétrica, tanto das nanopartículas sintetizadas como dos provetes selecionados, encontram-se representados na figura 22 e 23, respetivamente.

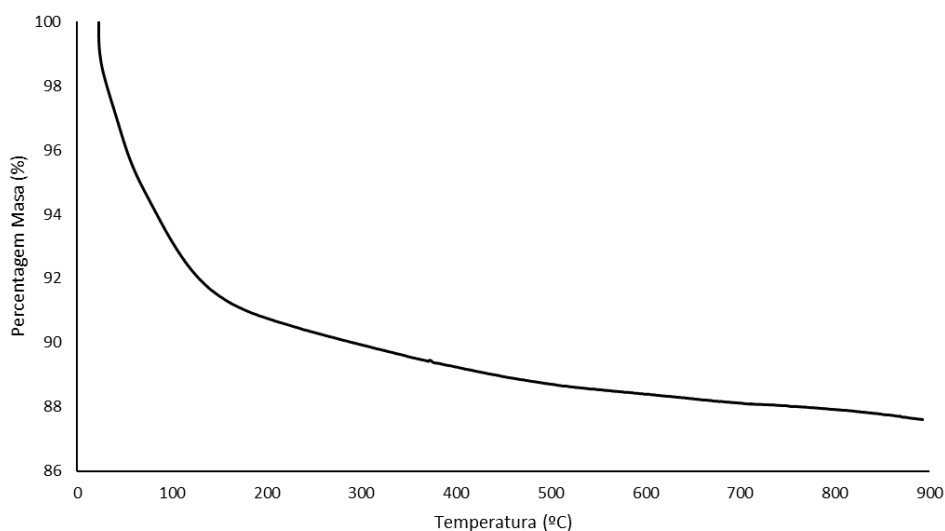


Figura 22 - Resultados da análise termogravimétrica às nanopartículas sintetizadas relativas à amostra 1.

Os resultados da análise termogravimétrica às nanopartículas sintetizadas apresentam uma perda de massa de cerca de 12%. Grande parte dessas perdas (cerca de

6%), deve-se à libertação de água da estrutura de sílica [25], até aproximadamente aos 100°C ( $T_{\text{onset}}=31.48^{\circ}\text{C}$ ). Após essa temperatura, a perda de massa das nanopartículas apresenta uma tendência mais constante e gradual até aos 900°C.

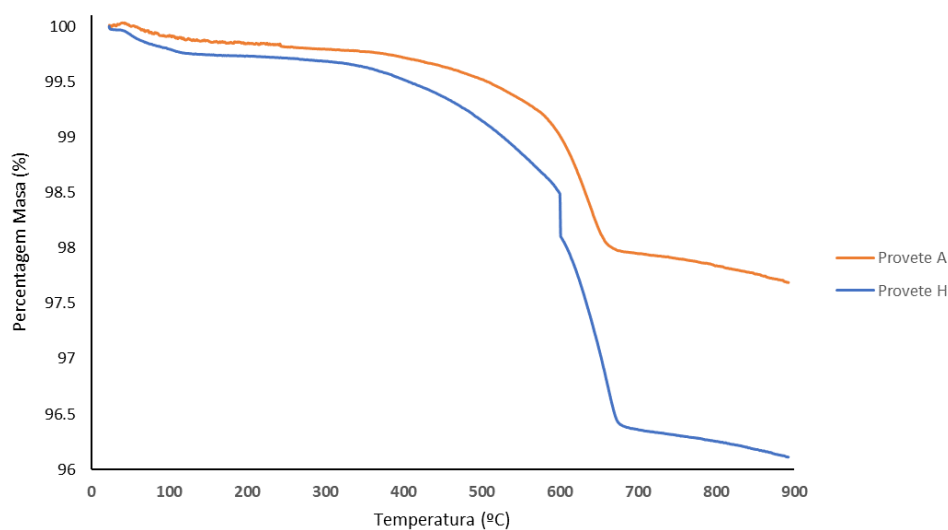


Figura 23 – Resultados da análise termogravimétrica dos provetes A e H.

Relativamente à perda de massa dos provetes, é possível dividir a análise termogravimétrica de cada provete em 4 principais intervalos. Coincidente com ambos os provetes, até aos 100 °C verifica-se uma perda de massa de cerca de 0.08 e 0.24%, com temperaturas onset de 51.8 e 74.7 °C, para os provetes A e H, respetivamente. Esta perda relaciona-se principalmente com a perda de água livre e a decomposição da etringita [65].

O segundo intervalo, entre 100 e aproximadamente 400 °C, as perdas de massa associadas aos provetes é praticamente desprezável (cerca de 0.20 e 0.27% para os provetes A e H, respetivamente).

A partir dos 400 até aproximadamente 570°C, a perda de massa está associada à decomposição do hidróxido de cálcio (CH), sendo esta quantificada em 0.45 e 0.86% (com  $T_{\text{onset}}$  de 480 e 503°C), para os provetes A e H, respetivamente.

A partir dos 570 até perto dos 700°C, ocorre uma grande perda de massa (1.3 e 2.2%), com  $T_{\text{onset}}$  de 644.1 e 606.7°C, para os provetes A e H, respetivamente, devendo esta estar relacionada com a decomposição da fase CSH (maioritariamente a perda de água quimicamente ligada) [65].

A partir dos 700°C há uma desaceleração na perda de massa.

Tal como verificado no estudo realizado por Nazari e Riahi [66], a adição de nanopartículas traduziu-se num aumento da perda de massa dos provetes. Tal como

explicado no subcapítulo 2.2.4, a adição de nanopartículas promove as reações de hidratação do cimento, ora atuando como núcleos devido à sua elevada reatividade, ora atuando como pozolanas. Este favorecimento leva ao aumento da formação de produtos hidratados, nomeadamente do CSH, refletindo-se numa maior perda de massa dos provetes para temperaturas mais elevadas [66].

## 4.5. Condutividade Térmica

Na tabela 12, encontra-se sumarizados os resultados obtidos na determinação da condutividade térmica dos provetes. Nesta encontra-se representada a temperatura média de cada conjunto de provetes nos quatro ensaios, bem como a condutividade térmica média e o desvio padrão dos mesmos.

Tabela 12 - Condutividade térmica de cada conjunto de provetes.

Conjunto de Provetes	Temperatura média (°C)	Condutividade Térmica Média (W/mK)	Desvio Padrão (W/mK)
I – A,B	21.3	1.653	0.008
II – C,G	21.2	1.680	0.003
III – I,H	21.3	1.466	0.004
IV – L,P	21.3	1.539	0.003
V – Q,R	21.0	1.537	0.001

Ao analisar a tabela 12, é possível verificar uma tendência para a diminuição da condutividade térmica nos provetes com a adição de nanopartículas. Esta tendência verifica-se pela redução de 11.3, 6.9 e 7.0% na condutividade térmica média do conjunto de provetes III, IV e V, respetivamente, quando comparados com o conjunto de referência I. Por outro lado, o conjunto de provetes II, apresenta um pequeno aumento, cerca de 1.6%, nesta propriedade relativamente ao conjunto de referência. Esta tendência para a diminuição da condutividade térmica com a adição de nanopartículas é concordante com o reportado na literatura [15][42]. No primeiro estudo, a diminuição da condutividade térmica dos provetes é justificada pelo aumento do volume de vazios na microestrutura dos provetes, com a adição das nanopartículas de sílica. Como vai ser verificado no subcapítulo seguinte (onde vai ser discutida a massa volúmica dos provetes), esta justificação não se enquadra, uma vez que o volume de vazios na microestrutura dos

provetes diminuiu. Já em *Kumar*, et al. [42], a causa da diminuição da condutividade térmica dos provetes é atribuída à diminuição da quantidade de água livre nos provetes com nanopartículas. Na análise termogravimétrica realizada ao provete H, a perda de massa atribuída à evaporação da água livre é superior à verificada no provete de referência, pelo que esta justificação também não foi validada neste trabalho.

## 4.6. Massa volúmica

A massa volúmica média de cada conjunto de provetes está representada na tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos para a massa volúmica de cada conjunto de provetes.

Conjunto de Provetes	Massa volúmica média (kg.m <sup>-3</sup> )	Desvio Padrão (kg.m <sup>-3</sup> )
I – A e B	1880.8	2.9
II – C e G	1921.5	13.8
III – I e J	1899.7	16.7
IV – M e N	1914.2	5.4
V – F e Q	1915.7	6.1

Os resultados apresentados na tabela 13, revelam uma tendência para um ligeiro aumento da massa volúmica dos provetes com a adição de nanopartículas de sílica. Estes resultados são concordantes com a bibliografia estudada [16] e permitem depreender que a adição de nanopartículas torna as argamassas mais compactas (nomeadamente devido ao preenchimento dos poros e favorecimento da hidratação), melhorando a sua microestrutura. Importa realçar, que o conjunto de provetes II, onde as nanopartículas usadas foram sintetizadas pelo ensaio 3 (onde se verificou os menores tamanhos), foi o conjunto que apresentou o melhor resultado de massa volúmica média.

## 4.7. Testes Mecânicos

Na figura 24, encontram-se os resultados decorrentes do teste de resistência à compressão realizados aos provetes B, G, I, L e Q. Na tabela 14, está representado a resistência máxima suportada por cada provete, bem como o módulo de *Young* e o coeficiente de determinação obtido para o módulo de *Young*. Para a determinação do módulo de *Young* dos provetes, foi usado o mesmo intervalo em todos os provetes (entre

2.8 e 4.5% de compressão), exceto no provete I. Esta exceção está relacionada com a fragilidade deste provete. Esta fragilidade deste provete, deve-se ao processo de desbaste a que os provetes foram submetidos (com o objetivo de reduzir as suas dimensões, bem como alisar as superfícies). Devido a esta fragilidade deste provete, para a determinação do seu módulo de *Young* foi usado um intervalo entre 0.5 e 2% de compressão.

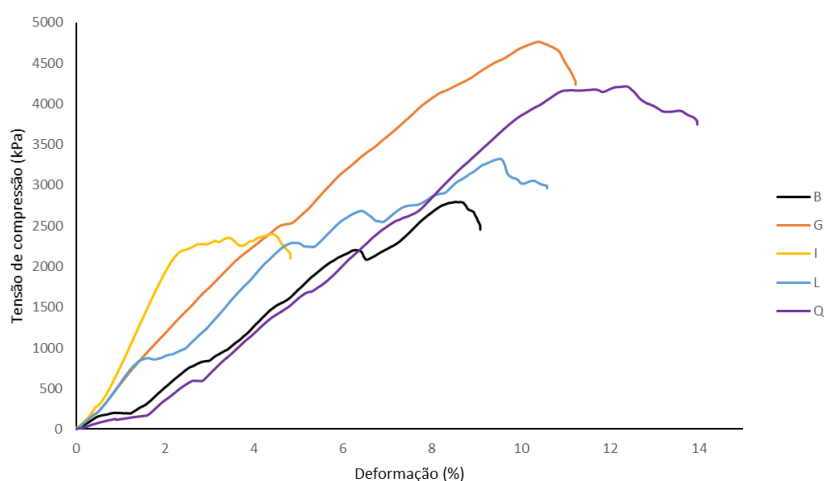


Figura 24 - Diagrama de tensão-extensão para os vários provetes.

Tabela 14 - Resultados da resistência à compressão e do módulo de *Young* dos provetes selecionados.

<b>Provete - Conjunto</b>	<b>Resistência à compressão (kPa)</b>	<b>Módulo de <i>Young</i> (MPa)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>B - I</b>	2794.64	43.76	0.9848
<b>G -II</b>	4762.89	48.64	0.9963
<b>I* - III</b>	2334.66	63.40	0.9388
<b>L - IV</b>	3324.42	60.03	0.9996
<b>Q - V</b>	4215.64	49.58	0.9996

Após analisar os resultados referentes à pressão máxima a que os provetes resistiram é possível identificar uma tendência para uma melhoria desta propriedade com a adição das nanopartículas da formulação, verificando-se aumentos desde cerca de 16% (no provete L), até 51 e 70% (nos provetes Q e G, respetivamente). Na amostra I, verificou-se uma diminuição desta propriedade, derivada da fragilidade deste provete antes da realização do teste. Relativamente ao módulo de *Young*, é possível verificar um

aumento desta propriedade em todos os provetes, com melhorias de cerca de 11, 45, 37 e 13% para os provetes G, I, L e Q, respetivamente.

A principal causa que justifica estas melhorias está relacionada com a melhoria da hidratação do cimento, nomeadamente formando mais produtos hidratados. Este aumento na formação de produtos hidratados, foi verificado na análise termogravimétrica realizada ao provete com nanopartículas. A formação destes produtos, em especial do CSH, leva ao aumento das propriedades mecânicas estudadas.

Outra das causas que justifica esta melhoria na resistência à compressão dos provetes com nanopartículas está relacionada com a microestrutura das argamassas. Como verificado nos resultados relativos à massa volúmica dos provetes, a adição de nanopartículas parece ter um efeito positivo nesta propriedade, ao preencher os poros de menores dimensões, o que se traduz numa melhoria na microestrutura das argamassas, resultando por sua vez em provetes mais resistentes à compressão.

Tal como se verificou na determinação da massa volúmica, o provete relativo ao conjunto II (onde as nanopartículas sintetizadas apresentaram menores tamanhos), foi o que apresentou melhores resultados em relação à resistência máxima à compressão. Esta observação deve-se não só à maior reatividade das nanopartículas com tamanhos inferiores, favorecendo a hidratação do cimento, mas também à capacidade de preenchimento dos poros mais pequenos da estrutura.

## 5. Conclusão

Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de sílica, através de um método *sol-gel*, a partir de um precursor economicamente mais favorável, mais precisamente o silicato de sódio. Nesta síntese foram realizados diferentes procedimentos, com o intuito de estudar a influência da alteração de determinados parâmetros nas características das nanopartículas. Posteriormente, foram selecionados quatro procedimentos de síntese para aplicação em argamassas. Das argamassas foram produzidos diversos provetes para estudar propriedades como a condutividade térmica, massa volúmica, resistência mecânica e térmica.

Na síntese das nanopartículas de sílica, foram estudados parâmetros como a temperatura e tempo de síntese, a concentração de precursor e o volume de ácido. Em todos os ensaios realizados foram obtidas partículas nanométricas estáveis quando dispersas em água, entre 30 e 100 nanómetros. Destaque para o ensaio 3, onde se verificou uma grande quantidade de partículas com 30 nanómetros, para além do maior valor absoluto de potencial zeta (-61.1 mV).

Relativamente aos provetes e à influência da adição de nanopartículas de sílica na sua formulação, verificou-se um aumento de perda de massa dos provetes com

nanopartículas, quando comparados com os provetes de referência, como referenciado em estudos anteriores. Este aumento deve-se essencialmente ao aumento da quantidade de produtos hidratados, estando este aumento relacionado com a adição de nanopartículas de sílica nas argamassas. Esta adição traduziu-se na melhoria da hidratação do cimento, principalmente devido à sua elevada reatividade, atuando como núcleos, e à sua atividade pozolânica.

Relativamente à condutividade térmica, destaque para o conjunto de provetes III que revelou uma diminuição de cerca de 11% quando comparado com o conjunto de referência.

A massa volúmica dos provetes com nanopartículas de sílica também foi ligeiramente superior aos provetes de referência, indiciando uma melhoria na microestrutura destes, nomeadamente ao nível do preenchimento dos poros pelas nanopartículas.

Por fim, relativamente aos testes mecânicos realizados aos provetes, verificou-se uma melhoria tanto na resistência máxima à compressão, como no módulo de *Young*. Verificou-se uma exceção na resistência máxima à compressão num dos provetes submetidos aos testes, sendo a razão para a queda nesta propriedade anteriormente referida. A melhoria na resistência à compressão foi muito significativa, chegando a 70% no provete G. Em relação ao módulo de *Young*, e excluindo o provete I onde foi usado um intervalo diferente, verificou-se um aumento máximo de 37% para o provete L, quando comparado com o provete sem nanopartículas. Tanto na resistência máxima à compressão como na massa volúmica dos provetes, o conjunto II, foi o que apresentou melhores resultados. Neste conjunto, o tamanho das nanopartículas sintetizadas foi inferior, pelo que constatou-se uma relação entre a adição das nanopartículas, e o seu tamanho, e as propriedades dos provetes.

Relativamente a trabalhos futuros, seria interessante otimizar as condições de síntese das nanopartículas relativas ao ensaio 3, onde se verificou as nanopartículas com tamanhos inferiores, nomeadamente no volume de ácido usado. Um aumento na escala dos ensaios, e o seu efeito no tamanho das partículas poderia também ser estudado, uma vez que a massa de nanopartículas necessárias para aplicação nos provetes é elevada. Em relação à caracterização da morfologia das nanopartículas sintetizadas poderia ser útil a realização de microscopia eletrónica de transmissão, uma vez que pode ser realizada em meio líquido, evitando o processo de secagem.



Em relação à aplicação das nanopartículas nos provetes, outras concentrações de nanopartículas em formulações de argamassas poderiam ser testadas, nomeadamente 2 e 3%. Relativamente à caracterização dos provetes, estudos mais aprofundados sobre o processo de hidratação poderiam ser realizados, com técnicas como difração de raios X (permitindo comparar a composição dos provetes com e sem nanopartículas).



## 6. Bibliografia

- [1] United Nations, Department of Economic and Social Affairs, Population Division (2019). World Population Prospects 2019: Highlight.
- [2] Sobolev, K. (2016). Modern developments related to nanotechnology and nanoengineering of concrete. *Frontiers of Structural and Civil Engineering*, 10(2), pp.131-141.
- [3] Shelton, D., Harper, J. (1982). G82-623 An Overview of Concrete as a Building Material An Overview of Concrete as a Building Material.
- [4] Andrew, R. (2018). Global CO2 emissions from cement production, 1928–2017. *Earth System Science Data*, 10(4), pp.2213-2239.
- [5] Stajanča, M., Eštoková, A. (2012). Environmental impacts of cement production. Technical University of Košice, Civil Engineering Faculty, Institute of Architectural Engineering. pp. 296–302.
- [6] Miller, S., Horvath, A., Monteiro, P. (2018). Resources Worldwide. *Nat. Sustain.*, vol. 1, no. Janeiro, pp. 69-76.
- [7] Saloma, Nasution, A., Imran, I., Abdullah, M. (2015). Improvement of Concrete Durability by Nanomaterials. *Procedia Engineering*, 125, pp.608-612.
- [8] Niewiadomski, P. (2015). Short Overview of the Effects of Nanoparticles on Mechanical Properties of Concrete. *Key Engineering Materials*, 662, pp.257-260.
- [9] Han, B., Yu, X., Kwon, E. (2009). A self-sensing carbon nanotube/cement composite for traffic monitoring. *Nanotechnology*, 20(44), p.445501.
- [10] Faraldos, M., Kropp, R., Anderson, M., Sobolev, K. (2016). Photocatalytic hydrophobic concrete

- coatings to combat air pollution. *Catalysis Today*, 259, pp.228-236.
- [11] Huseien, G., Shah, K., Sam, A. (2019). Sustainability of nanomaterials based self-healing concrete: An all-inclusive insight. *Journal of Building Engineering*, 23, pp.155-171.
- [12] Wang, X. (2017). Effects of nanoparticles on the properties of cement-based materials. Graduate Theses and Dissertations. 16236.
- [13] Björnström, J., Martinelli, A., Matic, A., Börjesson, L., Panas, I. (2004). Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium–silicate–hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters*, 392(1-3), pp.242-248
- [14] Ghafari, E., Costa, H., Júlio, E., Portugal, A., Durães, L. (2014). The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete. *Materials & Design*, 59, pp.1-9.
- [15] Jittabut, P., Pinitsoontorn, S., Thongbai, P., Amornkitbamrung, V., Chindaprasirt, P. (2016). Effect of Nano-silica Addition on the Mechanical Properties and Thermal Conductivity of Cement Composites. *Chiang Mai J. Sci*, vol 43, no.5, pp1160-1170.
- [16] Heikal, M., Ali, A., Ismail, M., Ibrahim, S. (2014). Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature. *Construction and Building Materials*, 70, pp.339-350.
- [17] Ying, J., Zhou, B., Xiao, J. (2017). Pore structure and chloride diffusivity of recycled aggregate concrete with nano-SiO<sub>2</sub> and nano-TiO<sub>2</sub>. *Construction and Building Materials*, 150, pp.49-55.
- [18] Esposito, S. (2019). “Traditional” Sol-Gel Chemistry as a Powerful Tool for the Preparation of Supported Metal and Metal Oxide Catalysts. *Materials*, 12(4), p.668.
- [19] Singh, L., Bhattacharyya, S., Kumar, R., Mishra, G., Sharma, U., Singh, G., Ahalawat, S. (2014). Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 214, pp.17-37.
- [20] Rida, M., Harb, F. (2014). Synthesis and Characterization of Amorphous Silica Nanoparticles from Aqueous Silicates Using Cationic Surfactants. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.24 No.1 pp.37-42.
- [21] Singh, P., Srivastava, S., Singh, S. (2019). Nanosilica: Recent Progress in Synthesis, Functionalization, Biocompatibility, and Biomedical Applications. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 5(10), pp.4882-4898.
- [22] Wu, S., Mou, C., Lin, H. (2013). Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. *Chemical Society Reviews*, 42(9), p.3862.
- [23] Rey-García, F. (2012). Planar waveguides obtained on commercial glass substrates by sol-gel and laser irradiation methods (Dissertação em física aplicada).
- [24] Essien, R., Olaniyi, O., Adams, L., Shaibu, R. (2011). Highly porous silica network prepared from sodium metasilicate. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, Vol.21 No.2 pp.7-12.
- [25] Chapa-González, C., Piñón-Urbina, A., García-Casillas, P. (2018). Synthesis of Controlled-Size Silica Nanoparticles from Sodium Metasilicate and the Effect of the Addition of PEG in the Size Distribution. *Materials*, 11(4), p.510.
- [26] Musić, S., Filipović-Vinceković, N., Sekovanić, L. (2011). Precipitation of amorphous SiO<sub>2</sub> particles and their properties. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 28(1), pp.89-94.

- [27] Sadeghi, M., Dorodian, M., Rezaei, M. (2013). Synthesis and Characteristic of Precipitated Nano-Silica. *Journal of advances in chemistry*, 6(1), pp.917-922.
- [28] Zulfiqar, U., Subhani, T., Wilayat Husain, S. (2015). Towards tunable size of silica particles from rice husk. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429, pp.61-69.
- [29] Zulfiqar, U., Subhani, T., Wilayat Husain, S. (2016). Synthesis of silica nanoparticles from sodium silicate under alkaline conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 77(3), pp.753-758.
- [30] Jung, C., Kim, J., Chang, T., Kim, S., Lim, H., Koo, S. (2010). One-Step Synthesis of Structurally Controlled Silicate Particles from Sodium Silicates using a Simple Precipitation Process. *Langmuir*, 26(8), pp.5456-5461.
- [31] Umegaki, T., Enomoto, Y., Kojima, Y. (2017). Fabrication of Spherical Silica Particles from Sodium Silicate and Their Application as Support Materials for Ruthenium-based Catalysts for the Hydrogenation of Supercritical Carbon Dioxide into Formic Acid. *Journal of the Japan Institute of Energy*, 96(8), pp.332-338.
- [32] Portland Cement Association. How Cement is Made. Disponível em <https://www.cement.org/cement-concrete-applications/how-cement-is-made> [Acessado a 15-Nov-2019]..
- [33] Taylor, H. (2009). *Cement chemistry*. London: Thomas Telford Ltd..
- [34] MinuteCement - Introduction to cement chemistry. Disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=L4OLBNXmDhK&t=125s>. [Acessado a 27-Ago-2019].
- [35] Nonat, A. (2004). The structure and stoichiometry of C-S-H. *Cement and Concrete Research*, 34(9), pp.1521-1528.
- [36] Beaudoin, J., Odler, I. (2019). 5 - Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*. Hewlett, P., Liska, M. Ed. Oxford Butterworth-Heinemann, pp. 157–250.
- [37] Cement Hydration Compounds, Disponível em <https://www.youtube.com/watch?v=hl0SwEz71u8>. [Acessado a 5-Out-2019].
- [38] Massazza, F. (1998). 10 - Pozzolana and Pozzolanic Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Hewlett, P. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 471–635.
- [39] McCarthy, M., Dyer, T. (2019). 9 - Pozzolanas and Pozzolanic Materials. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fifth Edition)*. Hewlett, P., Liska, M. Ed. Oxford Butterworth-Heinemann, pp. 363–467.
- [40] Lawrence, C. (1998). 8 - Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*. Hewlett, P. Ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, pp. 343–419.
- [41] Kim, K., Heo, Y., Kang, S., Lee, J. (2014). Effect of sodium silicate- and ethyl silicate-based nano-silica on pore structure of cement composites. *Cement and Concrete Composites*, 49, pp.84-91.
- [42] Kumar, R., Singh, S., Singh, L. (2017). Studies on enhanced thermally stable high strength concrete incorporating silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 153, pp.506-513.
- [43] Palla, R., Karade, S., Mishra, G., Sharma, U., Singh, L. (2017). High strength sustainable concrete using silica nanoparticles. *Construction and Building Materials*, 138, pp.285-295.

- [44] Jiang, C., Yuan, H., Lu, C., Xu, Z., Lu, D. (2018). The effect of nanoparticles on the properties of calcium aluminate cement pastes at high temperatures. *Advances in Cement Research*, 30(5), pp.195-203.
- [45] Niewiadomski, P., Stefaniuk, D., Hoła, J. (2017). Microstructural Analysis of Self-compacting Concrete Modified with the Addition of Nanoparticles. *Procedia Engineering*, 172, pp.776-783.
- [46] Niewiadomski, P., Hoła, J., Ćwirzeń, A. (2018). Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles. *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 18(3), pp.877-886.
- [47] Prathebha, P., Aswini, S., Revathy, J. (2016). Effect of Nanoparticles on Strength and Durability Properties on Cement Mortar. *Applied Mechanics and Materials*, 857, pp.65-70.
- [48] Kawashima, S., Hou, P., Corr, D., Shah, S. (2013). Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 36, pp.8-15..
- [49] Gao, D., Zhao, L., Chen, G. (2018). Flexural behavior of fiber and nanoparticle reinforced concrete at high temperatures. *Fire and Materials*, 42(7), pp.725-740.
- [50] Wang, L., Zhang, H., Gao, Y. (2018). Effect of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles on Physical and Mechanical Properties of Cement at Low Temperatures. *Advances in Materials Science and Engineering*, pp.1-12.
- [51] Abdul, H., Prakash, K. (2017). An experimental investigation on the effect of nano-tio<sub>2</sub> particles on the properties of concrete. *International Research Journal of Engineering and Technology*, pp. 2621-2626.
- [52] Sikora, P., Cendrowski, K., Horszczaruk, E., Mijowska, E. (2018). The effects of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the mechanical properties of cement mortars exposed to elevated temperatures. *Construction and Building Materials*, 182, pp.441-450.
- [53] Zawrah, M., El-Kheshen, A., Abdelaal, H. (2009). Facile and Economic Synthesis of Silica Nanoparticles. *Journal of Ovonic Research*, vol.5, no.5, pp. 129-133.
- [54] Wang, Y., Yang, W., Yao, D., Wang, S., Xu, Y., Zhao, Y., Ma, X. (2019). Effect of surface hydroxyl group of ultra-small silica on the chemical states of copper catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation. *Catalysis Today*.
- [55] Figueiredo M. (2013) Sizing Nanoparticles in Liquids: An Overview of Methods. In: Coelho J. (eds) *Drug Delivery Systems: Advanced Technologies Potentially Applicable in Personalised Treatment*. *Advances in Predictive, Preventive and Personalised Medicine*, vol 4. Springer, Dordrecht.
- [56] Stetefeld, J., McKenna, S., Patel, T. (2016). Dynamic light scattering: a practical guide and applications in biomedical sciences. *Biophysical Reviews*, 8(4), pp.409-427.
- [57] Linkov, P., Artemyev, M., Efimov, A., Nabiev, I. (2013). Comparative advantages and limitations of the basic metrology methods applied to the characterization of nanomaterials. *Nanoscale*, 5(19), p.8781.
- [58] Bhattacharjee, S. (2016). DLS and zeta potential – What they are and what they are not?. *Journal of Controlled Release*, 235, pp.337-351.
- [59] Griffiths, P., De Haseth, J. (2007). *Fourier transform infrared spectrometry*. Hoboken NJ: Wiley.
- [60] Gonsalves, A., Serra, M., Piñeiro, M. (2005). *Espectroscopias vibracional e electrónica*. Coimbra,

pp.152.

- [61] Abdullah, A., Mohammed, A. (2019). Scanning Electron Microscopy (SEM): A Review.
- [62] Coats, A., Redfern, J. (1963). Thermogravimetric analysis. A review. *The Analyst*, 88(1053), p.906..
- [63] Besbes, M., Fakhfakh, N., Benzina, M. (2009). Characterization of silica gel prepared by using sol–gel process. *Physics Procedia*, 2(3), pp.1087-1095.
- [64] Al-Oweini, R., El-Rassy, H. (2009). Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several  $\text{Si}(\text{OR})_4$  and  $\text{R}'\text{Si}(\text{OR}')_3$  precursors. *Journal of Molecular Structure*, 919(1-3), pp.140-145.
- [65] Lim, S., Mondal, P. (2014). Micro- and nano-scale characterization to study the thermal degradation of cement-based materials. *Materials Characterization*, 92, pp.15-25.
- [66] Nazari, A., Riahi, S. (2010). Microstructural, thermal, physical and mechanical behavior of the self compacting concrete containing  $\text{SiO}_2$  nanoparticles. *Materials Science and Engineering: A*, 527(29-30), pp.7663-7672.






# **Anexos**

## Anexo A – Informação de segurança das substâncias químicas usadas

As informações de segurança das substâncias químicas apresentadas nas tabelas abaixo foram selecionadas das fichas de segurança fornecidas pelos fornecedores das mesmas.


Tabela A.1 - Informação de segurança do ácido clorídrico.

---

<b>Substância</b>	<b>Ácido Clorídrico</b>
<b>Fórmula Química</b>	HCl
<b>Aparência</b>	Líquido, amarelo claro
<b>Pictogramas</b>	
<b>Declarações de perigo</b>	H290 Pode ser corrosivo para os metais. H314 Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves. H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias.
<b>Declarações de precaução</b>	P280 Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial. P301+P330+P331 em caso de ingestão: enxaguar a boca; não provocar o vômito. P303+P361+P353 se entrar em contacto com a pele (ou o cabelo): Retirar imediatamente toda a roupa contaminada; enxaguar a pele com água. P305+P351+P338+P310 se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar. Contacte imediatamente um centro de informações antiveneno/médico.

---

Tabela A.2 - Informação de segurança do metassilicato de sódio.

<b>Substância</b>	<b>Metassilicato de sódio anidro</b>
<b>Fórmula</b>	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$
<b>Química</b>	
<b>Aparência</b>	Pó branco
<b>Pictogramas</b>	
<b>Declarações de perigo</b>	<p>H290 Pode ser corrosivo para os metais.</p> <p>H314 Provoca queimaduras na pele e lesões oculares graves.</p> <p>H335 Pode provocar irritação das vias respiratórias.</p>
<b>Declarações de precaução</b>	<p>P260 Não respirar as poeiras ou as névoas.</p> <p>P280 Usar luvas de proteção/ vestuário de proteção/ proteção ocular/ proteção facial.</p> <p>P301+P330+P331 em caso de ingestão: Enxaguar a boca. não provocar o vômito.</p> <p>P303+P361+P353 se entrar em contacto com a pele (ou o cabelo): Retirar imediatamente toda a roupa contaminada. Enxaguar a pele com água.</p> <p>P305+P351+P338+P310 se entrar em contacto com os olhos: Enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continue a enxaguar. Contacte imediatamente um centro de informação antivenenos/ médico.</p>

## Anexo B – Cálculos exemplificativos

### B1. Cálculos relativos à dissolução do metassilicato de sódio

Os cálculos apresentados abaixo foram realizados para a preparação de uma solução com 12% em massa de sílica.

$$M(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = 122 \text{ g/mol}$$

$$M(\text{SiO}_2) = 60 \text{ g/mol}$$

Para obter uma solução de metassilicato de sódio com 12 gramas de  $\text{SiO}_2$ , é necessário a seguinte massa de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ :

$$m(\text{Na}_2\text{SiO}_3) = \frac{122 \text{ g de Na}_2\text{SiO}_3}{\text{mol de Na}_2\text{SiO}_3} * \frac{1 \text{ mol de SiO}_2}{60 \text{ g de SiO}_2} * 12 \text{ g de SiO}_2 = 24.4 \text{ g}$$

A massa de água ultrapura necessária para se obter uma concentração de  $\text{SiO}_2$  é obtida pela seguinte equação:

$$0.12 \frac{\text{g de SiO}_2}{\text{g de solução}} = \frac{12 \text{ g de SiO}_2}{24.4 \text{ g de Na}_2\text{SiO}_3 + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

, obtendo-se uma massa de água de 75.6 g.

Resumindo, para se obter a solução com uma concentração mássica de sílica de 12% é necessário dissolver 24.4 g de metassilicato de sódio em 75.6 g de água ultrapura. Para a obtenção das outras concentrações pretendidas seguiu-se o mesmo procedimento de cálculo.

### B2. Cálculos relativos à diluição do ácido clorídrico

Os cálculos apresentados abaixo foram realizados para a preparação de uma solução de 100 mL com 2.5% em volume de ácido clorídrico em água. O volume de ácido clorídrico puro necessário para esta solução é:

$$\frac{\text{volume}_{\text{HCl}} \text{ puro necessário}}{100 \text{ mL de solução total}} = 0.025 \frac{\text{mL de ácido clorídrico}}{\text{mL de solução total}}$$

, sendo necessário 2.5 mL de ácido clorídrico puro necessário. Tendo em conta que a concentração de ácido clorídrico disponível é de 37%, é necessário retirar o seguinte volume dessa concentração:

$$0.37 \frac{\text{mL de HCl}}{\text{mL de solução}} = \frac{2.5 \text{ mL puro necessários de HCl}}{\text{volume de solução de HCl necessário}}$$

, sendo então necessário um volume de 6.76 mL de HCl a 37%. A este volume foi adicionado 93.24 mL de água, obtendo-se então 100 mL de solução com 2.5% de HCl.

Importa referir que parte do volume de água foi adicionado no balão de diluição antes da introdução do ácido, em concordância com as práticas recomendadas da diluição de ácidos.

### **B3. Cálculos relativos à estimativa da concentração de nanopartículas na dispersão**

Foi medido o volume de dispersão obtido em cada ensaio. Posteriormente, e após sujeitos a ultrassons para maximizar a homogeneidade da amostra, foi retirado 2 mL da dispersão, sendo colocados em caixas de *Petri* previamente pesadas e secadas numa estufa. Os cálculos seguintes foram realizados para estimar a massa de nanopartículas por volume de dispersão.

A massa de nanopartículas na caixa de *Petri* foi calculada após a secagem, resultando da subtração entre a massa da caixa após essa secagem e a massa da caixa vazia previamente pesada:

$$massa_{nanopartículas\ na\ caixa} = m_{caixa\ após\ secagem} - m_{caixa\ vazia}$$

A massa de nanopartículas totais (todas as sintetizadas durante esse procedimento), resulta então da multiplicação entre a massa de nanopartículas na caixa de *Petri* e o quociente entre o volume inicial da dispersão e o volume retirado para a caixa de *Petri*:

$$massa_{nanopartículas\ totais} = massa_{nanopartículas\ na\ caixa} * \frac{Volume_{inicial\ da\ amostra}}{Volume_{retirado\ para\ a\ caixa}}$$

A concentração de nanopartículas presente em cada *falcon* (que posteriormente foi armazenado), em mg de nanopartículas/mL de dispersão, foi calculada segundo a seguinte equação:

$$concentração = \frac{massa_{nanopartículas\ totais}}{Volume_{inicial\ da\ amostra}}$$

### **B4. Cálculos para a preparação das dispersões para o DLS**

Para a análise no DLS, a concentração das dispersões deve situar-se em valores próximos de 0.1 mg de partículas por mL de solução, para o caso de nanopartículas de sílica. Tendo em conta a concentração presente em cada *falcon*, calculada no Anexo B3, e pretendendo-se uma dispersão com 15 mL para a análise, o volume de dispersão a retirar do *falcon* é calculado através da seguinte equação:

$$C_{falcon} * V_{necessário\ falcon} = C_{pretendida\ para\ DLS} * V_{total}$$

, sendo:  $V_{necessário\ falcon}$ , o volume a retirar do *falcon*;  $C_{pretendida\ para\ o\ DLS}$ , a concentração para a análise (0.1 mg de partículas/mL de dispersão);  $V_{total}$ , o volume necessário para a análise (15 mL).

Calculado o volume necessário a remover da dispersão de nanopartículas de cada *falcon*, é necessário o cálculo da quantidade de água a adicionar a essa volume. Este resulta da subtração entre o volume total pretendido, 15 mL, e o volume retirado da dispersão:

$$V_{água} = V_{total} - V_{necessário\ falcon}$$

## Anexo C – Resultados adicionais do DLS

Nas figuras apresentadas abaixo, encontram-se os resultados das 3 réplicas realizadas pelo equipamento para cada amostra.

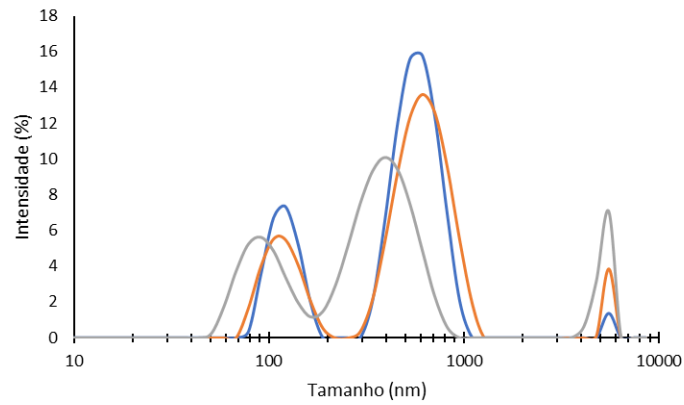


Figura C.1 - Resultados das réplicas para o ensaio 1.

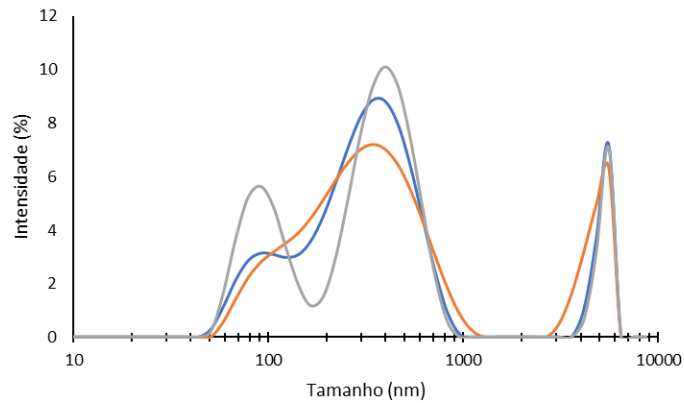


Figura 25 - Resultados das réplicas para o ensaio 2.

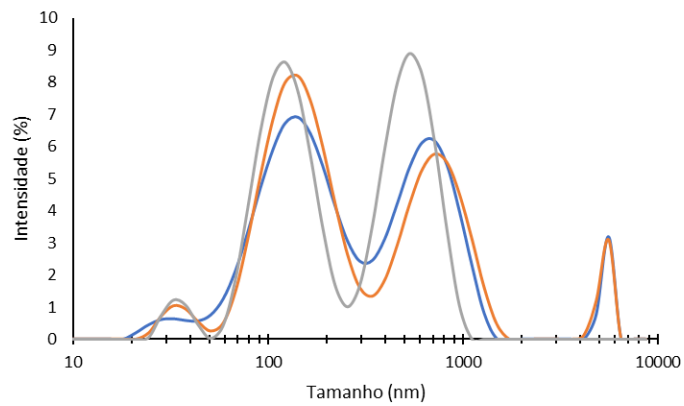


Figura 26 - Resultados das réplicas para o ensaio 3.

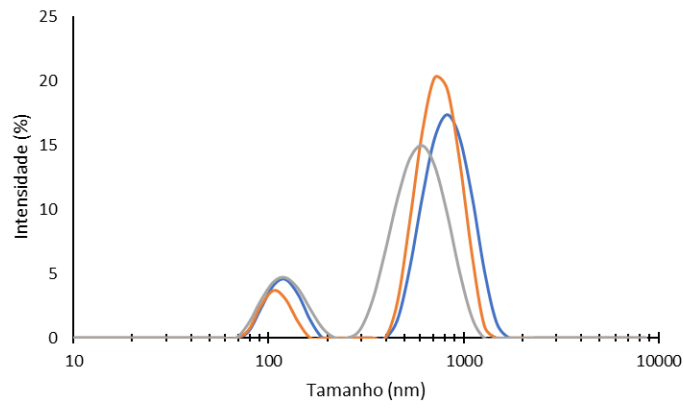


Figura C.4 - Resultados das réplicas para o ensaio 4.

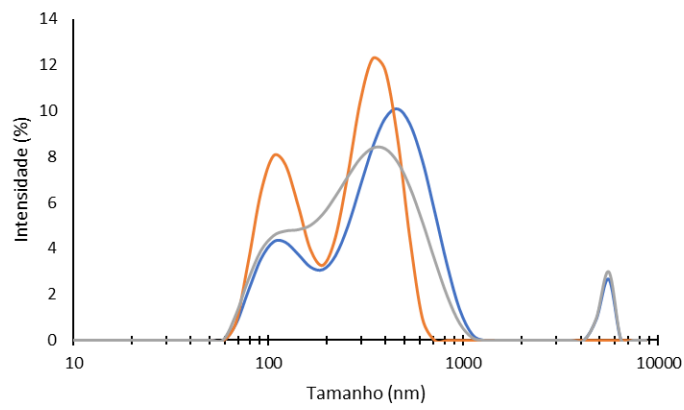


Figura C.5 - Resultados das réplicas para o ensaio 5.

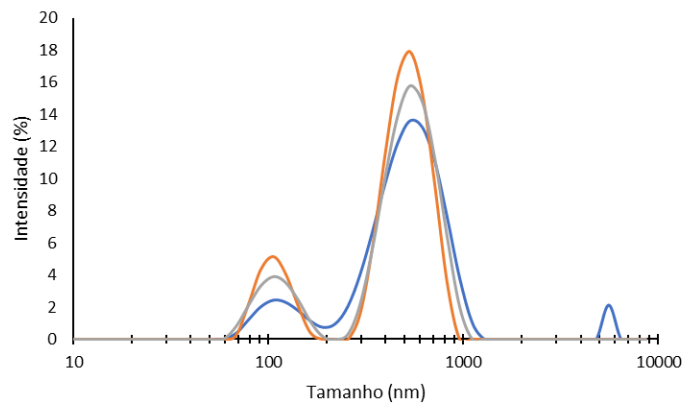


Figura C.6 - Resultados das réplicas para o ensaio 6.



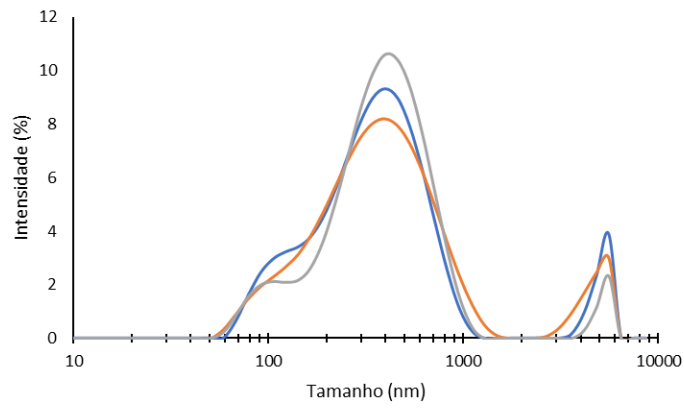


Figura C.7 - Resultados das réplicas para o ensaio 7.

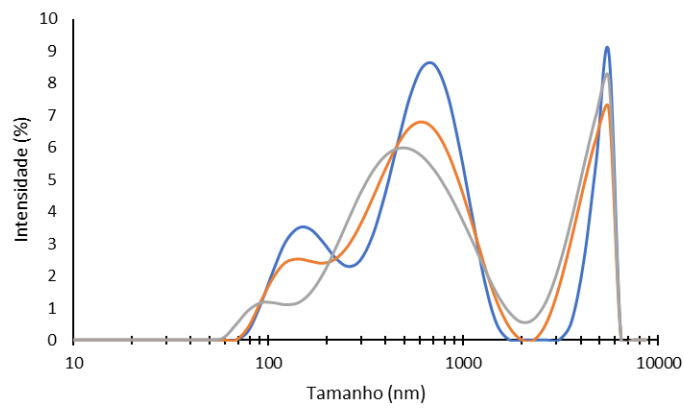


Figura C.8 - Resultados das réplicas para o ensaio 8.

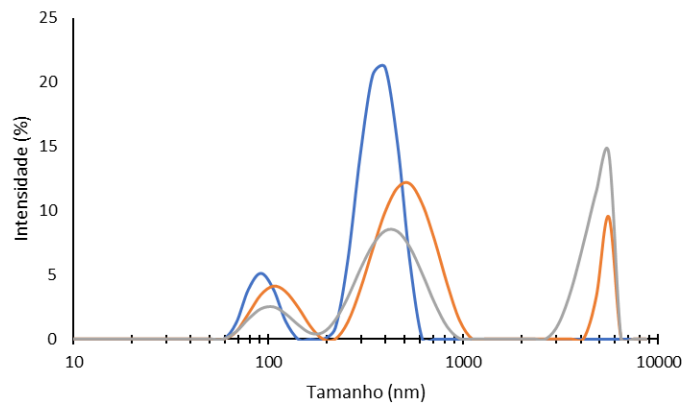


Figura C.9 - Resultados das réplicas para o ensaio 9.

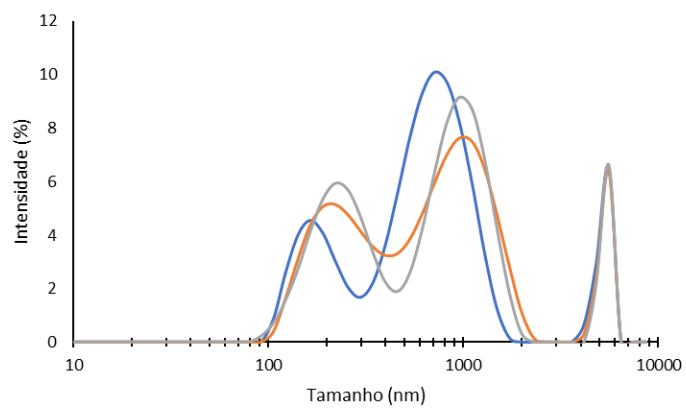


Figura C.10 - Resultados das réplicas para o ensaio 10.

## Anexo D – Difusividade térmica e calor específico dos provetes

Adicionalmente à determinação da condutividade térmica dos provetes, foi também determinado pelo equipamento a difusividade térmica e o calor específico de cada provete. Estes resultados encontram-se na tabela 17.

Tabela D.1 – Difusividade térmica e calor específico dos provetes

<b>Conjunto de Provetes</b>	<b>Difusividade Térmica Média (mm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>)</b>	<b>Calor Específico Médio (MJ.m<sup>-3</sup>.K<sup>-1</sup>)</b>
<b>I</b>	1.115 ± 0.0120	1.482 ± 0.009
<b>II</b>	0.998 ± 0.0046	1.684 ± 0.005
<b>III</b>	0.857 ± 0.0061	1.712 ± 0.008
<b>IV</b>	0.925 ± 0.0044	1.664 ± 0.005
<b>V</b>	0.992 ± 0.0026	1.551 ± 0.003