

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JUAN PEDRO LUVIZOTTI ORELLANA

ANÁLISE DA ADIÇÃO DE MICRO E NANOMATERIAIS NA DURABILIDADE DE
CONCRETOS SUBMERSOS DO TIPO RECIFES ARTIFICIAIS FLUVIAIS

CURITIBA

2020

JUAN PEDRO LUVIZOTTI ORELLANA

ANÁLISE DA ADIÇÃO DE MICRO E NANOMATERIAIS NA DURABILIDADE DE
CONCRETOS SUBMERSOS DO TIPO RECIFES ARTIFICIAIS FLUVIAIS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Construção Civil, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil (PPGEC), área de concentração em Materiais e Estruturas, Departamento de Construção Civil, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná (UFPR).

Orientadora: Profa. Dra. Mariana d'Orey Gaivão
Portella Bragança

Coorientador: Prof. Dr. Kleber Franke Portella

CURITIBA

2020

FICHA CATALOGRÁFICA

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

O66a

Orellana, Juan Pedro Luvizotti

Análise da adição de micro e nanomateriais na durabilidade de concretos submersos do tipo recifes artificiais fluviais [recurso eletrônico] / Juan Pedro Luvizotti Orellana. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Construção Civil, 2020.

Orientador: Mariana d'Orey Gaivão Portella Bragança – Coorientador: Kleber Franke Portella

1. Concreto. 2. Recifes artificiais. 3. Ancoragem (Engenharia de estruturas). 4. Energia solar. I. Universidade Federal do Paraná. II. Bragança, Mariana d'Orey Gaivão Portella. III. Portella, Kleber Franke. IV. Título.

CDD: 624.136

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO ENGENHARIA DE
CONSTRUÇÃO CIVIL - 40001016049P2

TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **JUAN PEDRO LUVIZOTTI ORELLANA** intitulada: **Análise da adição de micro e nanomateriais na durabilidade de concretos submersos do tipo recifes artificiais fluviais**, sob orientação da Profa. Dra. MARIANA D OREY GAIVAO PORTELLA BRAGANÇA, que após terem inquirido o aluno e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 28 de Agosto de 2020.

Assinatura Eletrônica

25/09/2020 15:29:44.0

MARIANA D OREY GAIVAO PORTELLA BRAGANÇA

Presidente da Banca Examinadora

Assinatura Eletrônica

08/12/2020 14:18:43.0

LAILA VALDUGA ARTIGAS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

25/09/2020 14:03:55.0

RONALDO ALVES DE MEDEIROS JUNIOR

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil
CEP 81531-980 - Tel: (41) 3361-3110 - E-mail: ppgecc@ufpr.br
Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 53798

Para autenticar este documento/assinatura, acesse

<https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 53798

Dedico à mulher mais incrível que conheci, Lilian Terezinha Luvizotti, minha adorada mãe, (*in memoriam*) e ao meu pai, Juan Oscar Orellana. Sem o apoio deles, nada disso poderia ter sido realizado.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, fonte da minha fortaleza e sabedoria. Sem Ele eu não estaria aqui neste momento.

À minha adorada mãe, Lilian, que não está mais presente entre nós, mas tenho certeza que está muito feliz pela conclusão deste trabalho. Ao meu pai, Juan Oscar, que me apoiou sempre e aos meus irmãos, Alessandra e Daniel, que são grandes amigos na minha vida.

À professora Dra. Mariana D'Orey Gaivão Portella Bragança e ao professor Dr. Kleber Franke Portella, por todos os ensinamentos, apoio nesta empreitada e, principalmente, por me acolherem de braços abertos ao seu grupo de pesquisa.

Ao grupo de pesquisa de durabilidade do concreto do Lame, por todo o apoio ao longo do trabalho, e, em especial, pela amizade que construí com cada um deles.

Ao PPGEEC, todos os professores da área de matérias, que sempre estiveram a disposição para qualquer coisa, aos meus colegas, que também se transformaram em grandes amigos.

À UFPR, que foi a minha segunda casa por 7 anos, desde a graduação, e também à professora Laila, que foi a pessoa que deu o pontapé inicial para que entre na área de pesquisa em materiais de construção civil.

Ao Lactec, por me abrir novamente as portas, dessa vez não como estagiário, mas sim como aluno de mestrado a participar de um dos seus projetos P&D.

À ANEEL e à ELEJOR, Centrais Elétricas do Rio Jordão, encarregada do projeto da instalação de uma ilha fotovoltaica flutuante no reservatório da usina hidrelétrica de Santa Clara (PD ANEEL/ELEJOR/LACTEC 2945-1000-2017), localizada no interior do estado do Paraná, projeto pelo qual desenvolvi esta dissertação, e pela concessão da bolsa.

Por último, mas não menos importante, todos os meus amigos, que de uma forma ou outra, são eles que nos apoiam e vibram com as nossas conquistas.

*Até tornarmos o que é
inconsciente em consciente,
ele irá governar nossas vidas,
e chamaremos isso de
'destino'.*

*Carl Jung
psicólogo*

RESUMO

Recifes artificiais marinhos, RAM, vêm sendo uma realidade nas regiões costeiras brasileiras de modo a atrair e de promover o habitat da ictiofauna. No entanto, os fluviais, RAF, como neste estudo de caso, não estão em evidência, mesmo nas regiões em que houve alterações do leito do rio pela implantação de barragens de captação de água e de fins hidrelétricos. Em ambos os casos, tais estruturas podem causar impactos ou alterações ambientais locais, mas, os estudos na literatura mostram que as de concreto de cimento Portland são as mais promissoras, seja pela sua durabilidade como pela sua similaridade ao meio rochoso com reentrâncias capazes de acomodar e de proteger a ictiofauna de seus predadores. Como parte desta investigação, foi considerada a possibilidade de se realizar um sistema de ancoragem de uma ilha flutuante de painéis fotovoltaicos, com estruturas em concreto armado, com design típico de recifes artificiais, ou seja, com vazios internos para promover o habitat de peixes e projetados de forma a proporcionar ao biofouling de microorganismos naturais locais em sua superfície. A ancoragem destes painéis foi feita com os blocos de concreto de cimento Portland armado na forma de RAF e, como são estruturas que permanecerão totalmente submersas, seus traços foram desenvolvidos de maneira a propiciar uma durabilidade equivalente ao do projeto elétrico ou maior, com um mínimo de 25 anos de operação. Uma vez que estes RAFs estarão sujeitos à ação da água durante toda a sua vida útil e, também, que podem causar impactos ambientais, pelo seu elevado pH, foram estudados dosagens e traços de concreto com adições minerais, na proporção de 8%, em massa, de sílica ativa e de metacaulim, e nanoadições, na proporção de 1,5% de nanosílica e nanoalumina, e 0,75% de ambos, em substituições ao cimento. Assim, foram avaliados os aspectos mecânicos (resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade estático), físico-químicos (absorção de água, resistividade elétrica superficial, velocidade de propagação da onda ultrassônica e pH), para amostras de concreto submetidos à cura úmida; e aspectos químicos (DRX, pH), eletroquímicos (EIS) e microestruturais (MEV/EDS), para amostras de concreto submetidos a um sistema de envelhecimento montado para simular uma aproximação da realidade do reservatório com os blocos de concreto. Desta forma, foi constatado que o uso das adições, em especial a S.A., MTK e NSil coloidal melhoraram as propriedades mecânicas, reduziram a absorção de água e aumentaram a resistividade elétrica do concreto. Também foi observado que as adições atuaram na densificação da microestrutura do concreto e no aumento da resistência da interface pasta/vergalhão de aço, melhorando as propriedades eletroquímicas. No que diz respeito ao pH, apenas os concretos com microadições tiveram uma redução deste parâmetro.

Palavras-chave: Recifes artificiais fluviais; Sistema de ancoragem; painéis fotovoltaicos; durabilidade; nanoadições; microadições.

ABSTRACT

Marine artificial reefs, MAR, has become a reality in Brazilian coastal regions in order to attract and promote the habitat of the ichthyofauna. However, the fluvial, FAR, as in this case study, are not in evidence, even in regions where there were alterations of river bed by the implantation of dams of capture of water and hydroelectric ends. In both cases, such structures may cause impacts or local environmental changes, however studies in the literature shows that the Portland cement concrete are the most promising, either for its real durability or for its similarity to the rocky environment with recesses capable of accommodating and protecting the ichthyofauna of its predators. As part of this research, the possibility of performing an anchoring system of a floating island of photovoltaic panels was made, with structures in reinforced concrete, with a typical design of artificial reefs, i.e., with internal voids to promote the habitat of fishes and designed in order to provide the biofouling of microorganisms natural places on its surface. The anchoring of these panels will be done with the reinforced concrete blocks of Portland cement in the form of FAR and, as they are structures that will remain totally submerged, it traces have been developed in a way that provides an equivalent durability to the electrical design or larger, with a minimum of 25 years of operation. Since these FAR's will be subject to the action of water throughout their useful life and also that can cause environmental impacts, due to their high pH, were studied dosages and traces of concrete with mineral additions in the proportion of 8%, by mass, of silica fume and metakaolin, and nanoadditions, in the proportion of 1,5% of nanosilica and nanoalumina, and 0,75% of both, in replacement to cement. Thus, the mechanical (compressive strength, tensile strength by diametrical compression and static modulus of elasticity), physicochemical (water absorption, superficial electrical resistivity, ultrasonic propagation velocity and pH) properties were evaluated, for samples of concrete subjected to wet curing; and chemical (XRD, pH), electrochemical (EIS) and microstructural (MEV / EDS) properties, for concrete samples submitted to an aging system built to simulate an approximation of the reality of the reservoir with the concrete blocks. Thus, it was found that the use of additions, especially S.A., MTK and colloidal NSil improved the mechanical properties, reduced the water absorption and increased the electrical resistivity of the concrete. It was also observed that the additions acted in the densification of the concrete microstructure and in the increase of the resistance of the cement paste / steel rebar interface, improving the electrochemical properties. With regard to pH, only concretes with microadditions had a reduction in this parameter.

Keywords: Fluvial artificial reefs; anchoring system; photovoltaic panels; durability; nanoadditions; microadditions.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Custo da energia solar fotovoltaica (U\$/W) nas últimas quatro décadas	20
Figura 2 – Estrutura esquemática do nanotubo de carbono	27
Figura 3 – Sistema fotovoltaico flutuante no reservatório da UHE de Balbina	31
Figura 4 – Recife artificial e sua interação com o meio	32
Figura 5 – Micrografias para traços com e sem adição de nano-SiO ₂	40
Figura 6 – Esquema gráfico das técnicas a serem adotadas para a caracterização dos materiais	61
Figura 7 – Moldagem dos cp's prismáticos (10 x 9 x 4) cm com eletrodos	63
Figura 8 – Execução do ensaio de resistividade pelo método de Wenner	66
Figura 9 – Leitura de velocidade de propagação de onda ultrassônica com o Proceq, modelo PUNDIT LAB	67
Figura 10 – Sistema da célula eletroquímica para a realização do ensaio	68
Figura 11 – Esquema do corpo de prova prismático com eletrodos	69
Figura 12 – Planejamento experimental adotado para a caracterização dos concretos submetidos à cura úmida	71
Figura 13 – Esquema dos tanques de envelhecimento acelerado	73
Figura 14 – Moto bomba SB1000C utilizada nos tanques de envelhecimento	73
Figura 15 – Medição do pH do concreto moído em solução	76
Figura 16 – Planejamento experimental adotado para a caracterização dos concretos submetidos ao envelhecimento	77
Figura 17 – Vista frontal do bloco do bloco de RAF	79
Figura 18 – Vista em perspectiva do bloco de RAF	79
Figura 19 – Desenho esquemático da armadura utilizada no bloco de RAF	80
Figura 20 – Caracterização do cimento por DRX	82
Figura 21 – Curva de distribuição granulométrica do agregado graúdo	83
Figura 22 – Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo	84
Figura 23 – Resultado da expansão das barras de argamassa pelo método acelerado para o agregado graúdo	84
Figura 24 – Resultado da expansão das barras de argamassa pelo método acelerado para o agregado miúdo	85
Figura 25 – Caracterização do agregado por DRX	85
Figura 26 – Caracterização da nanosílica colidal por DRX	86

Figura 27 – Caracterização da nanoalumina coloidal por DRX	87
Figura 28 – Caracterização da nanosílica coloidal por termogravimetria.....	88
Figura 29 – Caracterização da nanoalumina coloidal por termogravimetria	88
Figura 30 – Caracterização da nanosílica coloidal por FTIR	89
Figura 31 – Caracterização da nanoalumina coloidal por FTIR.....	90
Figura 32 – Caracterização da sílica ativa por DRX	93
Figura 33 – Caracterização do metacaulim por DRX	93
Figura 34 – Resultados de resistência à compressão axial dos seis traços de concreto aos 7, 28 e 91 dias de cura úmida	94
Figura 35 – Resultados de resistência à tração por compressão diametral dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida	95
Figura 36 – Resultados do módulo de elasticidade estático dos concretos aos 28 dias de cura úmida	95
Figura 37 – Resultados do ensaio de absorção de água e índice de vazios dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida	98
Figura 38 – Resultados da técnica de resistividade elétrica superficial dos concretos	99
Figura 39 – Resultado das leituras de velocidade de propagação da onda ultrassônica dos seis traços de concreto.....	100
Figura 40 – Medidas de pH dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida	103
Figura 41 – Micrografias dos concretos, com ampliação de 2000 vezes, no instante de colocação das amostras no tanque de envelhecimento. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB	104
Figura 42 – Micrografias das amostras de concreto, com ampliação de 2000 vezes, aos 28 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB.....	105
Figura 43 – Micrografias das amostras de concreto aos 91 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB. Setas retas mostram microfissuras e a seta curva mostra um vazio parcialmente preenchido .	106
Figura 44 – Micrografias das amostras de concreto, com ampliação de 2000 vezes, aos 196 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB. Seta curva mostra um vazio parcialmente preenchido	107

Figura 45 – Mapeamento por EDS das amostras de concreto, com ampliação de 800 vezes, aos 91 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB	108
Figura 46 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto aos 7 dias de cura úmida.....	109
Figura 47 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida.....	110
Figura 48 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto após 91 dias de envelhecimento no tanque.....	112
Figura 49 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto após 196 dias de envelhecimento no tanque.....	112
Figura 50 – Difractogramas do traço C-REF no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	115
Figura 51 – Difractogramas do traço C-S.A. no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	116
Figura 52 – Difractogramas do traço C-MTK no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	116
Figura 53 – Difractogramas do traço C-NSil no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	117
Figura 54 – Difractogramas do traço C-NAI no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	117
Figura 55 – Difractogramas do traço C-COMB no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)	118
Figura 56 – Monitoramento do pH dos seis traços de concretos submetidos ao tanque de envelhecimento	119
Figura 57 – Medição do pH da água do tanque ao longo do tempo a partir do momento em que é trocada	121
Figura 58 – Determinação da concentração de cátions (mg/L) e da dureza da água do tanque por absorção atômica no instante da troca da água e no equilíbrio de pH do sistema (3 dias).....	122
Figura 59 – Variação da concentração de cátions (mg/L) e da dureza da água do tanque por absorção atômica no instante da troca da água e no equilíbrio de pH do sistema (3 dias).....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Tabela resumo do estado da arte das adições nano e micrométricas	52
Tabela 2 – Caracterização física e mecânica do cimento conforme a normativa técnica	56
Tabela 3 – Caracterização física dos agregados miúdo e graúdo conforme a normativa técnica	57
Tabela 4 – Especificações técnicas do aditivo plastificante fornecidas pelo fabricante	58
Tabela 5 – Especificações técnicas dos óxidos nanométricos, fornecidas pelos fabricantes	58
Tabela 6 – Caracterização física das microadições conforme a normativa técnica ..	60
Tabela 7 – Consumo de materiais (kg) para a confecção de 1 m ³ de concreto	62
Tabela 8 – Caracterização do concreto no estado fresco.....	64
Tabela 9 – Ensaio para a caracterização das propriedades mecânicas do concreto	65
Tabela 10 – Caracterização física e química dos concretos	65
Tabela 11 – Caracterização eletroquímica dos seis traços de concreto	68
Tabela 12 – Análises realizadas nos concretos submetidos ao envelhecimento	74
Tabela 13 – Resultados da caracterização física e mecânica do cimento conforme a normativa técnica	81
Tabela 14 – Caracterização do cimento por análise química semiquantitativa total por espectrometria de FRX	81
Tabela 15 – Resultados da caracterização mecânica dos agregados graúdo e miúdo	83
Tabela 16 – Superfície específica das partículas de nanosílica e nanoalumina coloidais por BET.....	86
Tabela 17 – Teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado das nanoadições.....	91
Tabela 18 – Resultados da caracterização das microadições pela normativa técnica	92
Tabela 19 – Caracterização da sílica ativa por análise química semiquantitativa total por espectrometria de FRX	92

Tabela 20 – Caracterização do metacaulim por análise química quantitativa total por espectrometria de FRX	92
---	----

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CP II Z – Cimento Portland tipo II, composto com pozolana
C-REF – Traço de concreto referência, sem adição
C-S.A. – Traço de concreto com adição de sílica ativa
C-MTK – Traço de concreto com adição de metacaulim
C-NSil – Traço de concreto com adição de nanosílica coloidal
C-NAI – Traço de concreto com adição de nanoalumina coloidal
C-COMB – Traço de concreto com adição de nanosílica e nanoalumina coloidais
CH – Cristais de hidróxido de cálcio da pasta hidratada (portlandita)
C-S-H – Cristais de silicato de cálcio hidratados
cps – corpos de prova
DTG – Derivada da termogravimetria
DRX – Difração de raios X
EDS – Análise química por sistema de energia dispersiva
EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica
FRX – Fluorescência de raios X
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
MIP – Porosimetria por intrusão de mercúrio
MTK – Metacaulim
NAI - Nanoalumina
NSil – Nanosílica
NTC – Nanotubo de carbono
RAF – Recife artificial fluvial
RAM – Recife artificial marinho
S.A. – Sílica ativa
TG – Termogravimetria
UHE – Usina Hidrelétrica
ZTI – Zona de transição da interface

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	JUSTIFICATIVA	20
1.2	OBJETIVOS	23
1.2.1	Objetivo Geral	23
1.2.2	Objetivos Específicos	23
1.3	CONTRIBUIÇÃO TECNOLÓGICA	23
1.4	ESTRUTURA DO TRABALHO	24
1.5	PUBLICAÇÕES RESULTANTES	24
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	26
2.1	UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS NA CONSTRUÇÃO CIVIL	26
2.2	SISTEMAS FOTOVOLTAICOS FLUTUANTES EM RESERVATÓRIOS DE USINAS HIDRELÉTRICAS	29
2.3	RECIFES ARTIFICIAIS MARINHOS E FLUVIAIS	31
2.3.1	Recifes artificiais e a resposta da comunidade do seu entorno	34
2.4	USO DE NANO E MICROADIÇÕES NO CONCRETO - ESTADO DA ARTE	37
2.4.1	Nanosílica (nano-SiO ₂)	37
2.4.2	Nanoalumina (nano-Al ₂ O ₃)	42
2.4.3	Adições micrométricas.....	45
2.4.4	Considerações finais a cerca do estado da arte das nano e micro adições estudadas	51
3	MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	56
3.1.1	Cimento	56
3.1.2	Agregados	57
3.1.3	Aditivo	58
3.1.4	Nanoadições	58
3.1.5	Microadições	59
3.1.6	Água.....	60
3.2	ESTUDO DE TRAÇO E DOSAGEM DOS CONCRETOS.....	62
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO	64
3.3.1	Caracterização mecânica dos traços	64

3.3.2	Caracterização física e química dos concretos	65
3.3.3	Caracterização eletroquímica dos concretos	67
3.3.4	Esquema representativo da caracterização dos concretos submetidos à cura úmida	70
3.4	MONTAGEM DO SISTEMA DE ENVELHECIMENTO	72
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
4.1	FORMATO DOS RECIFES ARTIFICIAIS FLUVIAIS	78
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	81
4.2.1	Cimento	81
4.2.2	Agregados	82
4.2.3	Nanoadições	86
4.2.4	Microadições	91
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS À CURA ÚMIDA	94
4.3.1	Propriedades mecânicas dos traços	94
4.3.2	Propriedades físicas e químicas dos concretos	98
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS AO SISTEMA DE ENVELHECIMENTO	103
4.4.1	Caracterização microestrutural dos concretos	103
4.4.2	Caracterização eletroquímica dos concretos	109
4.4.3	Caracterização química dos concretos	115
4.5	CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS	124
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	125
6	CONCLUSÕES	126
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	128
	REFERÊNCIAS	130

1 INTRODUÇÃO

O cimento é a matéria prima mais importante do concreto. No entanto, a sua produção gera grande quantidade de CO₂. Devido a alta emissão deste composto na fabricação do insumo em questão e da importância crítica para a sociedade, é necessário reduzir as emissões de gases de efeito estufa provenientes da indústria cimentícia. Portanto, é importante a busca por materiais alternativos que substituam, parcial ou totalmente, o cimento, mantendo os efeitos positivos na resistência e durabilidade do concreto, reduzindo assim as emissões de CO₂ na atmosfera (TRIPATHI et al., 2020).

Assim, adições minerais como sílica ativa, metacaulim, entre outras vêm sendo amplamente utilizadas nas últimas décadas como substituição parcial do cimento em diversos tipos de concretos, em especial os concretos de alto desempenho e alta resistência. Estas estão presentes em diversos estudos, como é o caso de Badogiannis et al. (2015), Tafraoui et al. (2016), Karein et al. (2017), entre outros.

Nesta linha, com o avanço da tecnologia, uma nova tendência vem chamando a atenção dos pesquisadores: a nanotecnologia. Por meio desta, vários estudos vêm sendo direcionados à adição de nanomateriais em concretos e argamassas para avaliar as mudanças que ocorrem nas suas diversas propriedades. (ANDRADE et al., 2018). Entre estes materiais, pode-se destacar um grupo que está sendo explorado para esta utilização, que são os óxidos nanométricos, tais como o nano-SiO₂ e nano-Al₂O₃, que se mostraram eficientes em concretos submetidos a ciclos de gelo-degelo (BEHFARNIA & SALEMI, 2013), o nano-TiO₂, que reduz o coeficiente de difusão de cloretos e aumenta a resistência à abrasão do concreto (LI et al., 2014), e o nano-Fe₃O₄, que melhora as propriedades eletroquímicas e microestruturais do concreto, quando exposto a íons agressivos como cloretos e sulfatos (BRAGANÇA^a et al., 2016). Estes quatro nanomateriais foram estudados em conjunto por Bragança^b et al. (2016) como adição a concretos utilizados em estruturas hidráulicas.

Estruturas de concreto armado são frequentemente expostas a ambientes agressivos e agregados contaminados, o que contribui para a deterioração e falha precoce (DONG et al., 2014). Assim, a preocupação com a sua durabilidade é cada vez mais recorrente, uma vez que, ainda que o concreto possua vida útil longa, as

interações com o ambiente ao qual está inserido podem não ser benéficas ao material, resultando em deteriorações precoces.

Segundo Neville (2015), as estruturas mais expostas a agentes agressivos são aquelas que estão em contato constante com a água, devido a diversos fatores, entre eles a sua composição química, a variação de temperatura e de pH, a ocorrência de ciclos de molhagem e secagem, entre outros. Um exemplo deste tipo de estruturas são as submersas, que foram projetadas para estar em contato permanente com a água.

Existem várias estruturas submersas, como por exemplo: estruturas de pír em concreto armado, pilares de ponte, estruturas *off-shore*, estruturas quebra-mar (no caso de pontes), entre outras, que são comumente encontradas em regiões litorâneas. O principal problema em estruturas marítimas está na composição química diferenciada do meio de exposição, com relação à água doce, destacando-se a presença de sais que podem comprometer a vida útil de uma estrutura de concreto armado. Esses sais contêm íons, como o cloreto e o sulfato, que comprometem o desempenho da armadura do concreto. O tempo necessário para que os íons agressivos alcancem a armadura depende de vários fatores, entre eles, a sua posição, a permeabilidade do concreto, entre outros. A presença de outras ações deletérias, decorrentes dos outros íons que se encontram na água marinha, pode alterar algumas propriedades do concreto, como o aumento da porosidade, facilitando a entrada desses agentes (MEHTA & MONTEIRO, 2008).

Existem, também, estruturas submersas em água doce, que devido ao fato de não apresentarem quantidade significativa de íons, são muitas vezes deixadas de lado pelos pesquisadores. Alguns exemplos são as estruturas de concreto presentes em hidrelétricas, barragens, pilar de pontes, entre outras. Este trabalho trata de um tipo de estrutura submersa muito específica, projetada para atuar como ancoragem de painéis fotovoltaicos em reservatórios de usinas hidrelétricas.

Os sistemas fotovoltaicos em reservatórios de UHE surgiram de uma ideia recente, na qual Strangueto (2016) foi a pioneira a desenvolver, nacionalmente, o estudo para avaliar a implantação de painéis fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de energia. Como a pesquisadora desenvolveu este estudo a partir de 2012, após três anos o Ministro de Minas e Energia aprovou um projeto para implantação dos painéis em duas grandes barragens: o lago de Sobradinho (BA) e a barragem de Balbina (AM)

(Jornal Estadão de SP, 2015). Atualmente, há várias usinas que adotaram essa prática, entre elas a UHE de Santa Clara (PR), objeto principal deste estudo.

Como trata-se de uma prática que pode alterar as características físico-químicas e a biodiversidade do reservatório, pois diminui a incidência de luz até o fundo, optou-se por utilizar estruturas de concreto que interajam com a fauna e a flora local, como é o caso dos recifes artificiais, visando a compensação parcial de impactos ambientais decorrentes. Entre as principais vantagens destas estruturas está a capacidade de acomodar e de proteger a ictiofauna de seus predadores, atraindo diversas espécies de peixes, promovendo o habitat destes e projetados de forma a proporcionar ao biofouling de microorganismos naturais locais em sua superfície.

1.1 JUSTIFICATIVA

A energia solar fotovoltaica tem ganhado espaço no mercado internacional pelo fato de ser uma fonte limpa, de grande disponibilidade e maior previsibilidade quando comparada às demais fontes renováveis e, principalmente, pela queda dos preços dos painéis fotovoltaicos. Desde a década de 70, o valor da energia solar (investimento somado à manutenção dos painéis fotovoltaicos) passou de U\$ 76/W, para U\$ 0,30/W, em 2015 (PORTAL SOLAR, 2016). Na Figura 1, está mostrada a queda do custo de energia solar desde 1977, por conta da redução do preço dos painéis fotovoltaicos.

Figura 1 – Custo da energia solar fotovoltaica (U\$/W) nas últimas quatro décadas



FONTE: Portal Solar (2016).

No Brasil, pode ser notado um rápido crescimento da aplicação da energia solar fotovoltaica. Em 2011, havia apenas 6 empreendimentos desse tipo, responsáveis pela potência fiscalizada de 1.087 kW_p (ANEEL, 2011, apud STRANGUETO, 2016). Já, em 2015, podiam ser contabilizados 25 empreendimentos, responsáveis por 21.233 kW_p de potência fiscalizada (ANEEL, 2015, apud STRANGUETO, 2016). Assim, em quatro anos, a energia solar fotovoltaica cresceu quase 20 vezes no Brasil. No entanto, apenas nos últimos anos, o estudo da utilização da energia solar fotovoltaica em arranjos flutuantes, a serem instalados nas represas de usinas hidrelétricas do país, foi iniciado (STRANGUETO, 2016).

Como no Brasil a forma predominante de geração de energia elétrica é por meio das hidrelétricas, desde janeiro de 2015 a ANEEL implementou o sistema de bandeiras tarifárias, no qual as cores verde, amarela e vermelha indicam ao consumidor o custo de geração de energia elétrica no país, dependendo das condições de geração do sistema hidrelétrico brasileiro. Do histórico do sistema de bandeiras, foi extraído que o ano inteiro de 2015 até fevereiro de 2016 o sistema esteve em bandeira vermelha, o que indica um custo mais alto para geração de energia elétrica, uma vez que o nível dos reservatórios estava baixíssimo. A partir de abril de 2017 houve novamente alguns meses deste ano com bandeira vermelha e em 2018 esta foi acionada dos meses de junho a outubro, pois neste período houve novamente problema de estiagem. Já, em 2019, a bandeira vermelha esteve presente nos meses de agosto, setembro e novembro, o que indica que a estiagem virou um problema recorrente nos reservatórios de UHE (ANEEL, 2020).

O problema de escassez de água que atravessou grande parte do país em 2014 levou à aprovação do projeto de instalação de flutuadores solares fotovoltaicos em algumas usinas hidrelétricas pelo Ministro de Minas e Energia, Eduardo Braga, devido ao baixíssimo nível de água nos reservatórios, que em consequência reduziu bastante o potencial de geração de energia hidrelétrica. Estes painéis fotovoltaicos transformam a energia solar absorvida em energia elétrica, aumentando assim a produção de uma mesma usina. Duas grandes barragens controladas pela estatal Eletrobrás foram escolhidas para estrear o projeto: lago de Sobradinho (BA) no rio São Francisco e a barragem de Balbina (AM) (Jornal Estadão de SP, 2015).

Estudos feitos pela Empresa de Pesquisa Energética (EPE) apontaram que o uso pleno do potencial solar do País poderia gerar até 287 mil GWh por ano somente

no ambiente residencial. Isso equivale a mais de duas vezes o consumo residencial de energia contabilizado atualmente (Jornal Estadão de SP, 2015).

Deste modo, para melhor aproveitamento de uma usina hidrelétrica, alguns reservatórios adotaram a prática de instalação de sistemas fotovoltaicos flutuantes na sua superfície, e para o seu bom funcionamento é necessário um sistema adequado de ancoragem com o fundo. A proposta do presente trabalho é a ancoragem com concreto do tipo recife artificial. Como esta é uma estrutura que passará toda a sua vida útil num ambiente submerso, foram usados nano e micromateriais como adições e avaliadas, em laboratório, as suas influências na durabilidade do material, para as solicitações pelas quais está sendo projetada. O uso dos nanomateriais foi justificado por se tratar de uma estrutura pontual, que não exige um grande volume de concreto, e que ficará submersa por um longo período, exigindo assim uma alta durabilidade.

Optou-se por estruturas de concreto do tipo recife artificial pelos benefícios que podem trazer para a biodiversidade aquática, tais como: a interação com a fauna e flora, proteção de várias espécies de animais, atração de peixes para aproveitar os locais para se reproduzirem, entre outros. A estrutura facilita também a circulação de água, o que ocorreria com maior dificuldade em um concreto denso. De acordo com Portella et al. (2001), os recifes artificiais servem de substrato para o desenvolvimento da fauna e flora algal, típicas dos ambientes rochosos, e, quando bem projetadas, tais estruturas podem proporcionar melhoria de vida das comunidades pesqueiras locais, com preservação do meio ambiente, promoção e conservação da biodiversidade e, sobretudo, com aumento das atividades pesqueiras.

A colocação de painéis fotovoltaicos pode afetar, de certa forma, o ambiente natural do reservatório pela redução da incidência de luz até o fundo, que em consequência vai reduzir a quantidade de algas, comprometendo outros organismos que habitam no local. Assim, uma forma de amenizar essa consequência, está na colocação de estruturas que, além da função mecânica de ancorar os painéis flutuantes, cumpram com uma missão natural de interagir com os outros organismos presentes no meio, apresentando uma segunda função denominada como “medida de compensação ambiental”.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Investigar a influência da adição de micro (sílica ativa e metacaulim) e nanomateriais (nano óxidos de SiO_2 e Al_2O_3), pelo estudo das propriedades mecânicas, físicas, químicas e eletroquímicas, na durabilidade de concretos submersos do tipo recifes artificiais.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver um layout adequado do sistema de ancoragem dos painéis fotovoltaicos flutuantes a serem instalados no reservatório da UHE Santa Clara, localizada no interior do estado do Paraná, de concreto do tipo recife artificial, levando em consideração a biota, em especial os peixes e microorganismos que habitam no local, assim como os seus respectivos predadores.
- Desenvolver um estudo de traço de concreto, para o qual será considerada a ação mecânica principal que atuará no bloco de ancoragem (coluna da água equivalente a cota máxima do reservatório) e a ação que afeta a durabilidade deste, provocada por eventuais correntezas de água.
- Elaborar um modelo piloto do reservatório que simule a correnteza da água e a erosão que possa causar no bloco.
- Investigar a degradação do concreto e da armadura, por corrosão, utilizando as técnicas mais pertinentes em cada caso, para todos os traços.
- Avaliar em conjunto, para todos os traços, as propriedades mecânicas, físicas, químicas e eletroquímicas dos concretos, para entender o comportamento na sua durabilidade ao longo do período de exposição laboratorial.

1.3 CONTRIBUIÇÃO TECNOLÓGICA

No trabalho foi avaliado o sistema de ancoragem, em concreto armado do tipo recifes artificiais fluviais (RAF), de painéis flutuantes fotovoltaicos no reservatório da UHE de Santa Clara (PR), no município de Candói, e está inserido no contexto do P&D Aneel 2945-1000/2017, desenvolvido pelo Lactec para as Centrais Elétricas do

Rio Jordão (Elejor) intitulado “Avaliação de sistemas elétricos fotovoltaicos flutuantes, estáticos e dinâmicos e suas implicações ambientais no meio aquático: estudo de caso na barragem UHE Santa Clara”.

1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO

O trabalho está dividido em sete capítulos. Neste capítulo foi apresentada uma introdução do assunto, assim como a sua justificativa e os objetivos gerais e específicos da pesquisa.

No segundo capítulo, está apresentado um referencial teórico, englobando a utilização de nanomateriais na construção civil, os sistemas de painéis fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de UHE, e recifes artificiais marinhos e fluviais. Também, está apresentado um estado da arte contemplando estudos de nano e microadições ao concreto, relevantes para este trabalho.

Os materiais empregados e a metodologia adotada para a realização desta pesquisa estão descritos no terceiro capítulo.

Os resultados obtidos estão devidamente apresentados e discutidos no quarto capítulo.

No quinto e sexto capítulo estão apresentadas as considerações finais do trabalho e conclusões, respectivamente.

No sétimo e último capítulo tem-se algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.5 PUBLICAÇÕES RESULTANTES

No presente trabalho foi gerado, até o momento, três artigos já submetidos e publicados em meio técnico-científico, um para simpósio, outro para congresso e um para revista, dispostos na sequência:

- ORELLANA, J. P. L.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; ALBERTI, E. L. Estudo do desempenho mecânico e físico de concretos com adição de nanosílica e nanoalumina coloidais. 4º Simpósio Paranaense de Patologia das Construções (4º SPPC), Curitiba, Brasil, 2019.
- ORELLANA, J. P. L.; PORTELLA, K. F.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; BRONHOLO, J. L.; PALUDO, R.; ALBERTI, E. L. Recifes artificiais fluviais: uma

inovação com estruturas de concreto armado para ancoragem de ilhas de painéis fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de UHE. 61º Congresso Brasileiro do Concreto CBC2019 – IBRACON, Fortaleza, Brasil, 2019.

- ORELLANA, J. P. L.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; ALBERTI, E. L. Estudo do desempenho mecânico e físico de concretos com adição de nanosílica e nanoalumina coloidais. Revista Técnico-Científica do CREA-PR, 2019.
- ORELLANA, J. P. L., BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., SENISKI, A. S.; ALBERTI, E. L. Nanotechnology applied at civil construction: an innovation in the durability of concrete structures. Artigo em fase de elaboração para submissão na revista Construction and Building Materials.
- ORELLANA, J. P. L., BRAGANÇA, M. O. G. P., PORTELLA, K. F., ALBERTI, E. L. Durability of concrete blocks with the additions of silica fume and metakaolin for application of fluvial artificial reefs. Artigo em fase de elaboração para submissão na revista Construction and Building Materials.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em quatro partes: utilização de nanomateriais na construção civil, sistemas fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de energia, recifes artificiais marinhos e fluviais e, um estado da arte sobre a utilização de nano e micromateriais utilizados como adição ao concreto.

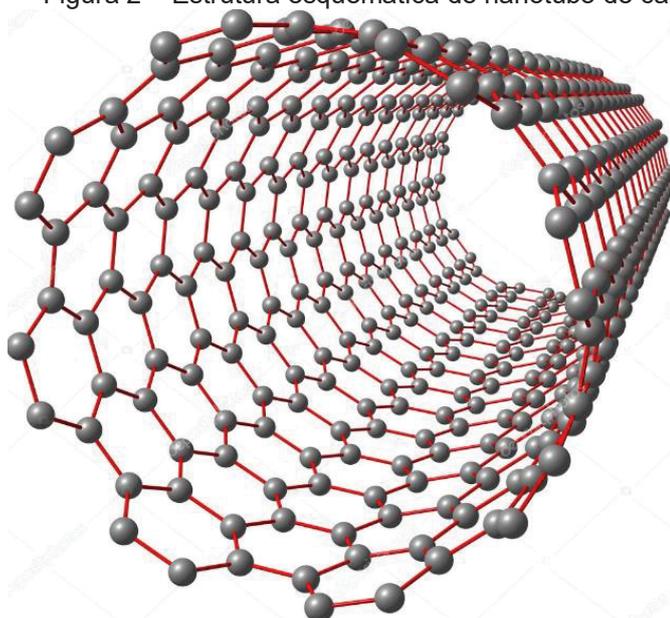
2.1 UTILIZAÇÃO DE NANOMATERIAIS NA CONSTRUÇÃO CIVIL

O recente avanço da nanotecnologia vem causando impactos positivos nos materiais de construção civil. Vários autores (SANCHEZ et al., 2010; BEHFARNIA & SALEMI, 2013; AMIN et al., 2013; MOHSENI et al., 2015; BRAGANÇA^a et al., 2016) afirmaram que a melhor compreensão da micro e nanoestrutura de materiais cimentícios pode levar a uma nova geração de concretos, que são mais resistentes e duráveis do que as matrizes cimentícias usualmente empregadas atualmente. A melhoria nessas propriedades pode aumentar o campo de aplicação dos materiais de construção civil (ANDRADE et al., 2018).

Entre os diferentes nanomateriais que vêm sendo estudados podem-se destacar os nanotubos de carbono (NTCs), que são formados apenas por elementos de carbono num arranjo hexagonal, os quais se enrolam em forma de cilindro. Trata-se de tubos de folhas de grafeno (folha planar de átomos de carbono em ligação sp^2 , reunidos em uma estrutura cristalina hexagonal) com diâmetro em nano-escala. Segundo o CDTN (Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear), a ligação carbono-carbono é a mais forte encontrada na natureza. A estrutura do nanotubo de carbono está mostrada na Figura 2.

No que diz respeito ao seu uso em concreto, Li et al. (2004) afirmaram que os nanotubos de carbono agem como pontes através de pequenos poros e fissuras. Além disso, os NTCs são “empacotados” com o C-S-H. O resultado, é a alta resistência de aderência entre o NTC e a matriz de cimento. Os autores também mostraram, usando a técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, que a adição de NTCs refinou os poros de compostos cimentícios.

Figura 2 – Estrutura esquemática do nanotubo de carbono



FONTE: Davies (2013)

Outras nanopartículas que vêm sendo estudadas como adição ao concreto são a nanosílica (nano-SiO₂), óxido de titânio nanométrico (nano-TiO₂), a nanoalumina (nano-Al₂O₃) e a nano-magnetita (nano-Fe₃O₄) (SANCHEZ et al. 2010; BRAGANÇA^b et al. 2016; SANCHEZ et al, 2016).

De acordo com Sanchez et al. (2010) a nanosílica melhora a trabalhabilidade e a resistência do concreto, aumenta a resistência à penetração de água e ajuda a controlar a lixiviação de cálcio, que está intimamente associada a vários tipos de degradação do material. A nanosílica, adicionalmente, acelerou as reações de hidratação do C₃S como resultado da superfície específica elevada e altamente reativa das nanopartículas. Este nanomaterial mostrou-se mais eficiente em termos de resistência mecânica do que a sílica ativa. A nanosílica não se comporta apenas como um preenchedor para melhorar a microestrutura, mas, também, como ativador para promover reações pozolânicas (OLIVEIRA, 2019).

A nano-TiO₂ se mostrou muito eficaz para a autolimpeza do concreto e oferece o benefício adicional de ajudar a limpar o ambiente. O concreto contendo nano-titânia atua desencadeando uma degradação fotocatalítica de poluentes, como NO_x, monóxido de carbono, SO₂, clorofenóis e aldeídos provenientes de emissões veiculares e industriais (BONATO^a et al., 2014; BONATO^b et al., 2014). Além de conferir as propriedades de autolimpeza, alguns estudos mostraram que a nano-TiO₂ pode acelerar a hidratação precoce do cimento Portland, melhorar a resistência à

compressão e à flexão e melhorar a resistência à abrasão do concreto. No entanto, verificou-se também que o envelhecimento devido à carbonatação pode resultar em perda de eficiência catalítica (SANCHEZ et al., 2010).

Sobre a nano- Al_2O_3 , Sanchez et al. (2010) afirmaram que a adição aumentou o módulo de elasticidade (até 143% a uma dosagem de 5% de nanoadição), mas, teve-se um efeito limitado na resistência à compressão. Behfarnia e Salemi (2013), além de melhorias no desempenho mecânico de concretos com adição de nanoalumina, obtiveram um resultado positivo de resistência ao congelamento, inclusive, melhor que o concreto contendo nanosílica. De acordo com os autores, estes resultados foram possíveis também por causa das características de pozolanicidade conferidas ao material pela alumina, as quais levaram ao aumento da densidade da matriz e diminuição da presença de poros e vazios na microestrutura.

De forma similar às demais nanoadições, a utilização da nano-magnetita proporcionou a melhora das propriedades mecânicas com o tempo de hidratação e a redução da penetração de íons cloreto, quando em comparação aos materiais de referência. Essa alteração das propriedades foi discutida no trabalho de Amin et al. (2013) e Bragança^a et al. (2016), justificada pela formação do composto ilavita, um produto resultante da reação entre o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e o Fe_3O_4 que apresentou propriedades de preenchimento de vazios similares à etringita, propiciando a obtenção de uma matriz cimentícia de microestrutura mais densa e homogênea.

Bragança^a et al. (2016) fizeram um estudo eletroquímico de concretos contendo nanomagnetita e concluíram que estes concretos apresentaram menor suscetibilidade à corrosão do que o traço sem adição, o que poderia ser atribuído ao refinamento dos poros e à produção de uma matriz de cimento com uma microestrutura mais homogênea. Os autores avaliaram também ataque por cloretos e sulfatos, e para as amostras da câmara de névoa salina (exposição por cloretos), foram identificados picos de baixa intensidade, correspondentes aos sais de Friedel e de Kuzel, estes últimos encontrados nas amostras com nanoadição. Segundo Bragança^a et al. (2016), estes produtos são formados devido a reação entre os hidratos disponíveis na pasta de cimento e os íons cloreto e, similar à etringita, tenderam a se acumular nos poros e vazios de concreto, tornando a matriz cimentícia mais homogênea.

2.2 SISTEMAS FOTOVOLTAICOS FLUTUANTES EM RESERVATÓRIOS DE USINAS HIDRELÉTRICAS

Células fotovoltaicas convertem a irradiação solar em energia elétrica, no entanto, em torno de apenas 15 a 20% da irradiação incidente é convertida em eletricidade, e o restante é transformado em calor. Os painéis fotovoltaicos apresentam grande durabilidade e o aproveitamento energético é realizado tanto pela irradiação direta (em dias ensolarados) quanto pela difusa (em dias nublados) (AHLERT, 2017).

Painéis fotovoltaicos flutuantes compreendem um conceito novo de aplicação de geração solar, com ainda poucos projetos em operação ao redor do mundo. Esses sistemas podem ser instalados em lagoas, lagos, reservatórios, canais, barragens, oceanos, entre outros.

Alguns estudos apontaram a utilização de painéis fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de usinas hidrelétricas. Strangueto (2016) citou algumas vantagens e desvantagens do uso destes.

Dentre as vantagens advindas de sua utilização, pode-se citar:

- menores temperaturas de operação devido à proximidade ou mesmo ao contato com a água (dependendo do tipo de estrutura e painéis utilizados);
- menor taxa de evaporação da água, o que deixa mais água nos reservatórios, permitindo uma maior geração de energia pelas hidrelétricas ou um maior volume de água que pode ser utilizado para o abastecimento de cidades, na irrigação de plantações e outras aplicações;
- menor proliferação de algas, devido à diminuição da penetração da luz nas águas e conseqüente diminuição da fotossíntese desse tipo de vegetação.

No entanto, tais sistemas podem apresentar certas desvantagens, entre as quais pode-se citar:

- dificuldade de acesso ao sistema;
- necessidade de ancoragem adequada do arranjo, para que os painéis fiquem sempre voltados ao sol e para que as ondas não o movam;
- adequação da inclinação dos painéis para que os ventos não gerem forças muito grandes no arranjo, que poderiam fazer os painéis saírem dos encaixes;
- necessidade de proteção adequada de alguns materiais contra a corrosão provocada pelo contato constante com a água.

Strangueto (2016) realizou uma estimativa do potencial brasileiro de produção de energia elétrica por meio de sistemas fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de hidroelétricas, pesquisando áreas das UHE brasileiras para estabelecer um arranjo fotovoltaico flutuante melhor adaptado ao caso brasileiro. Foi estudada a geração de energia fotovoltaica em 165 empreendimentos, com auxílio do software PVsyst, para obtenção dos dados. Assim, a autora estimou a geração anual de energia elétrica a partir dos sistemas fotovoltaicos flutuantes em todos os empreendimentos analisados em 4.443 TWh. Foi observado, também, que as usinas cujos reservatórios oferecem maior potencial de geração fotovoltaica flutuante são, respectivamente, Balbina, Sobradinho, Tucuruí I e II, Porto Primavera, Furnas, Ilha Solteira, Serra da Mesa, Três Marias e Itaipu. Balbina, Sobradinho e Porto Primavera já apresentam os sistemas flutuantes.

Ahlert (2017) fez um estudo partindo de alguns dados obtidos por Strangueto (2016) para dimensionar um projeto de usina fotovoltaica flutuante para um reservatório de hidrelétrica no Brasil, incluindo simplificadamente a viabilidade financeira do projeto. A usina hidrelétrica foi selecionada dentre as de maior potencial de geração fotovoltaica flutuante, em que foi escolhida a usina cujo reservatório apresentou as condições mais favoráveis para a aplicação do projeto, considerando as usinas citadas no parágrafo anterior. A partir dos critérios utilizados para a seleção, concluiu-se pela aplicação do projeto sobre o reservatório da Hidrelétrica de Furnas, localizada em Minas Gerais. O sistema se mostrou viável financeiramente ao apresentar tempo de retorno de 19 anos e lucro acumulado após 25 anos de R\$ 11.881.114,34, considerando um investimento de R\$ 25.000.000,00 e custo anual de operação e manutenção de R\$ 250.000,00 por bloco de geração de 2,5 MWp.

Um sistema fotovoltaico flutuante no lago da hidrelétrica de Balbina (BA) está mostrado na Figura 3.

Figura 3 – Sistema fotovoltaico flutuante no reservatório da UHE de Balbina



FONTE: Ahlert (2017).

2.3 RECIFES ARTIFICIAIS MARINHOS E FLUVIAIS

Por definição, recife é um rochedo ou série de rochedos perto da costa, submersos ou a pequena altura do nível do mar (FEREIRA, 2013). Podem ser de origem natural, sendo também chamados de recifes biológicos, como os recifes de coral, de algas calcárias e de acumulação detrítica (estromatólitos, recifes de arenito e bancos de fanerógamas marinhas), ou de origem artificial, conhecidos como recifes artificiais, lançados pelo homem no ambiente marinho (BOINA, 2008).

Os recifes artificiais são definidos como estruturas inseridas no meio aquático, seja acidental ou propositalmente, a fim de fornecer substrato consolidado que permita a fixação de espécies sésseis, criando a oportunidade de surgimento de toda uma comunidade biológica (CASTANHARI et al., 2012).

Segundo Castanhari et al. (2012) recifes artificiais podem ser construídos a partir de uma enorme variedade de materiais, que vão desde materiais naturais, como rochas e bambus, até concretos desenvolvidos especialmente para a sua construção. Boina (2008) relatou que os recifes artificiais são construídos com matérias primas como aço, plástico, pneus e carcaças de navios, além do concreto. Segundo a autora, os recifes artificiais são amplamente utilizados como ferramenta para o manejo da pesca, isto é, fornecer um substrato para organismos bentônicos, os quais atraem peixes importantes comercial e recreacionalmente; proteção de áreas marinhas contra a pesca ilegal; e, mais recentemente, para a preservação e reabilitação de habitats

naturais. Ainda, segundo Portella et al. (2001) os recifes artificiais permitem a fixação de algas (pastagens naturais) servindo, inclusive, de abrigo para diversos outros organismos subaquáticos, de seus respectivos predadores.

Um recife artificial e a interação da fauna e da flora do seu entorno está apresentado na Figura 4.

Figura 4 – Recife artificial e sua interação com o meio



FONTE: Andreotti (2014).

No entanto, de acordo com Castanhari et al. (2012), se os recifes artificiais são implantados sem os cuidados necessários, podem causar impactos negativos, como alteração na linha da costa, perda de estruturas pela inadequação do substrato, conflitos entre grupos de usuários distintos, entre outros. Os autores mencionaram também como a escolha do material de construção dos recifes artificiais pode vir a ter um impacto negativo, pela exposição da biota a eventuais substâncias químicas geradas pelo material que os confeccionou.

Por esse motivo, faz-se necessário realizar uma análise criteriosa antes da implantação de qualquer estrutura, seja em água doce ou água marinha, não somente do material a ser empregado para a realização do recife artificial, mas, também, em todas as considerações como forma, tamanho, localização, entre vários outros fatores que podem influenciar em toda a biodiversidade local. Segundo Nakamura (1985), o

recife artificial deve ser desenhado e confeccionado levando em consideração o material disponível e as necessidades de habitat das espécies que se deseja associar.

Alguns benefícios e prejuízos foram citados por Lukens (1997) na aplicação do concreto para a construção de recifes artificiais:

- benefícios, como a alta compatibilidade com o meio, durabilidade, estabilidade, pronta disponibilidade, facilidade de se obter a forma desejada, boa superfície para fixação e desenvolvimento de organismos incrustantes;
- prejuízos, por ser, normalmente, um material pesado, o que pode levar a afundamento no substrato e dificulta o transporte e fundeio, dependendo de equipamentos pesados para a implantação do módulo. Peças pequenas podem ser difíceis de serem empilhadas durante a implantação.

Portella et al. (2001) relataram a importância da composição química superficial de uma estrutura do tipo recife artificial, pois esta pode afetar o ancoramento, e por sua vez, o crescimento de animais e plantas no seu entorno, devido ao fato de tais organismos fixarem em estruturas com pH próximo à água do mar. No entanto, sabe-se que a pasta de cimento hidratada possui um pH muito superior ao da água, isto é, em torno de 12,5, o que poderia comprometer a fauna e flora do entorno onde será colocada a estrutura. A influência do tipo de agregado também foi pesquisada e há preferência pelos agregados a base de carbonato de cálcio, ao invés do granito.

Assim, Portella et al. (2001) realizaram os seus estudos de dosagem e desempenho de recifes artificiais de concretos expostos a 17 m de profundidade na costa do estado do Paraná, e um dos pontos de análise principal da estrutura, foi o pH, no qual se adotaram práticas como a adição de vários teores de sílica ativa (5, 10 e 15% em relação à massa de cimento) e, também, a adição de sílica líquida (30, 35 e 40%). Outra prática adotada pelos pesquisadores foi a da lavagem dos corpos de prova, de forma a proporcionar uma corrente de água capaz de lavar e consequentemente diluir os íons hidroxila presentes na pasta de cimento, como produtos da hidratação. Finalmente, foi usada, como última prática, a adoção de uma solução de ácido bórico, a 20 g/l, na qual alguns cps eram curados e, em outra parte dos cps, a solução era utilizada no amassamento do concreto, no estado fresco. Todas essas ações levaram à redução do pH do concreto, principalmente as que apresentaram sílica ativa na sua composição, com destaque para uma redução maior

de pH o traço com 15% da sílica ativa, cujo concreto teve o menor pH dentre todos, chegando a 11,4.

Portanto, seja em água doce ou água salgada, o pH é um parâmetro importante a ser avaliado previamente à colocação de alguma estrutura deste tipo, pois esta pode perder a sua função natural de fixação da biota, além de comprometer o desenvolvimento de organismos sésseis que habitam no seu entorno.

2.3.1 Recifes artificiais e a resposta da comunidade do seu entorno

A instalação de estruturas artificiais em um determinado meio certamente afetará, positiva ou negativamente, a vizinhança que está no seu entorno. Com os recifes artificiais não é diferente.

Dos Santos et al. (2010) avaliaram a resposta de várias espécies de peixes ao aumento da distância de recifes artificiais na costa norte do estado do Rio de Janeiro. Os autores relataram que mais de 40 espécies de peixes foram registradas para serem associadas a recifes de diferentes materiais e complexidades, mas, principalmente, na forma de módulos de concreto, o mais efetivo em atrair e abrigar peixes. No geral, a implantação de estruturas artificiais no fundo homogêneo é considerada uma alternativa promissora para mitigar as perdas locais de recursos pesqueiros e aumentar as populações de peixes.

Os autores observaram que a riqueza e a abundância das espécies de peixes variaram significativamente com a distância dos recifes. Os seus resultados mostraram que a variedade de espécies diminuiu exponencialmente com a distância do recife, enquanto a abundância dos peixes diminuiu linearmente, para as distâncias de 0, 50, 100 e 300 m que foram analisadas neste estudo. No geral, a abundância e a variedade de cardume foram significativamente maiores nas distâncias de 0 e 50 m dos recifes do que as assembleias localizadas a 300 m de distância. Dos Santos et al. (2010) também fizeram uma comparação do tipo de espécies que foram atraídas pelos recifes artificiais, dependendo da época do ano. Do total de espécies analisadas apenas 29,1% foram comuns entre as estações seca e chuvosa. Segundo os autores, um motivo para a presença de espécies exclusivamente durante o período seco pode estar relacionado com a perda de eficiência dos recifes artificiais na atração de espécies mais demersais e dependentes do recife, juntamente com o aumento da contribuição de espécies de pequeno tamanho, transitórias ou mais oportunistas,

sempre que persistem períodos severos e prolongados de águas turvas. Vale ressaltar que a redução da variedade de espécies e a abundância de peixes com o aumento de distância de recifes não foi afetada pelo período do ano.

Sherman et al. (2002) relataram trabalhos que mostraram que espaços vazios no meio do recife foram ideais para atrair peixes. Em contraste, trabalhos mais recentes indicaram que a diminuição do espaço vazio e o aumento da complexidade de um recife podem afetar a estrutura do cardume. Assim, um dos objetivos do trabalho destes autores foi avaliar o espaço vazio e a complexidade no design de recifes artificiais.

Assim, Sherman et al. (2002) avaliaram no seu estudo o comportamento de três tipos de recifes artificiais no que diz respeito à atração de peixes. O que variou em cada tipo foi o design do recife, sendo:

- linha flutuante de 10 m;
- um bloco de concreto com um vazio no espaço central;
- sem linha flutuante ou bloco de concreto

Vale ressaltar que em todos os casos cada recife apresentou a forma de hemisfério. Os resultados mostraram que os blocos com vazio central no seu interior obtiveram um maior potencial de atração de uma variada quantidade de cardume, apresentando assim um maior número de indivíduos, espécies e biomassa que os recifes artificiais dos outros casos. Os seus resultados destacaram a importância da complexidade estrutural em recifes artificiais projetados para aumentar a diversidade de peixes.

Castège et al. (2016) estudaram a composição da comunidade de peixes associada à recifes artificiais em duas localidades francesas, ao longo da costa de Landes, no sul do golfo de Biscaia: uma delas próxima a Mimizan (Porto AR), de 12 a 25 m de profundidade, e o segundo perto de Capbreton Canyon (Capbreton AR), a 18 m de profundidade. Segundo os autores, as respostas dos peixes aos recifes foram frequentemente afetadas por fatores específicos do local relacionados ao design, tamanho e complexidade dos recifes, características da área, proximidade a outros recifes e fatores biológicos como competição e mortalidade.

Das quatro estações analisadas por Castège et al. (2016) no Porto AR (uma barcaça e três de concreto), a maior riqueza dos peixes foi encontrada na barcaça. Isso foi possível devido ao fato de que a barcaça pode ser mais complexa do que os

módulos de concreto, fornecendo mais recursos espaciais disponíveis para peixes, ou também pelo seu relevo vertical. Já, pela análise das três estações de concreto, a que obteve maior riqueza de espécies foi a que apresentou um projeto mais complexo (7 módulos) seguida da que tem 3 módulos, ficando por último a de design mais simples (1 módulo).

Em Capbreton AR, no entanto, Castège et al. (2016) analisaram duas estações: typi e tubos de concreto. O typi tinha uma estrutura mais complexa do que os tubos de concreto por uma arquitetura com vazios, abrigo, relevo vertical e heterogeneidade. Assim, os autores acreditaram que este poderia ter atraído novas espécies específicas do local, e argumentam que a limitação de habitat é o principal fator que determina a composição específica do cardume no recife artificial por meio da disponibilidade de alimento ou abrigo.

Pela análise das duas localidades em conjunto, Castège et al. (2016) concluíram que as duas estações do Capbreton AR obtiveram uma variedade de espécies superior às estações do Porto (AR), sendo que os tubos de concreto apresentaram a maior variedade absoluta de espécies, seguido pelo typi e não muito atrás a estação de barcaça, pertencente ao Porto AR. Os autores atribuíram, em primeiro lugar, ao fato da complexidade destes recifes artificiais, em ordem decrescente de acordo com a riqueza e abundância de peixes encontrados, mas, também, a localização de ambos, que poderia explicar algumas diferenças entre as espécies registradas, particularmente a distância entre eles, de 60 km.

Davis & Smith (2017) examinaram os efeitos de proximidade de paredes de recife naturais e artificiais em cardume com um sistema de recife temperado, localizado no estuário de Port Stephens em New South Wales (NSW), Austrália. O estudo foi avaliado por meio de três fatores:

- tempo: estudo realizado em dois anos (avaliação para cada ano);
- distância entre paredes: fixadas quatro distâncias (0, 10, 20 e 30 m);
- tipo de parede: natural e artificial.

Os autores verificaram que as paredes verticais suportam conjuntos de peixes mais densos e diversificados do que as áreas de recife planas ou com declive suave. Este efeito foi detectado tanto nas paredes artificiais como nas naturais, com a magnitude do cardume aumentando com a influência do comprimento e a altura das paredes. Os resultados mostraram que a riqueza e abundância de peixes foram mais

altas nas proximidades das paredes dos recifes naturais e artificiais, pois foi observado um maior número tanto de indivíduos como de espécies em regiões muito próximas às paredes (a 0 m); os efeitos das paredes na variedade e abundância das espécies de peixes aumentaram com o seu aumento do tamanho, tanto em comprimento, quanto em altura.

Davis & Smith (2017) destacaram que as mudanças observadas no cardume, nas paredes e seus entornos, foram potencialmente atribuíveis a vários fatores, como peixes que necessitam de alimento, abrigo, condições ambientais adequadas e locais para desova e recrutamento. Neste estudo, porém, não foi encontrada uma diferença significativa entre os recifes naturais e artificiais no primeiro ano, mas foram identificadas diferenças no cardume, com maior abundância e riqueza de espécies de peixes em recifes naturais do que nos recifes artificiais no segundo ano. Portanto, os resultados não confirmaram inequivocamente a hipótese inicial dos autores de que a riqueza e a abundância de espécies de peixes são maiores em paredes naturais do que em paredes artificiais.

2.4 USO DE NANO E MICROADIÇÕES NO CONCRETO - ESTADO DA ARTE

Como foi visto na seção 2.1, vários tipos de adição nanométrica vêm sendo usados no concreto e, assim sendo, foi feito um referencial teórico para as mais usuais. A seguir, está apresentado o estado da arte dos óxidos nanométricos mais estudados como adição ao concreto, já vistos nessa seção, e também de alguns micromateriais, como é o caso da sílica ativa e o metacaulim.

2.4.1 Nanosílica (nano-SiO₂)

Sánchez et al. (2016) avaliaram as propriedades reológicas e mecânicas de um concreto auto adensável com adição de sílica ativa e nanosílica. Os teores de cada adição, em relação à massa de cimento, foram de 2,5%, 5,0% e 7,5% para cada tipo de adição, além de misturar os dois tipos de adição em teores de 2,5%/2,5%; 5,0%/2,5% e 2,5%/5,0% de nanosílica e sílica ativa, respectivamente. Para avaliar as propriedades reológicas, os autores realizaram os ensaios para a obtenção do diâmetro, a taxa e o tempo de escoamento (T_v) pelo funil V, pela Caixa L e pelo anel J. Por meio dos ensaios, foi concluído que os concretos que apresentaram menor

fluidez e maior coesão foram aqueles com adição de nanosílica, enquanto os concretos com sílica ativa não diferiram muito do concreto sem adição. Além disso, a adição de nanosílica levou a um maior teor de aditivo super plastificante.

Quanto aos ensaios mecânicos, Sánchez et al. (2016) constataram que os concretos com maior resistência à compressão foram os que continham nanosílica, em ordem crescente conforme aumenta o teor de adição, porém houve apenas um traço com resistência maior do que estes, que foi o traço misto com 2,5% de cada adição. No ensaio de tração indireta todos os cps que apresentaram adição mostraram um melhor desempenho que o traço sem adição, porém não houve diferença considerável de resultado entre a nanosílica e sílica ativa para este ensaio. Finalmente, os traços somente com nanosílica apresentaram módulo de elasticidade menor do que os outros traços, que tiveram um desempenho muito parecido com o concreto de referência.

Behfarnia & Salemi (2013) estudaram a influência da adição de nanosílica e nanoalumina para avaliar a resistência à compressão, absorção de água e resistência do concreto à ciclos de gelo e degelo. Os teores de nano-SiO₂ foram de 3, 5 e 7% em relação à massa de cimento. Comparado à nanoalumina, os concretos com nanosílica apresentaram melhores resultados quanto a resistência à compressão. O melhor desempenho foi para o teor com 5% de adição. De 5% para 7%, no entanto, houve uma redução de 23,6% no valor deste parâmetro, que pode ser explicada, segundo os autores, devido ao fato que eventuais aglomerados de nanoadição foram mais prejudiciais para teores maiores, pois produziram uma zona de transição da interface mais espessa. Esses aglomerados ou falhas podem ter ocorrido devido a uma dispersão ineficiente do nanomaterial. Quanto à absorção de água, obteve-se como resultado que as amostras com nanoadição, tanto de sílica quanto de alumina, apresentaram uma redução desta propriedade. Quanto à resistência aos ciclos de gelo e degelo, a nanosílica apresentou resultados superiores ao concreto sem adição. O concreto referência teve uma perda de massa de 83,49% após 300 ciclos de gelo-degelo, contra 4,32% de perda para o traço com 5% de NSil e 11,47% de perda de massa para o traço com 3% de nanoalumina.

Mohseni et al. (2015) avaliaram os efeitos de três tipos de nanoadição, sendo estas o nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ e nano-TiO₂, nas propriedades físicas e mecânicas do estado endurecido e, também, nas propriedades reológicas do estado fresco de argamassas auto-adensáveis contendo cinza volante. No estado fresco, foi avaliada

a consistência da argamassa pelo diâmetro do “flow table” e pelo tempo do “Funil V”, e no estado endurecido foram realizados os ensaios de resistência à compressão, absorção de água, resistividade elétrica e o teste de permeabilidade rápida aos cloretos. Os autores estudaram os efeitos destes nanomateriais tanto isolados como utilizados em conjunto, em teores de substituição de 1%, 3% e 5% do peso de cimento.

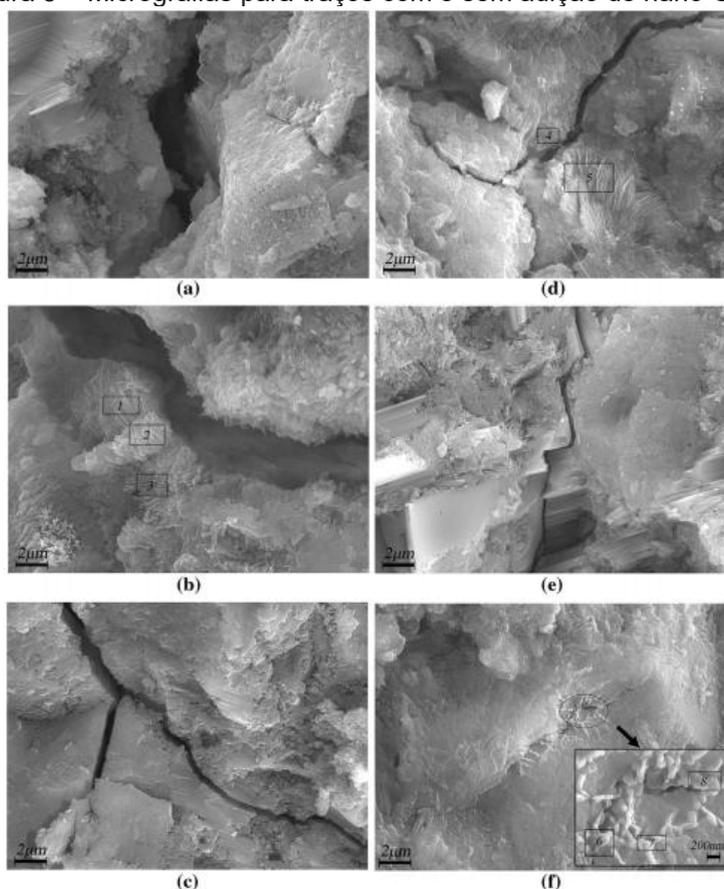
No estado fresco Mohseni et al. (2015) observaram exsudação e segregação das amostras. Os ensaios mostraram que o aumento da adição de nano-SiO₂ aumentou a fluidez, visto que o aumento do teor da nanoadição favoreceu o aumento no diâmetro de espalhamento do “flow table” e diminuiu o tempo de escoamento no “funil V”. No estado endurecido, no entanto, foi o traço com 3% de nanosílica que apresentou maior resistência à compressão, menor absorção de água, maior resistividade elétrica e menor permeabilidade aos cloretos com relação ao traço sem adição e aos outros teores com a mesma nanoadição, com uma redução do teor de 3% para 5% desta. Portanto, foi o traço com adição intermediária que apresentou melhor desempenho em todas as propriedades avaliadas. Analisando o efeito combinado das adições, a nanosílica apresentou melhor desempenho em conjunto com a nano-TiO₂ com um teor de 5% de ambos (2,5% de cada um) em todos os ensaios realizados no estado endurecido.

Liu et al. (2018) realizaram um estudo que avaliou as propriedades relacionadas à permeabilidade em amostras de pasta de cimento contendo adição de nano-SiO₂ com diferentes relações a/c. Estas propriedades foram avaliadas pelo coeficiente de penetração de íons cloreto, realizado pelo método de difusão no estado não-estacionário, pelo coeficiente de permeabilidade à água e pelo coeficiente inicial de sorção de água em pastas de cimento contendo 1,5% de nano-SiO₂ para relações de 0,325, 0,35, 0,375, 0,40, 0,425 e 0,45. Os autores obtiveram, como resultado, uma diminuição dos valores dos coeficientes de difusão de cloreto, de permeabilidade à água e de sorção inicial com a adição de 1,5% de nanosílica, se comparado ao traço sem adição, para a mesma relação a/c, o que foi um indício de que a nanoadição favoreceu a redução de permeabilidade da pasta de cimento. Na análise da hidratação foi observado que o grau de hidratação da pasta, a fração volumétrica de cristais C-S-H e a fração volumétrica dos outros produtos de hidratação foi maior para os traços com adição de nano-SiO₂ para uma mesma relação a/c.

No teste de porosimetria por intrusão de mercúrio, Liu et al. (2018) obtiveram como resultado uma maior quantidade de poros capilares entre 20 e 100 nm nas

pastas sem adição de nanosílica para uma mesma relação a/c, sendo estes poros os principais responsáveis na permeabilidade das pastas. Além disso, foi constatado que o efeito da nano-SiO₂ no refinamento da estrutura de poros da pasta de cimento foi muito mais evidente quando a relação a/c é menor. Por fim, a análise da microestrutura das pastas foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as micrografias mostraram que houve uma formação de produtos no entorno das microfissuras nos traços com adição de nano-SiO₂, diminuindo a sua abertura. A formação destes produtos pode ser atribuída ao fato da reação entre a nanosílica e os cristais de Ca(OH)₂. As respectivas micrografias das pastas de cimento sem adição e com a nanoadição estão apresentadas na Figura 5, onde as micrografias a), c) e e) corresponderam às pastas sem adição e as micrografias b), d) e f) corresponderam às pasta com nano-SiO₂, e as relações a/c representadas de 0,425, 0,375 e 0,325 respectivamente.

Figura 5 – Micrografias para traços com e sem adição de nano-SiO₂



FONTE: Liu et al. (2018)

Flores et al. (2017) investigaram a influência de sílicas de diferente natureza, como quartzo, quartzo ultrafino, sílica ativa e nano-SiO₂ como adição à pastas de cimento na hidratação destas, e nas suas propriedades mecânicas, físicas e reológicas. No que diz respeito à hidratação das pastas, foi constatado que a adição de 2,5% de nanosílica promoveu um aumento significativo nas taxas de reação de hidratação, onde o aumento do calor de hidratação em idades precoces foi atribuído, principalmente, à hidratação do C₃S. Segundo os autores, esse aumento no calor de hidratação pode ser atribuído ao efeito de nucleação das partículas de nanosílica. Nas propriedades reológicas foi observado que as pastas com adição de nanosílica apresentaram uma viscosidade plástica maior que a dos outros traços, aproximadamente, 80% maior que a do traço sem adição. No entanto, a tensão de escoamento foi inferior a dos traços de 2,5% de sílica ativa e 2,5% de quartzo ultrafino e maior que a do traço referência. Isso foi atribuído ao fato da quantidade maior de aditivo superplastificante utilizado para a obtenção da consistência desejada.

Na porosimetria por intrusão de mercúrio, os autores obtiveram como resultado que a quantidade de poros capilares (2,5 a 10 nm) foi maior nas pastas com nanosílica e, também, com sílica ativa do que nos outros traços. Isso foi atribuído pelo fato do refinamento dos poros, promovido principalmente pelas pastas contendo o nanomaterial. Nos ensaios de resistência à compressão foi observado, aos 3 dias, um aumento de 42% e 67% para as pastas com sílica ativa e nanosílica, respectivamente. Aos 7 dias foi observado um comportamento parecido, porém com um aumento no traço com sílica ativa, apenas 7% inferior do traço com nano-SiO₂. Aos 28 dias, no entanto, os traços com nanosílica e sílica ativa não apresentaram diferenças estatisticamente significativas. Este melhor desempenho pode ser atribuído à nucleação heterogênea acelerada, ao empacotamento melhorado destas misturas e à reatividade das partículas nestes tamanhos.

Huang et al. (2020) estudaram os efeitos da adição de partículas mais finas de nanosílica (10 nm) e mais grossas (50 nm) em argamassas. Para tal, as amostras de argamassa ficaram imersas parcialmente em solução de 5% de sulfato de sódio, e realizaram os testes de porosimetria por intrusão de mercúrio, microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X, para verificar as propriedades microestruturais. Os autores realizaram também testes de perda de massa, expansão linear e perda de resistência, para avaliar a influência do ataque por sulfato nas amostras. Os teores de adição de nanosílica foram de 1, 3 e 5% em relação à massa de cimento. Os

resultados indicaram que a incorporação de nanosílica refinou os poros e reduziu a conectividade destes, o que levou à melhoria na resistência ao sulfato das argamassas. Além disto, os autores notaram que o tamanho da partícula influenciou no desempenho das amostras, apresentando a nanosílica mais grossa uma melhoria mais significativa que a nanosílica com partículas mais finas em todos os testes avaliados. Por exemplo, a perda de massa alcançada pelo traço sem adição aos 12 meses foi de 2,74%, enquanto para o traço com 5% de NSil fina foi de 0,04% e para este mesmo traço, mas com a partícula grossa, foi de 0%. Na expansão linear, o traço de referência obteve um valor de 2,49 mm/m após 12 meses, enquanto o aumento do teor de nanosílica favoreceu a redução de expansão linear das argamassas, chegando à valores de 0,28 mm/m para o teor de 5% de NSil fina e 0,02 mm/m para este mesmo teor, mas da NSil grossa.

2.4.2 Nanoalumina (nano- Al_2O_3)

Barbhuiya et al. (2014) estudaram os efeitos da adição de nanoalumina nas primeiras idades da pasta de cimento. Realizaram difratometria de raios X (DRX) do cimento, do nano- Al_2O_3 e da pasta endurecida com 1, 3 e 7 dias de cura, após sua trituração e peneiramento. Os teores de adição na pasta foram de 2% e 4%, e, também, um traço sem adição. As fases identificadas na pasta de cimento pelo DRX foram etringita, portlandita, alita, belita e gipsita para todos os traços, não havendo nenhuma fase nova nas pastas com adição. Foram identificados apenas novos picos aos 7 dias, onde houve um aumento no pico da portlandita, e redução na alita e belita, ficando mais eminente no traço com 4% de nanoalumina. Os autores também utilizaram a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise da microestrutura, e observaram alguns aglomerados de nano- Al_2O_3 para ambos os traços com adição. Pela análise micrográfica por MEV pode-se observar que a microestrutura da pasta contendo a nano- Al_2O_3 foi mais densa que a pasta sem adição. No ensaio de resistência à compressão nas idades de 1, 3 e 7 dias, os pesquisadores não constataram melhoria alguma, mas reforçaram que a nanoalumina possa ter influência na resistência a longo prazo, e deva ser estudada.

Como visto na seção anterior, Behfarnia & Salemi (2013) estudaram a influência da adição de nanosílica e nanoalumina para avaliar a resistência à compressão, absorção de água e resistência do concreto à ciclos de gelo e degelo.

Os teores de nano- Al_2O_3 foram de 1, 2 e 3% em relação à massa de cimento. Apesar de apresentarem resultados inferiores de resistência à compressão do que os concretos com nanosílica, da ordem de 17% para as máximas resistências obtidas nos concretos com as nanoadições, apresentaram uma melhoria, da ordem de 8%, se comparado ao traço sem adição. Esse aumento de resistência à compressão foi provavelmente devido ao rápido consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ formado durante a hidratação do cimento Portland, relacionado à alta reatividade das partículas de nano- Al_2O_3 . Pelos testes de permeabilidade realizados, obteve-se como resultado que as amostras com nanoadição, tanto de sílica quanto de alumina, apresentaram uma menor absorção de água (4,75% e 4,77%, respectivamente, contra 6,17% para o traço sem adição) e quanto maior o teor de adição, menor foi a absorção. Segundo os autores, isso foi atribuído ao fato de que as partículas de nano- Al_2O_3 e nano- SiO_2 recuperaram a densidade de empacotamento de partículas do concreto e, como efeito de nano-fíler, melhoraram a sua microestrutura.

Para determinar a resistência ao congelamento do concreto, Behfarnia & Salemi (2013) mediram, após o número especificado de ciclos de congelamento e descongelamento, de 50, 150 e 300 ciclos, a diminuição na resistência à compressão, a mudança no comprimento, a perda de massa e o aumento na absorção de água nos corpos de prova. O concreto que apresentou melhores resultados foi o que continha a nanoalumina, pois para todos os ensaios avaliados após os ciclos de congelamento e descongelamento, o traço que apresentava 3% de nano- Al_2O_3 apresentou melhor desempenho que o mesmo teor para o nano- SiO_2 . No entanto, todos os traços com adição foram superiores que o concreto sem adição, para a resistência ao congelamento. Por exemplo, após 300 ciclos o traço referência reduziu o seu valor de resistência em 100%, o concreto com 3% de nanosílica reduziu este parâmetro em 28,0% e o traço com 3% de nanoalumina, em apenas 18,19%. Assim, os autores concluíram que esses nanomateriais comportaram-se não apenas como promotores de reação pozolânica, mas, também, como preenchedores, melhorando a estrutura de poros do concreto e densificando a microestrutura da pasta de cimento.

Mohseni et al. (2015), como comentado anteriormente, estudaram as propriedades no estado fresco (espalhamento e tempo de escoamento) e no estado endurecido (resistência à compressão, absorção de água, resistividade elétrica e permeabilidade à cloretos) de argamassas auto-adensáveis com cinza volante e três nano-adições, entre elas o nano- Al_2O_3 . No estado fresco os ensaios mostraram que o

aumento da adição de nano- Al_2O_3 aumentou a fluidez, uma vez que o aumento do teor da nanoadição favoreceu o aumento no diâmetro de espalhamento do “flow table” e diminuiu o tempo de escoamento no “funil V”.

No estado endurecido Mohseni et al. (2015) verificaram que o traço que continha 1% de adição de nanoalumina apresentou melhores resultados de resistência à compressão, se comparado com o traço sem adição e os traços com 3% e 5% deste nanomaterial. Isto, foi observado nos resultados obtidos de absorção de água e resistividade elétrica, nos quais o melhor resultado dentre os traços com adição de nano- Al_2O_3 foi para o teor de 1%. No teste de permeabilidade rápida a cloretos foi obtida uma redução deste parâmetro com a adição de nano- Al_2O_3 se comparado com o traço sem adição, porém todos os teores de adição apresentaram o mesmo patamar de valor de carga passante, indicando que o aumento de nanomaterial não interferiu na melhoria desta propriedade. Pela análise da nanoalumina em conjunto com a nanosílica e nano- TiO_2 , não foi possível chegar a uma conclusão, pois a combinação dois a dois de nano- Al_2O_3 não ofereceu resultados que apresentaram alguma tendência.

Chen et al. (2018) realizaram um estudo dos efeitos do nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, que é uma fase cristalina da nanoalumina que apresenta uma energia superficial mais baixa e de maior reatividade, no processo de hidratação do cimento de aluminato de cálcio (CAC), que é um tipo especial de cimento de alto desempenho utilizado em concretos refratários. Os teores da nanoadição na pasta de cimento foram de 0,5%, 1,0% e 1,5% com relação à massa de cimento, além de um traço sem adição e uma relação a/c de 0,36 para todos os traços. Os resultados da calorimetria isotérmica indicaram uma redução no período de indução, que é o primeiro sinal exotérmico das reações relacionado com a dissolução inicial dos compostos anidros do cimento, e uma aceleração no processo de hidratação do cimento para um aumento no teor de nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, indicando assim que a nanoadição favoreceu o encurtamento do período de indução da hidratação do cimento e acelerou o processo de hidratação.

Com a técnica de difração de raios X, DRX, Chen et al. (2018) observaram que com o aumento da adição de nano- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, as intensidades relativas dos picos característicos de CAH_{10} e C_2AH_8 , principais hidratos do cimento de aluminato de cálcio, foram aumentadas, indicando que o nanomaterial contribuiu para a melhor nucleação e crescimento dos cristais hidratados. Assim, o nanomaterial foi favorável à formação de aluminato de cálcio hidratado neste tipo de cimento. Uma análise

microestrutural por microscopia eletrônica de varredura foi realizada e, para os autores, foi possível notar que os hidratos CAH_{10} e C_2AH_8 formados ocuparam principalmente os vazios da estrutura e, por sua vez, afetaram a resistência mecânica das pastas de cimento. Assim, resistência mecânica da pasta do cimento CAC pode ter sido aumentada devido ao efeito de reforço da nanoadição com a morfologia hexagonal dos cristais formados. Os autores concluíram que o processo acelerado de cristalização promovido pelo nano- γAl_2O_3 levou à formação de cristais menores, o que tornou a microestrutura relativamente mais densa.

Ahmed & Alkhafaji (2020) investigaram a influência da adição de nanoalumina em concretos a serem aplicados em pavimentação rígida de rodovias. Utilizaram teores de 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2,0% em relação à massa de cimento. Os autores testaram os concretos à compressão, à abrasão, e também estudaram a sua microestrutura por MEV/EDS. No resultado de resistência à compressão foi constatada uma melhora para todos os traços com adição, destaque para o traço com 1% de nanoalumina, que obteve um incremento de 36% aos 28 dias, se comparado ao concreto sem adição. No ensaio de abrasão, o traço com 1% também apresentou melhor desempenho dentre todos os traços, com uma perda de massa 78% inferior à obtida pelo traço sem adição, e uma profundidade de desgaste 77% inferior em relação a este. No que diz respeito à microestrutura dos concretos, foi observado que a nanoalumina atuou no preenchimento dos vazios tanto por efeito fíler e atuando como um ativador, visto que a microestrutura dos concretos com adição, em especial do traço com 1% de nanoalumina, apresentou-se mais densificada, com a formação de uma maior quantidade de C-S-H, advindos da atividade pozolânica da nanoadição, reduzindo assim o volume dos microporos.

2.4.3 Adições micrométricas

Dentre as várias adições micrométricas, foi dada a atenção principal à sílica ativa e ao metacaulim, pelos objetivos propostos nesta investigação. A seguir, estão apresentados alguns trabalhos recentes sobre estas adições.

2.4.3.1 Sílica ativa

Zhang et al. (2016) estudaram os efeitos da adição de dois tipos de sílica ativa (uma comum e outra densificada) em pastas de cimento, argamassa e concreto, nas

proporções de 5 e 10% com relação à massa do cimento. As amostras com sílica ativa comum apresentaram um melhor desempenho de resistência à compressão que as com sílica densificada, tanto para as pastas de cimento, argamassas e os concretos. O motivo para tal foi a incidência de aglomerações nos vazios das amostras com a sílica densificada. No entanto, no concreto foi observada uma quantidade menor destas aglomerações, seja pela energia da mistura, e, principalmente, pelos vazios maiores entre o agregado e a pasta. Assim, o índice de atividade de força da sílica ativa densa, que é a relação do incremento da resistência com relação ao traço sem adição, foi superior no concreto (em torno de 18% para o traço com 10% de sílica ativa) que na argamassa (em torno de 6% para o traço com 10% de S.A.), que por sua vez foi maior que a da pasta de cimento (em torno de 5% para o traço com 10% de S.A.). Isto, mostrou um efeito mais significativo de melhoria na zona de transição da interface entre a pasta e o agregado graúdo no concreto.

Um outro parâmetro avaliado por Zhang et al. (2016) foi a orientação dos cristais de hidróxido de cálcio, que se apresentaram paralelos à ZTI. A adição de sílica ativa reduziu o índice de orientação dos cristais de portlandita, melhorando assim as propriedades da zona de transição. Por MEV, os autores analisaram a microestrutura da pasta na superfície da fratura e observaram nos traços com sílica ativa que os cristais de portlandita apresentaram-se mais refinados e firmemente ligados aos produtos de hidratação circundante. Essa mudança dos cristais pode reduzir a espessura e melhorar a ZTI.

Karein et al. (2017) pesquisaram as influências nas propriedades mecânicas e de durabilidade em concretos com adição de 7,5% de sílica ativa em duas formas distintas: em lama e granulada. A primeira foi preparada misturando 40% da sílica ativa com 60% de água e um dispersante, e para a segunda foi utilizado um equipamento para realizar o processo de granulação, na qual foram inseridos o pó de sílica seca e os sólidos do aditivo superplastificante, que foram misturados por ação de um rotor, e, com o lançamento de umidade, foram formados os grânulos. Os autores observaram um aumento de até 22% na resistência à compressão das amostras contendo sílica ativa com relação às sem adição, chegando a 81 MPa aos 90 dias, e perceberam também que a sílica ativa em forma de lama foi mais efetiva que a granulada, possivelmente pelos grânulos que não desintegraram totalmente no interior do concreto, resultando em menor quantidade de formação do C-S-H.

Karein et al. (2017) realizaram, também, o teste de penetração de água (permeabilidade) e obtiveram, como resultado, uma profundidade superior de penetração de água nas amostras sem adição e a menor de profundidade nas que continham sílica ativa em lama. No entanto, as diferenças entre as amostras com os dois tipos de sílica ativa foram insignificantes, se comparadas com os traços sem adição. No teste de resistividade elétrica superficial, as amostras com adição apresentaram desempenho bem superior se comparadas aos traços sem adição, alcançando valores próximos a 100 kΩcm aos 90 dias de medição, resistividade esta cerca de 5 vezes maior que a do traço sem adição, e, além disso, os dois tipos de sílica ativa não apresentaram diferenças significativas entre si de valores de resistividade elétrica, indicando os efeitos semelhantes entre a sílica ativa granulada e em forma de lama.

Por sua vez, no teste de migração rápida de cloretos, foi constatado por Karein et al. (2017) que o uso de sílica ativa reduziu consideravelmente a carga elétrica passante no interior do concreto, em até 80% aos 90 dias de medição, diminuindo assim a permeabilidade a íons cloreto, fato que pode ser explicado, segundo os autores, pela redução da alcalinidade da solução dos poros, tanto pela substituição de parte do cimento, como pela ação pozolânica da adição. Quanto à absorção de água, as amostras com adição apresentaram valores menores, chegando a 20% de redução, com relação às sem adição, que obtiveram os maiores volumes de vazios, devido ao fato da sílica ativa aumentar a taxa de reação de hidratação do concreto, preenchendo os vazios e diminuindo o volume de vazios.

Tripathi et al. (2020) estudaram concretos com substituição de 5%, 10%, 15%, 20% e 25% de sílica ativa submetidos à ataque ácido (8% em solução de ácido nítrico). Os autores avaliaram o teor ótimo de substituição de sílica ativa por meio do melhor desempenho na resistência à compressão, e para esse teor foram avaliadas a perda de resistência, a perda de massa e inspeção visual dos concretos submetidos ao ataque ácido. Foi verificado que o concreto que obteve maior resistência à compressão aos 7 e 28 dias foi o que tinha 20% de sílica ativa, com ganho de cerca de 10% de resistência, se comparado ao traço de referência. Para o concreto com 20% de S.A. foi verificada uma perda de massa de 1,2% após 90 dias de ataque ácido, contra 1,4% para o traço sem adição. No que diz respeito à perda de resistência, foi constatada perda de 15,43% deste parâmetro para o traço de referência após 90 dias de exposição contra 12,62% para o traço com 20% de S.A, nesta idade.

Vale destacar também os estudos de Sánchez et al. (2016) e Flores et al. (2017), que, em conjunto com a nanosílica, utilizaram também sílica ativa nos seus trabalhos, e estes foram apresentados na seção 2.4.1.

2.4.3.2 Metacaulim

Badogiannis et al. (2015) investigaram as influências do metacaulim na durabilidade de concretos auto adensáveis. O material em questão foi usado como substituição ao cimento e ao pó de calcário, sendo este último utilizado como adição. Tanto no ensaio de porosidade aberta como no de sortividade, foi observada uma redução destes parâmetros com a substituição pelo metacaulim com relação ao traço referência, porém, os autores constataram que a sortividade pareceu ser mais suscetível à substituição pelo metacaulim do que a porosidade aberta, isto é, o metacaulim foi mais essencial para o sistema de poros capilares do que para os poros abertos. Na determinação da permeabilidade a gás, foi obtido um coeficiente da ordem de 10^{-17} m² para todas as amostras analisadas. Foi constatado que a incorporação de metacaulim diminuiu o coeficiente de permeabilidade a gás, apresentando uma redução máxima de 34% para uma das amostras (6,9% mk/ag). Embora, a influência na permeabilidade a gás seja semelhante para os dois casos de substituição, a melhoria foi ligeiramente superior (em torno a 6%) quando foi substituído o cimento. Por meio do teste de migração de cloretos pelo estado não estacionário, Badogiannis et al. (2015) demonstraram uma diminuição significativa na penetração de cloretos com a incorporação do metacaulim, expressa pelo coeficiente de migração de cloreto no estado não estacionário (D_{nssm}), da ordem de 10^{-12} m²/s. A redução total deste coeficiente chegou a 96%, traduzindo-se a um aumento da resistência à penetração de cloretos para as amostras contendo metacaulim.

Tafraoui et al. (2016) analisaram a viabilidade da substituição da sílica ativa pelo metacaulim em concretos de ultra alto desempenho, estudando as suas propriedades de durabilidade. No teste de porosidade foi observada uma pequena diferença entre os concretos de ultra alto desempenho com sílica ativa e metacaulim, os quais apresentaram uma quantidade levemente superior de vazios para o caso da última adição (7,1% contra 6,1% no caso do concreto com sílica ativa). No teste de difusão e migração de íons cloreto, o concreto com adição de metacaulim apresentou um coeficiente de difusão efetivo de íons cloreto superior às amostras com sílica ativa,

porém, o mesmo se manteve na faixa de 10^{-14} m²/s, que é da ordem de 1000 vezes inferior que o de concretos convencionais. Por sua vez, os concretos apresentaram uma absorção por capilaridade muito baixa, valores inferiores a 0,5 kg/m², no entanto, as amostras com metacaulim apresentaram valores superiores de absorção capilar em comparação com as amostras com sílica ativa.

Tafraoui et al. (2016) realizaram também um ensaio acelerado de lixiviação com nitrato de amônio, no qual as amostras foram imersas numa solução de nitrato de amônio a 500 g/l, e o objetivo deste foi medir a profundidade de lixiviação aos 19 meses. Com este ensaio, foi concluído que aos 289 dias a profundidade de lixiviação não foi superior a 10 mm, e não houve diferenças significativas entre as amostras com sílica ativa e com metacaulim. Pelo DRX os autores destacaram o quartzo, constituinte da fase granular, as fases anidras do cimento (C₂S e C₃S) e a portlandita, como único hidrato observado, a qual estava em maior quantidade no concreto de ultra alta resistência com sílica ativa, indicando que o concreto com metacaulim apresentou uma maior atividade pozolânica. Pelo MEV/EDS foi possível observar uma quantidade considerável de grãos de cimento não hidratados nesse tipo de concreto e, também, foi constatado teores de enxofre muito baixos, e, principalmente, que nenhum aluminato de cálcio (etringita e monossulfato) esteve presente na pasta, corroborando com os resultados obtidos no DRX.

Andrade et al. (2018) realizaram uma caracterização química e mecânica de pastas de cimento contendo metacaulim e nanosílica coloidal, nas proporções de 10% e 15% de metacaulim, 3% de nanosílica, e uma composição dos dois materiais, utilizando essas mesmas proporções, sendo estas em substituição ao cimento. Foram realizados os ensaios de DRX, termogravimetria (TG), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), resistência à compressão e porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP).

Por DRX, os autores observaram que a intensidade no pico de portlandita do traço com 3% de nanosílica foi inferior ao do traço referência aos 3 dias, porém houve um incremento do mesmo aos 7 dias, indicando que a atividade pozolânica da nanosílica foi preponderante nas primeiras idades, assim como ocorreu nas amostras com metacaulim, que apresentaram um incremento na intensidade do pico de portlandita de 3 aos 7 dias, e após essa idade o mesmo manteve-se constante. Por meio das curvas de TG e da análise diferencial de termogravimetria (DTG) foi quantificado o teor de portlandita em todas as amostras e foi feita uma relação deste

com o seu teor no traço referência. Assim, os autores obtiveram como resultado uma redução significativa do teor de portlandita no traço com 3% de nanosílica aos 3 dias, no entanto, para as pastas com metacaulim, essa redução ficou mais evidente aos 7 dias, o que, segundo os autores, foi devido à atividade pozolânica do nanomaterial ser mais evidente nas primeiras idades, e do metacaulim somente a partir dos 7 dias, o que corroborou com os resultados de DRX. Os autores atribuíram isto ao fato da maior superfície específica da nanoadição, e, principalmente, pelo menor grau de cristalinidade da mesma, o que a confere uma maior velocidade de reação pozolânica, manifestando-se nas primeiras idades.

Por FTIR, Andrade et al. (2018) concluíram que a amostra com 15% de metacaulim e 3% de nanosílica foi a que apresentou o pico de menor intensidade correspondente ao hidróxido de cálcio, demonstrando que esta amostra é a que contém menor quantidade de portlandita dentre as demais. Também, foi analisado o pico correspondente ao C-S-H, e as amostras que apresentaram uma maior quantidade deste produto de hidratação foram as que continham uma composição das duas adições. O desempenho à compressão das pastas com nanosílica foi melhor nas primeiras idades, nas quais a taxa de seu desempenho, com relação ao traço referência foi maior aos 3 dias. No entanto, em idades posteriores, os traços com metacaulim apresentaram um desempenho melhor do que nas idades iniciais, corroborando assim com os outros ensaios. O destaque principal foi para as pastas com ambas as adições, principalmente a que contém 15% de metacaulim e 3% de nanosílica, que apresentou uma maior taxa de desempenho à compressão com relação ao traço referência do que as outras pastas com adição.

Pela porosimetria por intrusão de mercúrio foi possível constatar por Andrade et al. (2018) que as pastas que contêm simultaneamente as duas adições apresentaram uma redução mais considerável do diâmetro médio dos poros com relação ao traço sem adição e, também, obtiveram uma menor porosidade total do que todas as amostras. O traço com 15% de metacaulim apresentou uma porosidade total maior dentre os outros traços, porém, teve uma redução no diâmetro médio dos poros, com relação ao traço referência.

2.4.4 Considerações finais a cerca do estado da arte das nano e micro adições estudadas

Para um entendimento mais didático do estado da arte das adições vistas neste capítulo, todos os trabalhos avaliados nesta seção da revisão bibliográfica a respeito de adições foram sumarizados na Tabela 1.

Tabela 1 - Tabela resumo do estado da arte das adições nano e micrométricas

Referência	Adição	% adicionada	Forma de incorporação	Testes efetuados	Resultados obtidos	Desvantagens
Mohseni et al. (2015)	nano-SiO ₂	1%, 3% e 5%	Pó disperso por agitação mecânica em aditivo e parte da água de amassamento	Propriedades no estado fresco e endurecido (ensaios de resistência à compressão, absorção de água, resistividade elétrica e teste de permeabilidade rápida à cloretos)	O traço com 3% de nanosilica apresentou maior resistência à compressão, menor absorção de água, maior resistividade elétrica e menor permeabilidade à cloretos com relação ao traço sem adição e aos outros teores com a mesma nanoadição	Exsudação e segregação das amostras no estado fresco
Liu et al. (2018)	nano-SiO ₂	1,5%	Pó adicionado ao cimento e realizada uma mistura de ambos	Teste de migração rápida de cloretos; permeabilidade à água; teste de sortividade; porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP).	Diminuição dos valores dos coeficientes de difusão de cloreto, de permeabilidade à água e de sorção inicial, o que é um indicio que a nanoadição favorece a redução de permeabilidade da pasta de cimento	
Flores et al. (2017)	nano-SiO ₂	2,5%	Estado coloidal sem dispersão prévia	Calorimetria isotérmica; testes reológicos; MIP; resistência à compressão e módulo de elasticidade	Aumento significativo nas taxas de reação de hidratação; aumento na viscosidade plástica e redução na tensão de escoamento; e aumento no volume dos pequenos poros capilares	Maior quantidade de aditivo sp requerida para atingir a consistência desejada
Andrade et al. (2018)	nano-SiO ₂	3,0%	Coloidal misturado diretamente à água e ao aditivo	DRX; termogravimetria (TG); espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR); resistência à compressão e (MIP)	Teor de portlandita é bem baixo aos 3 dias, aumentando significativamente aos 7 dias, indicando que a atividade pozolânica é mais intensa nas primeiras idades; resistência à compressão apresentou um melhor desempenho aos 3 dias; redução no diâmetro médio dos poros e na porosidade total	O traço com os melhores resultados, de maneira geral, foi o traço composto da nano-SiO ₂ com o metacaulim, e não só com o nanomaterial em questão

Referência	Adição	% adicionada	Forma de incorporação	Testes efetuados	Resultados obtidos	Desvantagens
Huang et al. (2020)	nano-SiO ₂	1%, 3% e 5%	Misturado com agitador mecânico em água e aditivo SP por 2 minutos. Cimento e areia foram colocados gradualmente na suspensão	Perda de massa; expansão linear das barras de argamassa; perda de resistência; MIP; MEV e DRX.	O incremento da nanoadição favorece a redução da perda de massa, da expansão linear da barra de argamassa e da perda de resistência. A incorporação de nanosílica favorece também na redução do tamanho dos poros e da sua conectividade, melhorando assim o seu desempenho na resistência aos sulfatos.	
Barbhuiya et al. (2014)	nano-Al ₂ O ₃	2% e 4%	Pó adicionado ao cimento e realizada uma mistura e peneiramento seco	Resistência à compressão; DRX; FTIR; e Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	Aumento no pico da portlandita e redução na alita e belita aos 7 dias, ficando mais eminente no traço com 4% de nanoalumina. Nas primeiras idades (1, 3 e 7 dias) não foi identificada melhoria alguma da resistência à compressão	Não foram consideradas idades mais avançadas
Chen et al. (2018)	nano-γ Al ₂ O ₃	0,5%, 1,0% e 1,5%	Pó misturado a seco com o cimento	Calorimetria isotérmica; DRX; termogravimetria; e MEV	A nanoadição favorece o encurtamento do período de indução da hidratação do cimento e acelera o processo de hidratação. O processo acelerado de cristalização promovido pelo nano-γAl ₂ O ₃ leva a formação de cristais menores, o que torna a microestrutura relativamente mais densa	O nano-γAl ₂ O ₃ apresenta maior reatividade que a nanoalumina
Ahmed & Alkhafaji (2020)	nano-Al ₂ O ₃	0,5%, 1,0%, 1,5%, 2,0%	Pó misturado a seco com o cimento com uso de misturador rotativo, por 25 minutos.	Resistência à compressão, resistência à abrasão, MEV/EDS.	Traço com 1% de nanomaterial apresentou o melhor desempenho à compressão, à abrasão, com profundidade de desgaste 77% inferior ao traço sem adição. Também constataram uma melhoria na microestrutura dos concretos com adição, por meio da densificação da ZTI.	Não abordaram com profundidade a técnica de MEV. Poderiam ter estudado mais parâmetros de durabilidade de um pavimento rígido.

Referência	Adição	% adicionada	Forma de incorporação	Testes efetuados	Resultados obtidos	Desvantagens
Zhang et al. (2016)	Sílica Ativa comum e sílica ativa densificada	5% e 10%	Sílica densificada dispersa ultrassom ativa foi com	Resistência compressão, DRX e MEV à	Resistência à compressão maior para as amostras com sílica ativa comum; sílica ativa ajuda na redução da orientação dos cristais CH, melhorando a ZTI, e no refinamento e na ligação destes aos produtos de hidratação circundantes.	Formação de aglomerações de sílica ativa densificada nos vazios, mesmo com dispersão prévia.
Karein et al. (2017)	Sílica Ativa granulada e sílica ativa em lama	7,5%	S.A em lama: mistura de 40% da S.A com 60% de água e um dispersante; S.A granulada: inserção do pó da sílica seca e os sólidos do aditivo sp num equipamento que vai processar a granulação	Resistência à compressão, permeabilidade à água, resistividade elétrica superficial, migração rápida de cloretos e absorção de água	Resistência à compressão da S.A em lama superior à granulada e ao traço sem adição; profundidade superior de penetração de água nas amostras sem adição; amostras com S.A apresentaram resistividade bem superior se comparadas ao traço sem adição; redução da permeabilidade a íons cloreto; redução dos valores de absorção para as amostras com S.A	Formação de aglomerados no interior do concreto que contém a sílica ativa granulada
Tafraoui et al. (2016)	Sílica ativa e metacaulim em concretos de ultra alto desempenho	25%	Mistura de todos os componentes secos em argamassadeira	Porosidade, absorção por capilaridade, difusão e migração de cloretos, ensaio acelerado de lixiviação, DRX e MEV.	Leve diferença na porosidade e na absorção capilar entre as amostras, porém foram maiores na que contém metacaulim; o concreto metacaulim apresentou um coeficiente de difusão efetivo de íons cloreto superior às amostras com sílica ativa; portlandita em maior quantidade no concreto com sílica ativa; e nenhum aluminato de cálcio formado nas duas amostras.	

Referência	Adição	% adicionada	Forma de incorporação	Testes efetuados	Resultados obtidos	Desvantagens
Bodgiannis et al. (2015)	Metacaullim	6,9%, 10,6%, 14% e 20%	Adicionado junto com o cimento para mistura materiais secos.	Porosidade aberta, sortividade, permeabilidade a gás, teste de migração de cloretos	Redução da porosidade aberta e da sortividade para as amostras com metacaullim, no entanto, o metacaullim é mais essencial no sistema de poros capilares do que a porosidade aberta; incorporação de metacaullim reduz significativamente a sua permeabilidade a gás e, também, a penetração de cloretos.	Por se tratar de concreto auto-adensável, devia ser realizada uma caracterização no estado fresco
Andrade et al. (2018)	Metecaullim	10% e 15%	Mistura da água e aditivo sp ao cimento e metacaullim	DRX, TG, FTIR, resistência à compressão e MIP	Incremento na intensidade do pico de portlandita de 3 aos 7 dias nas amostras com metacaullim, e após essa idade o mesmo manteve-se constante; redução do teor de portlandita fica mais evidente aos 7 dias para traços com metacaullim; desempenho à compressão destas é melhor a partir dos 7 dias, isto é, melhor do que nas idades iniciais; redução do diâmetro médio dos poros é mais considerável no traço que contém nanosilica e metacaullim.	O traço com os melhores resultados, de maneira geral, foi o traço composto da nano-SiO ₂ com o metacaullim, que apresentou melhor desempenho que os traços com somente metacaullim

FONTE: O autor (2020)

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão apresentados os materiais empregados neste estudo, assim como a sua respectiva caracterização. Também está descrita a metodologia adotada desde a definição dos traços confeccionados até os ensaios de caracterização dos concretos.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O ponto de partida para a confecção dos concretos foi a determinação dos materiais e suas respectivas caracterizações. Estas foram feitas pela normativa técnica nacional em conjunto com alguns ensaios complementares. Nos itens subsequentes estão apresentados os materiais utilizados e a sua caracterização.

3.1.1 Cimento

O aglomerante utilizado em todos os traços de concreto foi o cimento CII-Z 32 (cimento Portland composto com pozolana). O motivo da escolha deste tipo de cimento foi a sua larga utilização e pela sua disponibilidade na região onde foram confeccionados os recifes artificiais em concreto armado. O cimento foi caracterizado pela normativa técnica, conforme apresentado pela Tabela 2.

Tabela 2 – Caracterização física e mecânica do cimento conforme a normativa técnica

Ensaio	Norma Técnica
Índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico na peneira de 75 μ m (%)	NBR 12826: 2014
Índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico na peneira de 45 μ m (%)	NBR 12826: 2014
Finura pelo método de Blaine (cm ² /g)	NBR 16372: 2015
Tempo de início de pega (min)	NBR 16607: 2017
Tempo de final de pega (min)	NBR 16607: 2017
Expansibilidade a quente (mm)	NBR 11582: 2016
Consistência normal (%)	NBR 16606: 2017
Massa específica (g/cm ³)	NBR 16605: 2017
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	NBR 7215: 1996
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	NBR 7215: 1996
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	NBR 7215: 1996

FONTE: O autor (2020)

O cimento foi caracterizado também por meio de fluorescência de raios X (FRX), em equipamento Espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max, em pastilha fundida, para a identificação dos elementos químicos predominantes; e por difração de raios X (DRX), em equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced Eco, em pastilha prensada, com radiação de cobre, comprimento de onda λ de 1,54 Å, varredura em 2θ entre 5° e 70°, tensão de 40 kV, corrente de 25 mA, passo de 0,02° a cada 0,1 s, sendo utilizados os padrões do “Crystallography Open Database (COD)” e do software Diffrac. EVA, da marca Bruker, para identificação das fases químicas.

3.1.2 Agregados

Como agregado miúdo, foi utilizada uma areia artificial e como graúdo, uma brita com dimensão máxima de 25 mm, ambos provenientes de uma pedreira localizada na região metropolitana de Curitiba. Foi realizada a caracterização física de ambos os agregados em laboratório segundo a normatização técnica, conforme a Tabela 3. Os agregados foram também previamente caracterizados pelo DRX, por Oliveira (2019) e Pinkoski (2019)

Tabela 3 – Caracterização física dos agregados miúdo e graúdo conforme a normativa técnica

Ensaio	Norma Técnica
Distribuição granulométrica	NBR NM 248: 2003
Módulo de finura	NBR NM 248: 2003
Dimensão máxima característica (mm)	NBR NM 248: 2003
Massa específica e massa específica aparente (g/cm ³)	NBR NM 52: 2009 / NBR NM 53: 2009
Massa unitária (kg/m ³)	NBR NM 45: 2006
Volume de vazios (%)	NBR NM 45: 2006
Absorção de água (%)	NBR NM 30: 2001 / NBR NM 53: 2009
Material pulverulento (%)	NBR NM 46: 2003
Índice de forma	NBR 7809: 2006
Reatividade álcali-agregado	NBR 15577-4:2018

FONTE: O autor (2020)

3.1.3 Aditivo

Foi utilizado um aditivo plastificante polifuncional redutor de água, isento de cloretos, cujas informações fornecidas pelo fabricante encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 – Especificações técnicas do aditivo plastificante fornecidas pelo fabricante

Produto	Aspecto/cor	Dosagem recomendada	Massa específica (g/cm ³)
MIRA SET 27	Líquido marrom escuro	0,5 a 1,0%	1,150 – 1,210

FONTE: O autor (2020)

3.1.4 Nanoadições

As duas adições nanométricas utilizadas neste trabalho foram os nano-óxidos de SiO₂ e de Al₂O₃ em estado coloidal, isto é, a nanosílica e nanoalumina coloidais. A dosagem destas foi determinada pelos estudos vistos na literatura com trabalhos correlatos (Tabela 1). As informações fornecidas pelos fabricantes de ambos estão mostradas na Tabela 5.

Tabela 5 – Especificações técnicas dos óxidos nanométricos, fornecidas pelos fabricantes

Parâmetro	Nanosílica	Nanoalumina
Nome Comercial	Levasil CB8	NYACOL AL20
Teor de SiO ₂ (%)	50	-
Teor de Al ₂ O ₃ (%)	-	20
Massa específica (g/cm ³)	1,4	1,19
Tamanho médio da partícula (nm)	35	60 – 90
pH	9,5	4,0
Aspecto/Cor da solução	Líquido branco	Líquido branco
Viscosidade (cP)	8	4 – 11

FONTE: O autor (2020)

Todas as análises realizadas para a caracterização dos nanomateriais, que estão a seguir descritas, foram realizadas com a parte sólida. A preparação das amostras foi realizada colocando-as em estufa a temperatura de (60 ± 5) °C, por 24 h, para obtenção da parte sólida da solução coloidal, e após secagem esta foi moída em almofariz com pistilo.

Os nanomateriais foram caracterizados por meio de BET, em equipamento marca QuantaChrome, modelo NOVA 1200, cujo resultado fornece a área superficial

do material expresso em m^2/g . Após secagem e moagem da parte sólida da solução coloidal, antes da realização do ensaio, as amostras foram submetidas a aquecimento, por 2 h, sob vácuo, à temperatura de $110\text{ }^\circ\text{C}$. Também, foi realizada a caracterização por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por meio da qual foi realizada uma varredura para a análise das frequências de vibração de determinadas ligações químicas, sendo assim foi possível identificar o componente preponderante. O equipamento utilizado para o FTIR foi o Espectrômetro de Infravermelho, marca Bomem, modelo MB-100, e o ensaio foi feito seguindo as normas ASTM E1252 (2013) e ASTM E2310 (2015), cujas condições de ensaio foram: faixa de aquisição de 5000 a 500 cm^{-1} ; resolução de 4 cm^{-1} ; número de varreduras (scans) de 16; e acessório óptico um suporte para filme polimérico de brometo de potássio (KBr).

As nanoadições foram caracterizadas também por meio de termogravimetria e sua derivada (TG/DTG) numa faixa de temperatura de 25 a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 10 K/min em atmosfera de 80% de nitrogênio e 20% de oxigênio-base, conforme apresentado nas normas ASTM D3418 (2015) e ASTM E1131 (2014). Com esta análise, pela perda de massa em determinada faixa de temperatura, é possível determinar o componente que está sendo perdido na amostra, complementando assim a análise por FTIR.

Para identificar as fases químicas presentes nos nanomateriais, estes foram caracterizados por DRX, seguindo o mesmo procedimento de preparação de amostras e condições de ensaio do cimento, e pelo método de Chapelle modificado, conforme a NBR 15895 (2010), este último para obter o teor de hidróxido de cálcio fixado e verificar se as amostras apresentam pozolanicidade ou não.

3.1.5 Microadições

Como adições micrométricas foram utilizadas a sílica ativa e o metacaulim. Estas duas amostras foram caracterizadas fisicamente em laboratório pela normatização técnica de cimento, adaptando os ensaios de massa específica e finura blaine para estes materiais, conforme apresentado na Tabela 6. Para avaliar o potencial pozolânico destas adições foi efetuado o método Chapelle modificado, conforme a NBR 15895 (2010). Foi realizada também a caracterização por meio do espectrofotômetro de fluorescência de raios X, FRX, para a obtenção quantitativa dos

elementos químicos presentes. O ensaio foi realizado em equipamento Espectrofotômetro Panalytical, modelo Axios Max; e também por difração de raios X (DRX), em equipamento da marca Bruker, modelo D8 Advanced Eco, seguindo as mesmas condições de ensaio e preparação de amostras que realizadas com o cimento, para a identificação das fases químicas presentes nestas adições.

Tabela 6 – Caracterização física das microadições conforme a normativa técnica

Ensaio	Norma Técnica
Finura pelo método de Blaine (cm ² /g)	NBR 16372: 2015
Massa específica (g/cm ³)	NBR 16605: 2017
Teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado (mg Ca(OH) ₂ /g)	NBR 15895: 2010

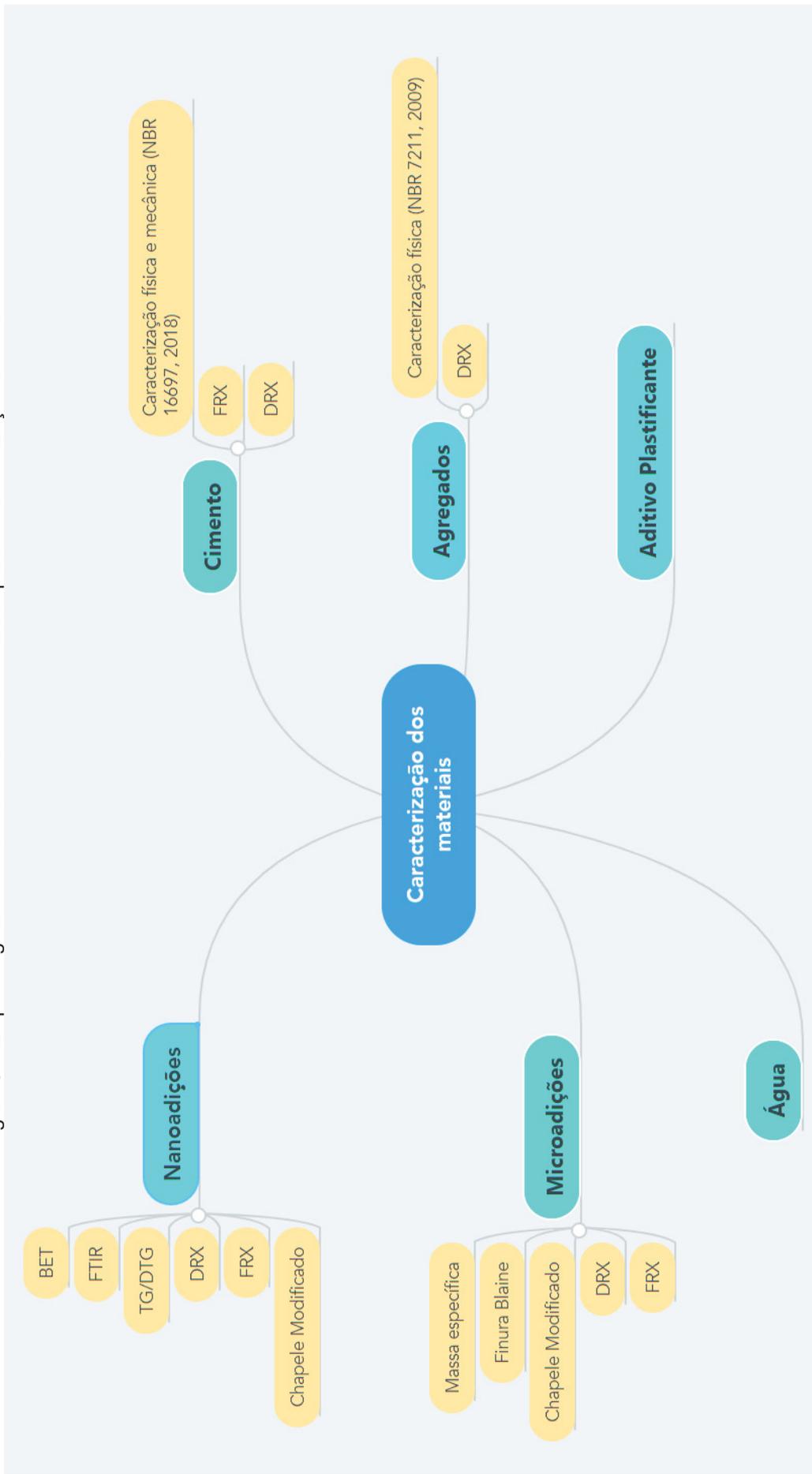
FONTE: O autor (2020)

3.1.6 Água

A água utilizada nas dosagens do concreto para a realização de todos os testes laboratoriais foi proveniente do sistema de abastecimento de água, proveniente da Sanepar.

Todas as técnicas para análise da caracterização dos materiais utilizados nesta pesquisa foram compilados, para uma melhor e mais didática visualização, graficamente na Figura 6.

Figura 6 – Esquema gráfico das técnicas a serem adotadas para a caracterização dos materiais



FONTE: O autor (2020)

3.2 ESTUDO DE TRAÇO E DOSAGEM DOS CONCRETOS

Como parte inicial desta etapa, teve-se a definição do traço padrão, que foi realizado pelo método de Furnas (1997), o qual requer do valor do módulo de finura dos agregados (MF) e da massa específica de todos os componentes do concreto para iniciar o estudo de traço, e como dados de saída obtêm-se as curvas de resistência à compressão *versus* MF, resistência à compressão *versus* a/c, MF *versus* % areia e água unitária *versus* MF. A partir destas curvas, entra-se com o valor de resistência à compressão requerido no projeto, que no caso dos recifes artificiais fluviais (sujeitos a uma coluna d'água que, no pior dos casos, pode chegar a 25 m) é de 20 MPa (resistência à compressão mínima requerida, conforme NBR 6118). Assim, o traço padrão obtido foi de 1: 2,07: 2,90 (cimento: agregado miúdo: agregado graúdo) e uma relação a/c 0,564. O consumo de cimento foi de 340 kg/m³. Para a definição do traço, foram respeitados também os limites estabelecidos pela NBR 6118 (2018), que para classe de agressividade ambiental I (estrutura submersa) deve ter uma relação a/c inferior a 0,65 e uma resistência à compressão superior a 20 MPa.

Após definido o traço padrão (cimento, agregados e água), foi determinada a quantidade total, variando a quantidade e/ou tipo da adição. Assim, foi definido um total de seis traços para este estudo, sendo um traço sem adição e os outros cinco com a incorporação de 8% de sílica ativa (S.A) e metacaulim (MTK), 1,5% de nanosílica (NSil) e nanoalumina (NAI), e uma composição de 0,75% de cada nanomaterial, todos em substituição à massa de cimento. O consumo de cada material, para a confecção de 1 m³ de concreto, está apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 – Consumo de materiais (kg) para a confecção de 1 m³ de concreto

Traço	Cimento	Areia	Brita	Água	Aditivo	S.A	MTK	NSil	NAI
C-REF	340	704	986	192	2,89	-	-	-	-
C-S.A	314	708	992	178	2,67	28	-	-	-
C-MTK	316	713	998	178	2,69	-	28	-	-
C-NSil	334	704	986	183	1,57	-	-	11,0	-
C-NAI	335	711	995	168	1,81	-	-	-	26
C-COMB	334	704	986	175	1,72	-	-	5,5	13,5

FONTE: O autor (2020)

Conforme apresentado na Tabela 7, os cinco traços com adição foram empregados em substituição à massa de cimento, nas proporções de 8% para as microadições e 1,5% para os nanomateriais, sendo esta última relativa aos sólidos presentes na solução coloidal (Tabela 5). Para estas, foi considerada a parte “não sólida”, na sua totalidade, como água, sendo descontado esse valor da água de amassamento, motivo pelo qual houve diferenças no consumo entre os traços com os nanomateriais, embora tenha sido mantida a relação a/c. Estes teores foram obtidos pelo estudo de trabalhos correlatos encontrados na literatura, com auxílio da Tabela 1, apresentada na revisão bibliográfica.

Uma vez definido o traço padrão e todos os traços a serem efetuados, foi dado início às moldagens de cada traço, as quais seguiram as diretrizes da NBR 5738 (2015). A incorporação da nanosílica e da nanoalumina foi realizada diretamente à mistura seca com parte da água de amassamento, conforme foi visto em trabalhos já discutidos no estado da arte, apresentados no capítulo anterior (Tabela 1). Foram moldados, para cada traço, um total de 30 cps cilíndricos (10 x 20) cm e 4 cps prismáticos com dimensões (10 x 9 x 4) cm, com um eletrodo de aço carbono (CA-50) de 6,3 mm de diâmetro e um contra-eletrodo de grafite (com as mesmas dimensões). Os moldes dos cp's prismáticos com os eletrodos estão mostrados na Figura 7.

Figura 7 – Moldagem dos cp's prismáticos (10 x 9 x 4) cm com eletrodos



FONTE: O autor (2020)

Durante a dosagem, foi realizada, para os seis traços, uma caracterização do concreto no estado fresco, para avaliar a consistência e trabalhabilidade deste, pelo

abatimento do tronco de cone (slump test) e pela massa específica do material, conforme a Tabela 8.

Foi estabelecido um abatimento de (100 ± 10) mm para todos os traços. No entanto, na Tabela 8 é possível observar que dois traços ficaram de fora desta margem (C-REF e C-COMB). Isto ocorreu porque a dosagem do aditivo plastificante foi feita a partir dos traços com as microadições (C-S.A e C-MTK). A desmoldagem dos cps foi feita 24 h após concluídas as moldagens, e, uma vez desmoldados, todos os cps ficaram em câmara úmida, com temperatura controlada, até a idade dos seus respectivos ensaios. Somente os cps prismáticos ficaram 28 dias em cura úmida, período após o qual foram transferidos a tanques de envelhecimento, como será visto adiante.

Tabela 8 – Caracterização do concreto no estado fresco

Traço	Abatimento (mm) NBR NM 67: 1998	Massa Específica (kg/m³) NBR 9833: 2017	Temperatura ambiente (°C)
C-REF	120	2217	23,7
C-S.A	110	2214	24,2
C-MTK	110	2225	25,0
C-NSil	100	2239	20,5
C-NAI	95	2222	21,3
C-COMB	120	2217	22,4

FONTE: O autor (2020)

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS NO ESTADO ENDURECIDO

Foi realizada uma caracterização das propriedades mecânicas, físicas, químicas e eletroquímicas dos seis traços de concreto, conforme será descrito na sequência.

3.3.1 Caracterização mecânica dos traços

Os ensaios realizados, pelos quais se pode avaliar as propriedades mecânicas dos seis traços, assim como as idades de realização do ensaio e a quantidade de cps estão mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 – Ensaios para a caracterização das propriedades mecânicas do concreto

Ensaio	Norma	Idade(s)	Qtde. cp's
		7 dias	2
Resistência à compressão	NBR 5739: 2018	28 dias	2
		91 dias	2
Resistência à tração por compressão diametral	NBR 7222: 2011	28 dias	2
Módulo de elasticidade estático	NBR 8522: 2017	28 dias	3

FONTE: O autor (2020)

Todos estes ensaios mecânicos foram realizados em prensa da marca EMIC, modelo PC 200, com capacidade de carga de 200 tf, e foram realizados em cps cilíndricos (10 x 20) cm.

As variações nos resultados em todos os ensaios mecânicos realizados foram estatisticamente analisados por ANOVA e pelo teste Tukey, para um intervalo de confiança de 95%.

3.3.2 Caracterização física e química dos concretos

Os ensaios para caracterização física e química dos concretos estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Caracterização física e química dos concretos

Ensaio	Norma	Idade(s)	Qtde. cp's
Absorção de água por imersão e índice de vazios	NBR 9778: 2005	28 dias	3
Determinação do pH do concreto em solução	ASTM C25: 2017	28 dias	-
Resistividade elétrica superficial	UNE 83988-2 (2014)	Quinzenal	2
Velocidade de propagação de onda ultrassônica	NBR 8802: 2019	Quinzenal	2

FONTE: O autor (2020)

O ensaio de absorção de água foi realizado com os cps cilíndricos (10 x 20) cm, os quais foram colocados por 72 h em estufa, a temperatura de $(100 \pm 10) ^\circ\text{C}$, e depois foi dado início ao ensaio. Após retirados da estufa, os cps foram imersos por

72 h, período após o qual foram realizadas as leituras de massa e colocados em fervura por 5 h para novas leituras.

A resistividade elétrica superficial foi realizada nos corpos de prova (10 x 20) cm em condição saturada com o método dos quatro eletrodos de Wenner e equipamento Resipod da marca Proceq com faixa de medição entre 1 e 1000 k Ω .m. Como este ensaio foi realizado em corpos de prova cilíndricos, aplicou-se um coeficiente de fator de forma nos resultados de 0,377, conforme estabelecido pela norma espanhola UNE 83988-2 (2014). A medição de resistividade está mostrada na Figura 8.

Figura 8 – Execução do ensaio de resistividade pelo método de Wenner



FONTE: O autor (2020)

As leituras de velocidade de propagação de ondas ultrassônicas foram efetuadas conforme a NBR 8802 (2019) em corpos de prova cilíndricos (10 x 20) cm, em condição de superfície seca, na qual os cps saturados foram submetidos à secagem em temperatura ambiente por duas horas, imediatamente após a realização do teste de resistividade elétrica superficial. As leituras foram realizadas por transmissão direta, posicionando os transdutores de 54 kHz nas faces opostas do corpo de prova com equipamento da marca Proceq, modelo PUNDIT PL-200. Também, foi utilizado o modelo PUNDIT LAB, da marca Proceq, que está apresentado na Figura 9. Tanto a resistividade como as leituras de velocidade de propagação de onda ultrassônica foram realizadas quinzenalmente e com os mesmos cp's, mantidos em câmara úmida, até o final das idades (196 dias).

A medição de pH do concreto foi realizada aplicando a norma americana ASTM C25 (2017), que trata de métodos de ensaios para análise química de calcário, cal viva e cal hidratada, adaptada para o concreto, pois não há um método padrão para medição de pH em concreto (BEHNOOD et al., 2016). O pH foi medido aos 28 dias de cura, isto é, imediatamente antes da colocação dos cps nos tanques de envelhecimento, e após a entrada dos cps nestes, a medição do pH foi feita quinzenalmente, conforme será visto na seção 3.4.

Figura 9 – Leitura de velocidade de propagação de onda ultrassônica com o Proceq, modelo PUNDIT LAB



FONTE: O autor (2020)

As variações nos resultados de todos os testes para caracterização física e química, citados nesta seção, foram analisadas estatisticamente por ANOVA e teste Tukey, para um intervalo de confiança de 95%.

3.3.3 Caracterização eletroquímica dos concretos

Foram avaliadas as propriedades eletroquímicas dos seis traços de concreto por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), conforme a Tabela 11.

As idades apresentadas na Tabela 11, referem-se ao período de cura úmida dos concretos. O ensaio foi feito na condição saturada, nos cps prismáticos cuja moldagem foi apresentada na Figura 7.

Tabela 11 – Caracterização eletroquímica dos seis traços de concreto

Técnica	Norma	Idades	Qtde. cp's
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	ASTM G106-89 (2015)	7 dias	4
		28 dias	4

FONTE: O autor (2020)

Os ensaios de EIS foram realizados em sistema eletroquímico da marca Metrohm, modelo Autolab – PGSTAT 100. Para as medições foi aplicado um sinal de amplitude de 25 mV, em um intervalo de frequência de 1 MHz a 50 mHz, em potencial de circuito aberto (estabilizado, previamente à medição, por 60 s), sendo adquiridos 7 pontos por década, utilizando metodologia similar a de Bragança (2014) e Oliveira (2019). No momento da execução do ensaio, os cps, que apresentam um eletrodo de trabalho de aço CA-50 e um contra-eletrodo de grafite, encontravam-se saturados e as medidas foram realizadas em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado. O sistema da célula eletroquímica é apresentado na Figura 10.

Figura 10 – Sistema da célula eletroquímica para a realização do ensaio

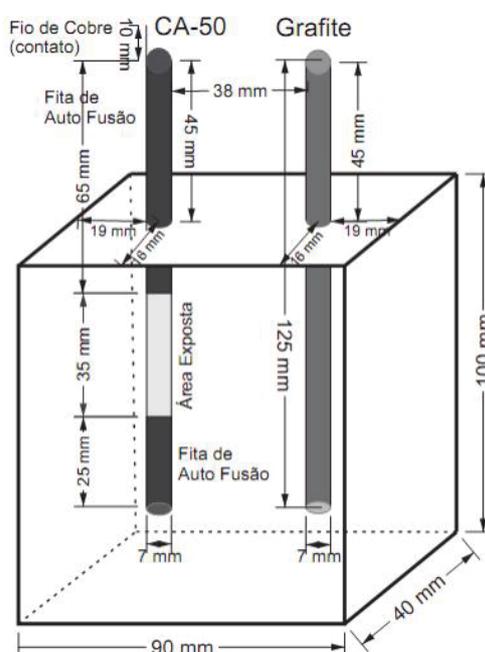


FONTE: O autor (2020)

Os cps prismáticos com o eletrodo de trabalho de aço CA-50 e contra-eletrodo de grafite são os recomendados para a realização do ensaio de EIS, assim como estudado por Bragança (2014) e Oliveira (2019). Um esquema destes cp's prismáticos está apresentado na Figura 11.

Vale ressaltar que, antes da moldagem do corpo de prova, as hastes de aço CA-50 passaram por tratamento químico em solução de ácido clorídrico (1 M) por 5 minutos e posterior lavagem com água, conforme a ASTM G1-03, 2011, garantindo assim a sua limpeza. Parte da área das hastes de aço foi protegida com fita de auto fusão de modo a delimitar a região exposta da armadura no concreto, assim como mostrado pela Figura 11.

Figura 11 – Esquema do corpo de prova prismático com eletrodos



FONTE: Bragança (2014)

Na análise da técnica de EIS há três regiões a serem estudadas (BRAGANÇA^a et al., 2016):

- região de altas frequências, que abrange as frequências maiores que 100 Hz. É nesta região que se estuda as propriedades do concreto e/ou argamassa, fornecendo a resistência da solução (R_{SOL}).
- região de frequências intermediárias, que abrange o intervalo das frequências de 10^{-2} até 10^2 Hz. Nesta região são caracterizadas as interfaces

agregado/pasta, isto é, a zona de transição da interface e, também, pasta/vergalhão de aço.

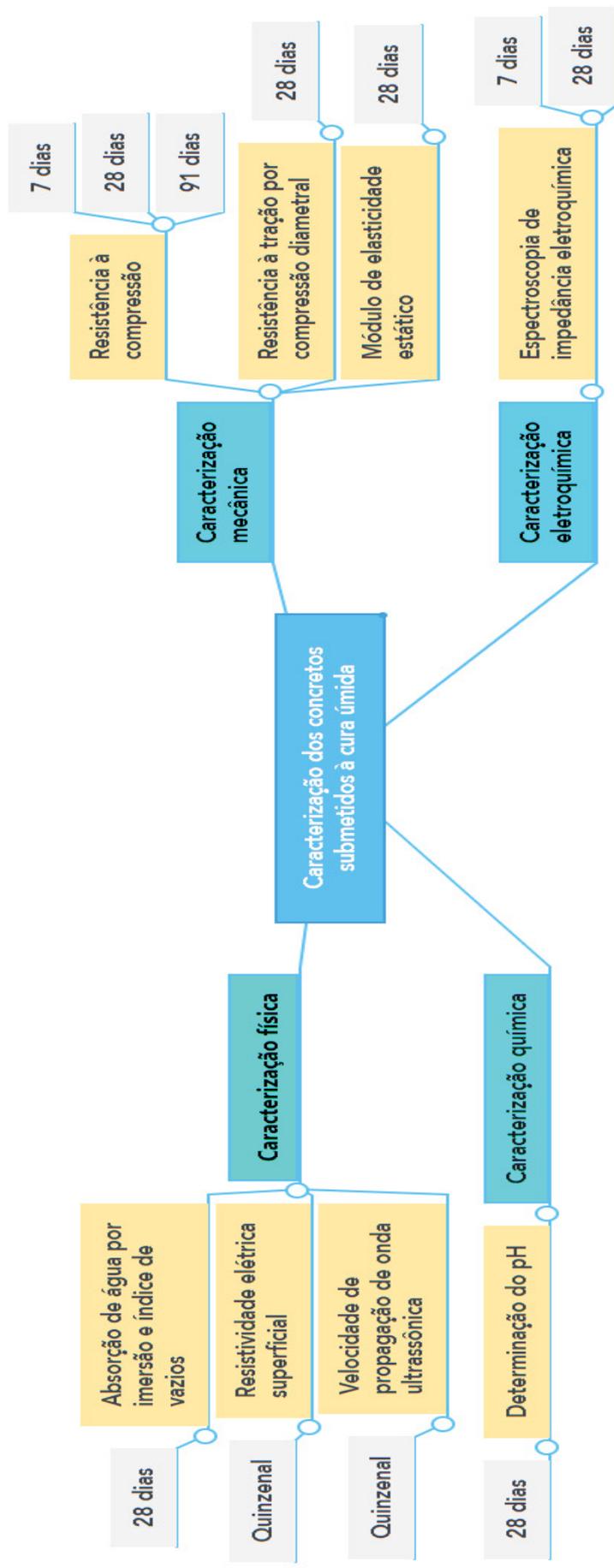
- região de baixas frequências, em que se consideram as frequências abaixo de 10^{-2} Hz. Esta região avalia as propriedades da armadura, analisando a ocorrência de processos corrosivos por meio da transferência de carga e massa, e difusão de carga.

Do ponto de vista eletroquímico, o sistema geralmente inclui eletrólitos e eletrodos, no qual o eletrólito manifesta-se como uma solução (DONG et al., 2014). Todo sistema eletroquímico pode ser simplificado como circuito equivalente composto por resistores, capacitores, indutores e vários elementos ideais distribuídos (QIAO & OU, 2007). Isto facilita o entendimento dos espectros obtidos a partir da análise por EIS.

3.3.4 Esquema representativo da caracterização dos concretos submetidos à cura úmida

Para um melhor e mais didático entendimento do planejamento experimental adotado com os concretos submetidos à cura úmida, as técnicas adotadas para a sua caracterização estão mostradas graficamente na Figura 12.

Figura 12 – Planejamento experimental adotado para a caracterização dos concretos submetidos à cura úmida



FONTE: O autor (2020)

3.4 MONTAGEM DO SISTEMA DE ENVELHECIMENTO

Após 28 dias de cura em câmara úmida, os quatro cps prismáticos com eletrodos de cada traço foram transferidos num sistema de envelhecimento, conforme esquematizado na Figura 13.

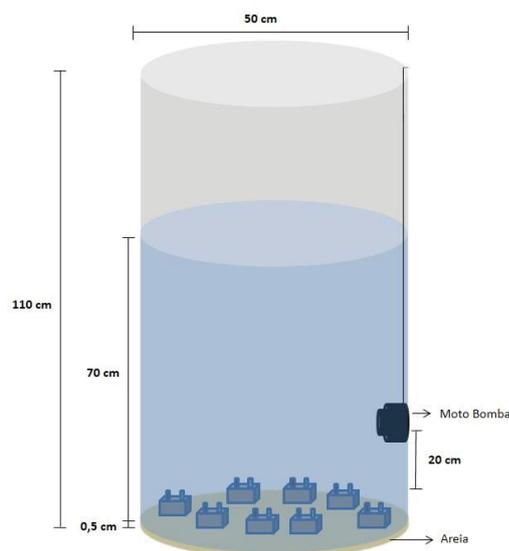
No total, foram utilizadas 3 bombonas como tanques, nas quais em cada uma havia um total de 8 corpos de prova (2 traços). Na base foi colocada uma camada de 5 mm de areia, na qual foram apoiados os cp's prismáticos. Sobre estes, foi provida uma coluna d'água de cerca 70 cm, e aproximadamente 20 cm acima dos mesmos, em cada bombona, foi colocada uma moto bomba submersa da marca Sarlobetter, modelo SB1000C, que apresenta vazão regulável (400 a 1000 l/h), recomendada para colunas d'água de até 2,0 m, e um baixo consumo de energia (13 W de potência). A bomba submersa foi regulada para funcionar na vazão de 1000 l/h, e está apresentada na Figura 14.

Este sistema de envelhecimento foi desenvolvido visando a se aproximar da realidade do reservatório no qual foram posteriormente inseridos os recifes artificiais, pois a camada de areia representa o leito no qual ficarão apoiados os blocos. A escolha de um tanque vertical, ao invés de um com maior área de fundo e menor profundidade, foi devido ao efeito escala da coluna d'água sobre os blocos, e, finalmente, a bomba submersa provoca uma movimentação de água, dentro dos tanques, acelerando qualquer processo de deterioração que poderia ser causado por eventuais formações de bolhas no fundo do reservatório e/ou também alguma movimentação de água que venha a causar erosão pela presença de partículas sólidas, representadas pela camada de areia. Assim, esse sistema, além de se aproximar da realidade dos blocos no reservatório, pode acelerar, de alguma forma, o processo de deterioração proveniente dos mecanismos citados. Com os ensaios que serão descritos a seguir é que se saberá se o sistema vai acelerar algum processo de deterioração no concreto.

Porém, como se trata de um sistema fechado, no qual a relação do volume de água no tanque com o volume das amostras de concreto é muito pequeno se comparado ao caso real do reservatório da UHE em relação aos blocos de RAFs, é preciso levar em consideração que a água teve de ser trocada constantemente, uma vez que ocorrerá o equilíbrio químico de pH do conjunto água e amostras de concreto

num curto intervalo de tempo. O tempo para o sistema atingir este equilíbrio será obtido com a medição diária do pH da água dos tanques a partir da troca inicial desta, até que ocorra a estabilização deste parâmetro.

Figura 13 – Esquema dos tanques de envelhecimento acelerado



FONTE: O autor (2020)

Figura 14 – Moto bomba SB1000C utilizada nos tanques de envelhecimento



FONTE: O fabricante (2019)

Um outro parâmetro muito importante avaliado neste caso, quando se compara o sistema fechado de envelhecimento com o caso real, foi a lixiviação das amostras de concreto, uma vez que a água do sistema será constantemente trocada até atingir o equilíbrio químico, e os cps estarão apresentando lixiviação constantemente, o que deve contribuir para a redução do pH destes. Para esta verificação, foi

determinada a concentração em massa dos íons principais presentes na pasta de cimento (Ca^{++} , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , total de álcalis) e, também, determinação da dureza na água do tanque, no momento inicial da troca desta até o momento que ocorre o equilíbrio do sistema. A determinação da concentração destes cátions foi realizada por espectrometria de absorção atômica, seguindo as diretrizes propostas por Standard Methods for the examination of water and wastewater (RICE et al., 2017).

As análises realizadas nos cps dos tanques de envelhecimento, assim como as suas respectivas idades, estão mostradas na Tabela 12.

Tabela 12 – Análises realizadas nos concretos submetidos ao envelhecimento

Ensaio	Norma	Idades	Qtde. cp's
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	ASTM G106-89 (2015)	91 dias	3
		196 dias	3
Difração de raios X	-	0 dia	
		91 dias	
		0 dia	
Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	-	28 dias	-
		91 dias	-
		196 dias	-
Medição de pH	ASTM C25: 2017	Quinzenal	

FONTE: O autor (2020)

A análise por EIS dos concretos submetidos ao envelhecimento foi dada nas mesmas condições descritas na seção 3.3.3. A caracterização eletroquímica dos concretos por EIS justificou-se, neste estudo, pois as estruturas a serem inseridas no reservatório da UHE foram armadas, e permanecerão submersas por toda a sua vida útil. Sendo assim, o estudo eletroquímico foi utilizado para avaliar o comportamento do concreto, da região de interface e da armadura.

As amostras submetidas ao envelhecimento foram caracterizadas também por microscopia eletrônica de varredura (MEV) nas idades inicial (0 dia), isto é, imediatamente antes de entrar no tanque, 28, 91 e 196 dias, em equipamento MEV/FEG, modelo MIRA3LM, marca TESCAN. O objetivo da realização desta análise foi observar se houve alguma mudança na microestrutura do concreto após a entrada no sistema de envelhecimento, e observar qual traço apresentou uma microestrutura mais densa, mesmo aos 196 dias de exposição. Os fragmentos das amostras a serem analisados pelo MEV não foram submetidos imediatamente à análise, sendo que, para

deter as reações de hidratação, na idade estabelecida do ensaio, estes foram submersos em álcool isopropílico por 72 h e, após submersão, foram secos ao ar e colocados em dessecador a vácuo até a data de realização do ensaio.

Para a realização do DRX das amostras, foi extraído um fragmento de concreto e moído de forma a obter, aproximadamente, 10 g do pó da amostra. A análise foi realizada em pastilha prensada, nas mesmas condições de ensaio do cimento e das quatro adições, como descrito na seção 3.1.1.

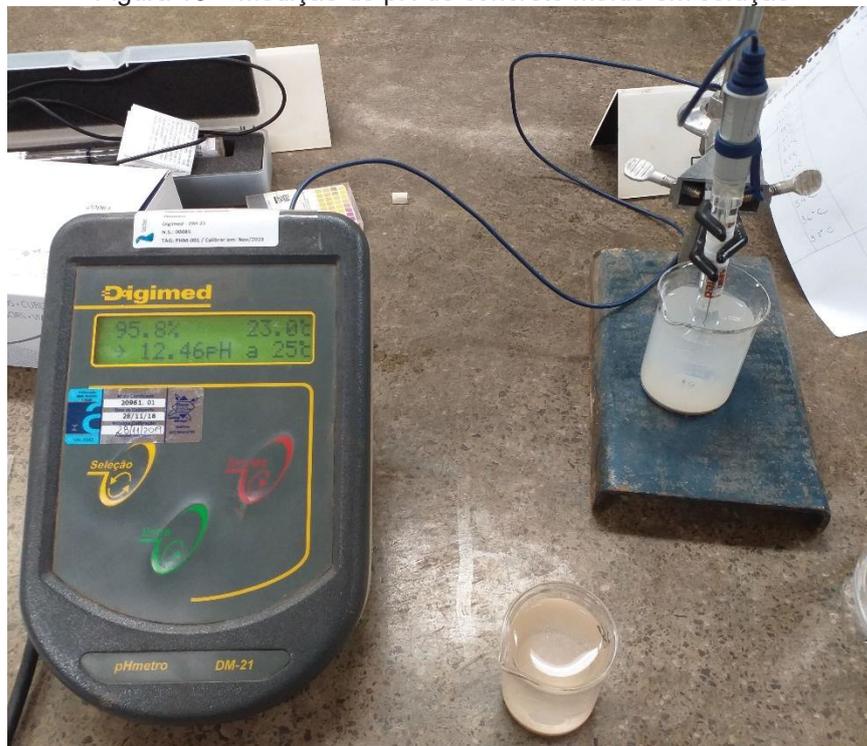
O pH é um parâmetro químico importante de análise do recife artificial, pois caso este seja muito alto, pode perder a sua função natural que é a fixação de diversos organismos (PORTELLA, et al., 2001). Assim, foram realizadas medidas de pH do concreto moído em solução com água destilada, conforme a ASTM C25 (2017), a cada duas semanas. Para cada medida, foi extraído um fragmento da superfície do cp, e moído, pois o que interessa num recife artificial para a fixação de organismos sésseis é o pH superficial, o qual deve tender ao equilíbrio com a água. Após moagem do fragmento foi colocado aproximadamente 10 gramas do pó do concreto em solução com 200 ml de água destilada, passando por um processo de agitação magnética por 30 minutos, antes da leitura. Para cada solução, imediatamente após agitação, foram feitas três leituras de pH e obtida a média destas, fornecendo assim o valor de pH para cada traço.

As leituras de pH foram efetuadas em pHmetro de marca Digimed, modelo DM-21, cujo eletrodo combinado consiste em duas partes confeccionadas de vidro: um eletrodo de pH e outro eletrodo de referência, nos quais há um fio de prata coberto de AgCl e uma solução eletrolítica de KCl (3M). A troca da solução eletrolítica ocorre num bulbo, na parte inferior do eletrodo de pH, onde ocorre a medição de pH. A medição de pH do concreto moído em solução está apresentada na Figura 15.

Conforme descrito na Tabela 12, as medições de pH foram feitas quinzenalmente até 196 dias de envelhecimento. Porém, a partir dos 168 dias optou-se por fazer uma mudança nesta análise, isolando as amostras de concreto, as quais passaram por um processo diário de lavagem. Esta lavagem foi efetuada, isolando-se estes cps num balde de, aproximadamente, 13 litros, cuja água foi trocada três vezes por dia. Além disto, a partir dos 196 dias, optou-se por fazer mais algumas medições de pH, desta vez, semanalmente, até os 238 dias de envelhecimento.

As variações nos resultados da medição de pH foram analisadas estatisticamente por ANOVA e Tukey para um nível de significância de 5%.

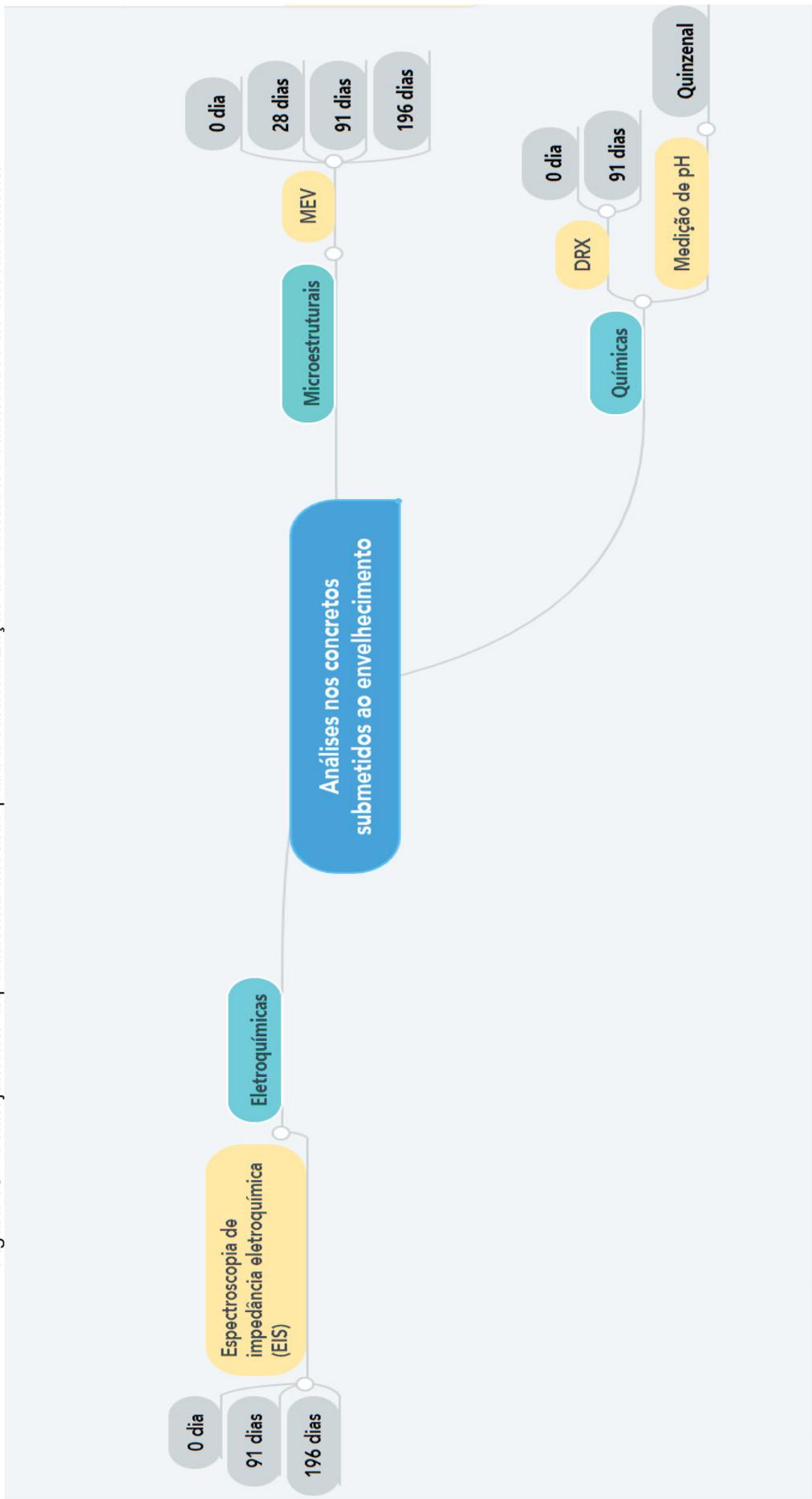
Figura 15 – Medição do pH do concreto moído em solução



FONTE: O autor (2020)

Nesta seção será apresentado também um esboço gráfico com as análises e técnicas efetuadas descritas para caracterização dos concretos submetidos aos tanques de envelhecimento. Estas apresentam-se na Figura 16.

Figura 16 – Planejamento experimental adotado para a caracterização dos concretos submetidos ao envelhecimento



FONTE: O autor (2020)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo está apresentado, inicialmente, o formato proposto para os RAFs. Logo após estão apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos materiais e, também, à caracterização mecânica, física e química dos concretos expostos à cura úmida e às propriedades microestruturais, químicas e eletroquímicas dos concretos expostos ao envelhecimento, conforme foi descrito no Capítulo 3.

4.1 FORMATO DOS RECIFES ARTIFICIAIS FLUVIAIS

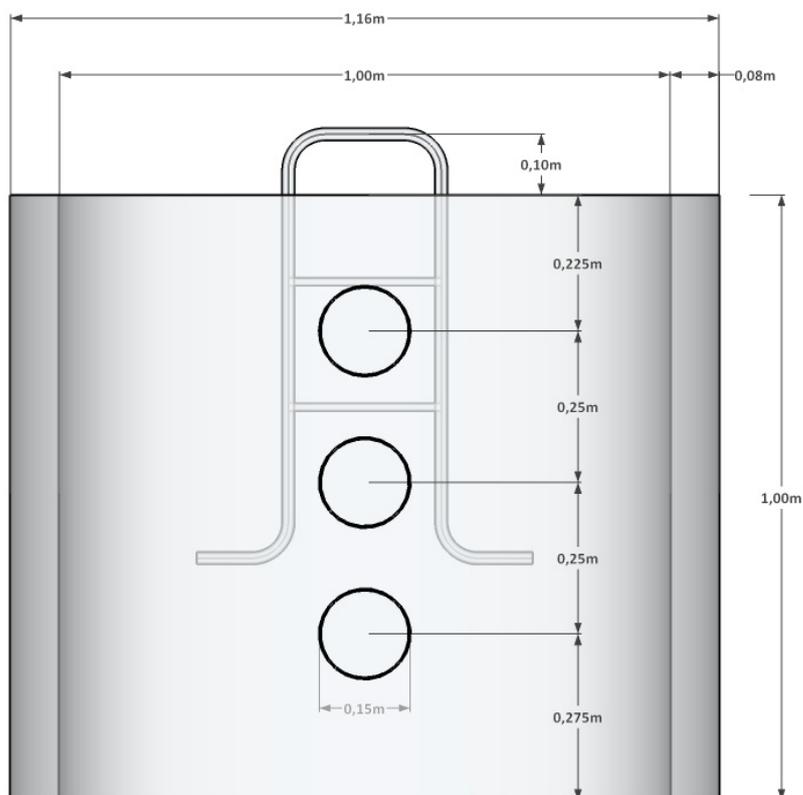
Como foi visto na seção 2.3 de revisão bibliográfica, vários são os fatores que influenciam na atração do cardume e outras espécies num recife artificial, mas o principal de todos é o seu formato (SHERMAN et al., 2002). Sherman et al., (2002), Dos Santos et al. (2010) e Castège et al., (2016) concordaram que as estruturas de concreto com vazio central foram as mais eficientes para atrair diversas comunidades de peixes em ambiente marinho. Assim, foi aplicada essa informação para o caso de RAF.

Para definir o *layout* dos RAFs foram colocados na UHE do estudo de caso, os seguintes critérios básicos:

- formato mais eficiente na atração de espécies, conforme encontrado na literatura; e
- facilidade na execução, considerando que cada bloco terá uma massa de, aproximadamente, 2,5 t.

O formato da estrutura do bloco foi escolhido basicamente a partir do primeiro critério. Optou-se por uma estrutura que tivesse um formato mais circular possível. Assim, chegou-se à conclusão de que a estrutura ideal seria um tubo de concreto de forma cilíndrica com alguns vazios centrais. Como foi estabelecido que o peso do bloco teria que ser de no mínimo 2 t, as dimensões obtidas, que atendessem esse requisito, foram 1,16 m de diâmetro por 1,0 m de comprimento, com três furos de 15 cm ao longo do comprimento, assim como mostrado na Figura 17.

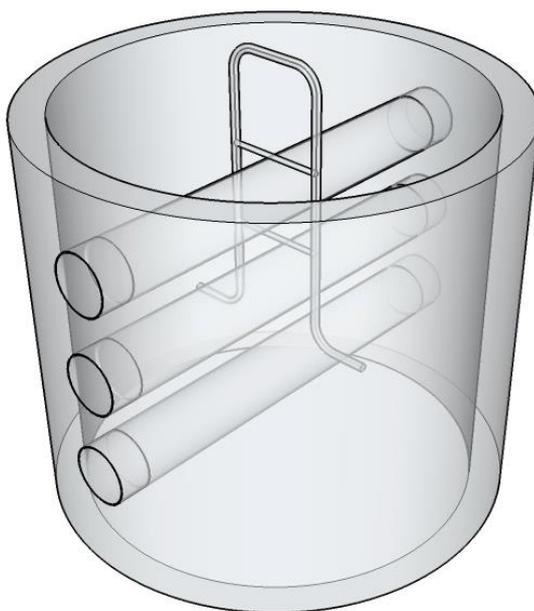
Figura 17 – Vista frontal do bloco do bloco de RAF



FONTE: O autor (2020)

O formato do RAF em 3D está apresentado na Figura 18.

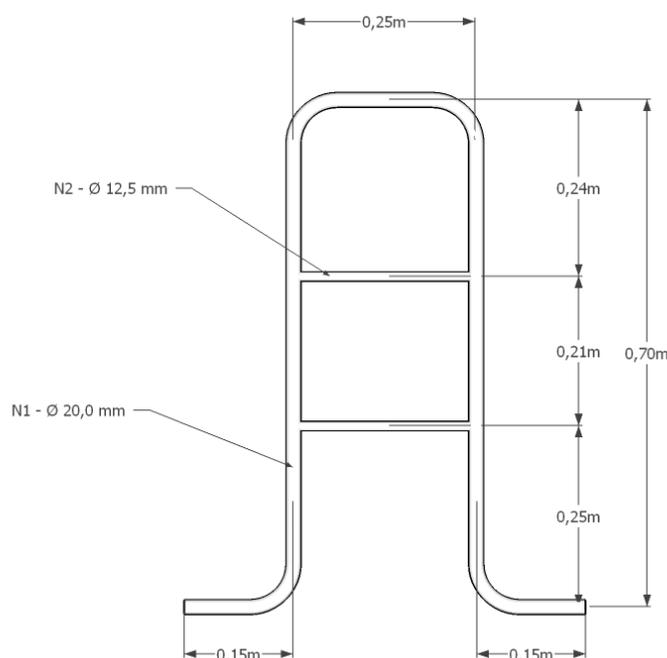
Figura 18 – Vista em perspectiva do bloco de RAF



FONTE: O autor (2020)

O segundo critério básico foi utilizado na escolha dos materiais empregados, de forma a facilitar o máximo possível a sua execução, e otimizar os custos. Neste sentido, a concretagem do bloco foi feita sobre um tubo pré-moldado de concreto armado cujo diâmetro externo é de 1,16 m e diâmetro interno de 1,0 m, o que dispensou o uso de fôrmas. Neste, foi solicitado que viesse com três furos de 150 mm no sentido da altura, e antes de concretar no interior do tubo, foram colocados tubos de PVC de 150 mm de diâmetro no seu interior. Também, foi optado pelo uso de armadura, pois no içamento da estrutura poderiam surgir esforços de tração. Conforme a NBR 6118 (2018), a armadura utilizada foi o de valor mínimo, e desta forma, para encaixar no bloco, sem comprometer os vazios, as dimensões propostas para a armadura estão mostradas na Figura 19.

Figura 19 – Desenho esquemático da armadura utilizada no bloco de RAF



FONTE: O autor (2020)

Na Figura 17 foi observado que a armadura forma um gancho que fica sobressaído 10 cm na parte superior do bloco. Isto foi feito com o intuito de ser utilizado no momento do içamento da estrutura para a sua colocação no reservatório. Assim, o aço cumpre duas funções no bloco: resistência à tração e manuseio no içamento. Como desta forma poderia ser dado o início de um processo corrosivo na

interface do gancho e da superfície do bloco, foi optado pela armadura em aço galvanizado CA-50 e também isto justifica um concreto de melhor desempenho.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

4.2.1 Cimento

Os resultados de caracterização do cimento conforme a normatização técnica e pela técnica de FRX estão apresentados na Tabela 13 e na Tabela 14, respectivamente. Os resultados físicos e mecânicos estão dentro dos limites estabelecidos pela NBR 16697 (2018). O resultado da caracterização do cimento por DRX está apresentado graficamente na Figura 20.

Tabela 13 – Resultados da caracterização física e mecânica do cimento conforme a normativa técnica

Propriedades	Resultado	Limites NBR 16697: 2018
Índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico na peneira de 75 μ m (%)	2,3	< 12%
Índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico na peneira de 45 μ m (%)	9,6	-
Finura pelo método de Blaine (cm ² /g)	3680	-
Tempo de início de pega (min)	260	>60 min
Tempo de final de pega (min)	360	< 600 min (Facultativo)
Expansibilidade a quente (mm)	0,0	\leq 5,0 mm
Consistência normal (%)	27,6	-
Massa específica (g/cm ³)	3,05	-
Resistência à compressão 3 dias (MPa)	22,9	\geq 10 MPa
Resistência à compressão 7 dias (MPa)	27,2	\geq 20 MPa
Resistência à compressão 28 dias (MPa)	32,8	\geq 32 MPa

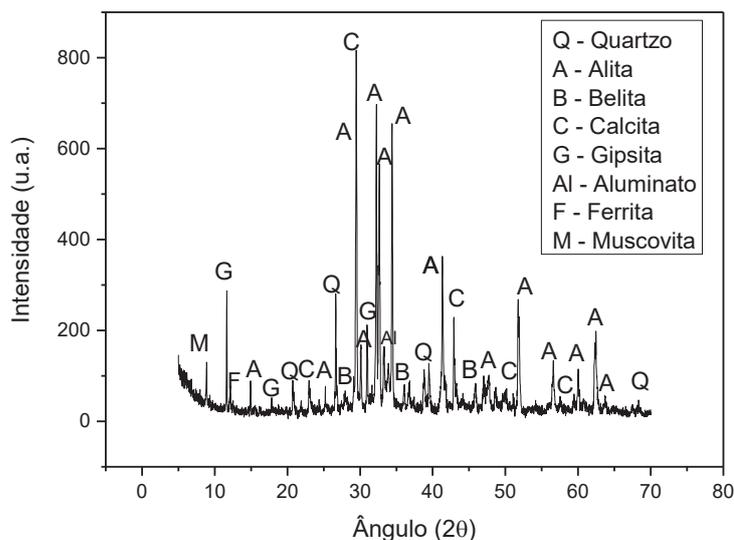
FONTE: O autor (2020)

Tabela 14 – Caracterização do cimento por análise química semiquantitativa total por espectrometria de FRX

CaO (%)	SiO ₂ (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	TiO ₂ (%)	Na ₂ O (%)	P ₂ O ₅ (%)	SrO (%)	ZnO (%)	P.F. (%)
56,5	20,2	6,0	4,6	2,8	2,1	0,8	0,3	0,3	0,1	0,1	<0,1	6,32

FONTE: O autor (2020)

Figura 20 – Caracterização do cimento por DRX



FONTE: O autor (2020)

Dos resultados de FRX e DRX foi possível concluir que os componentes preponderantes no cimento utilizado foram os compostos por cálcio e silício, presentes nas fases alita e belita. Também, foi observada a presença de quartzo, proveniente da cinza volante adicionada ao cimento, pois trata-se de um CPII-Z.

4.2.2 Agregados

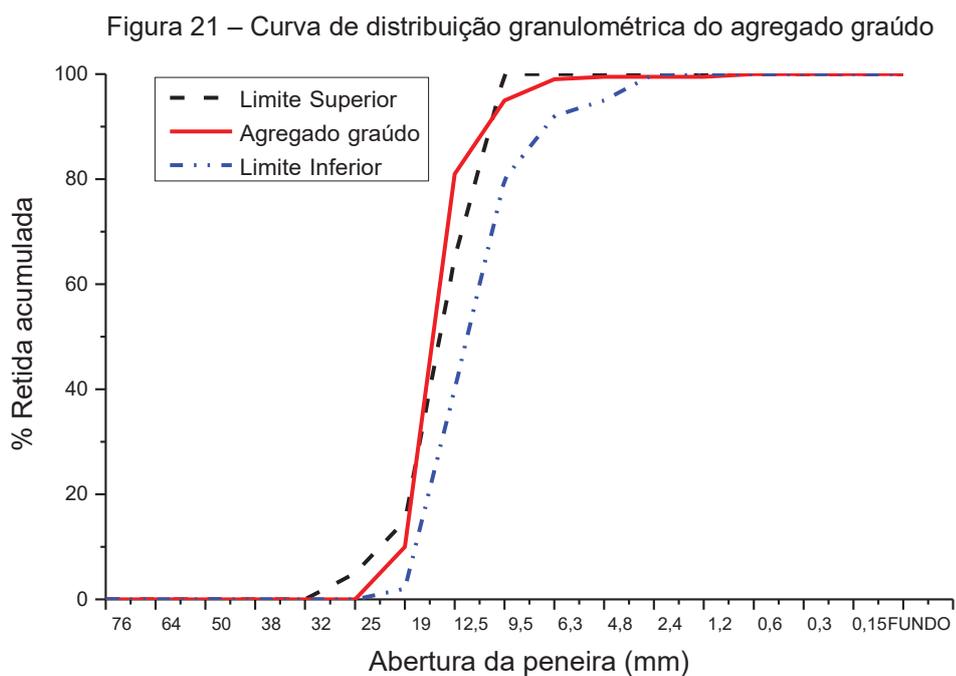
Os resultados de caracterização física dos agregados graúdo e miúdo, segundo a normativa técnica, estão apresentados na Tabela 15. Estes parâmetros estão dentro dos limites estabelecidos pela NBR 7211 (2009). Também, estão apresentadas as curvas de distribuição granulométrica de ambos os agregados na Figura 21 e Figura 22, conforme a NBR NM 248 (2003).

Da curva granulométrica apresentada na Figura 21 é possível concluir que o agregado graúdo apresentou-se na zona granulométrica 9,5/25 mm, conforme a NBR 7211 (2009), comercialmente conhecido como brita 1. O agregado miúdo, conforme mostrado na curva granulométrica da Figura 22, está dentro zona da utilizável superior, cujo módulo de finura, igual a 2,96, representa um valor dentro desta faixa, segundo a NBR 7211 (2009).

Tabela 15 – Resultados da caracterização mecânica dos agregados graúdo e miúdo

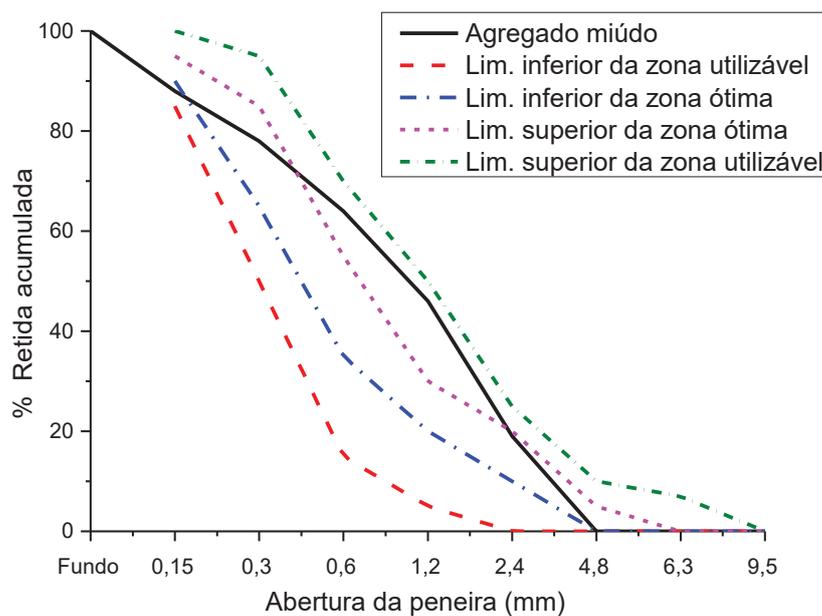
Parâmetro	Agregado graúdo	Agregado miúdo
Módulo de finura	7,02	2,96
Dimensão máxima característica (mm)	25	4,8
Massa específica (g/cm ³)	2,63	2,58
Massa específica aparente (g/cm ³)	2,59	2,60
Massa unitária (kg/m ³)	1420	1570
Volume de vazios (%)	45,9	39,1
Absorção de água (%)	0,6	0,3
Material pulverulento (%)	0,4	7,4
Índice de forma	2,8	-
Reatividade álcali-agregado	Inócuo	Inócuo

FONTE: O autor (2020)



FONTE: O autor (2020)

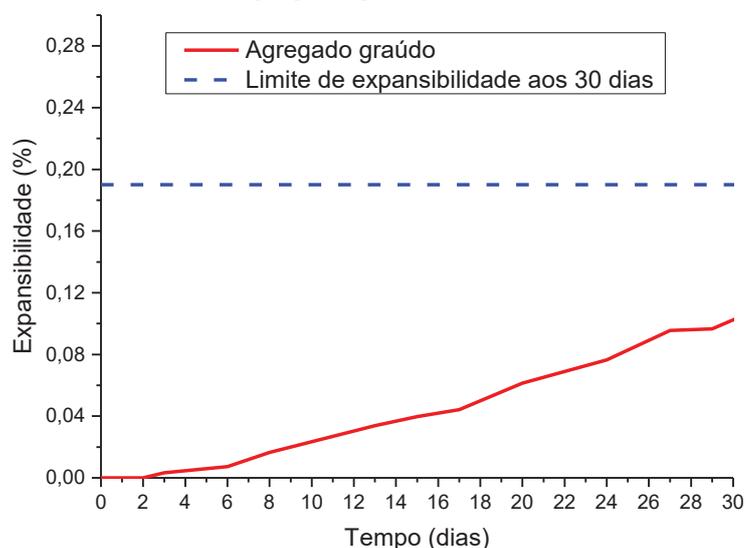
Figura 22 – Curva de distribuição granulométrica do agregado miúdo



FONTE: O autor (2020)

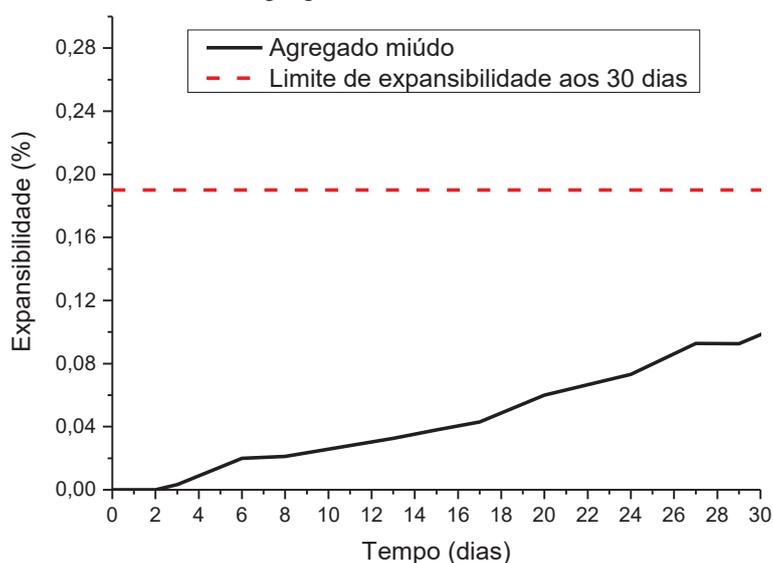
Os agregados graúdo e miúdo foram ensaiados também pelo método acelerado de expansão das barras de argamassa em meio alcalino, conforme a NBR 15577-4 (2008), e ambos se apresentaram como potencialmente inócuos até a idade de ensaio de 30 dias. Os gráficos deste ensaio estão mostrados na Figura 23 e na Figura 24. Ambos os agregados foram caracterizados e atenderam aos limites da norma supracitada em sua última atualização (2018).

Figura 23 – Resultado da expansão das barras de argamassa pelo método acelerado para o agregado graúdo



FONTE: O autor (2020)

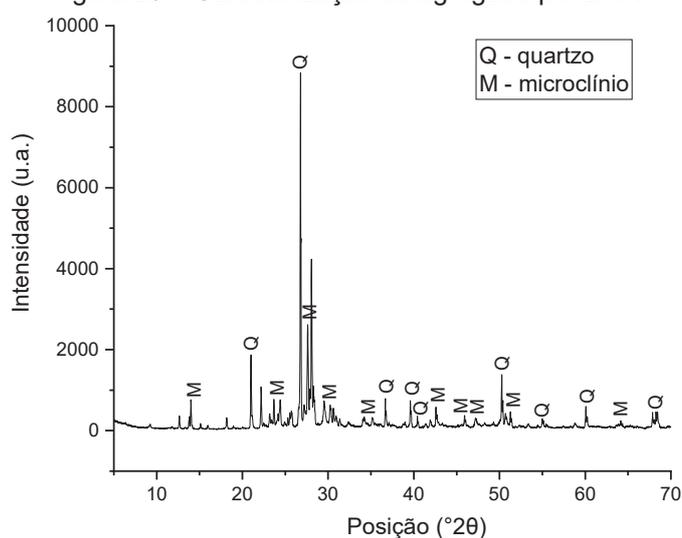
Figura 24 – Resultado da expansão das barras de argamassa pelo método acelerado para o agregado miúdo



FONTE: O autor (2020)

Foi realizado também o DRX destes agregados, empregados também nos estudos de Oliveira (2019) e Pinkoski (2019). A partir desta análise identificaram-se os picos de quartzo e microclínio, conforme mostrado na Figura 25.

Figura 25 – Caracterização do agregado por DRX



FONTE: Oliveira (2019)

Segundo o Departamento de Petrologia e Metalogenia da Unesp, o microclínio é a variedade de feldspato alcalino mais frequente, o feldspato potássico de mais

baixa temperatura ($KaSi_3O_8$), é encontrado em uma gama muito grande de rochas, tais como: xistos, gnaisses, granitos, pegmatitos, sienitos, etc.

4.2.3 Nanoadições

A superfície específica dos nanomateriais em estudo, pelo BET, está mostrada na Tabela 16.

Tabela 16 – Superfície específica das partículas de nanosilica e nanoalumina coloidais por BET

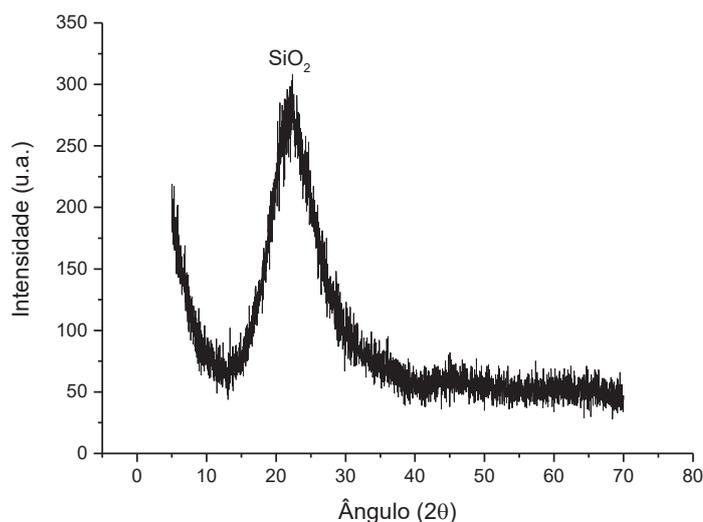
Nanomaterial	Área superficial (m ² /g)
Nanosilica coloidal	54,74
Nanoalumina coloidal	161,01

FONTE: O autor (2020)

Com resultado obtido por BET foi possível concluir que as partículas da nanoalumina coloidal foram mais finas que as da nanosilica, uma vez que a área superficial de cada grão, por grama deste composto, foi menor que a daquele.

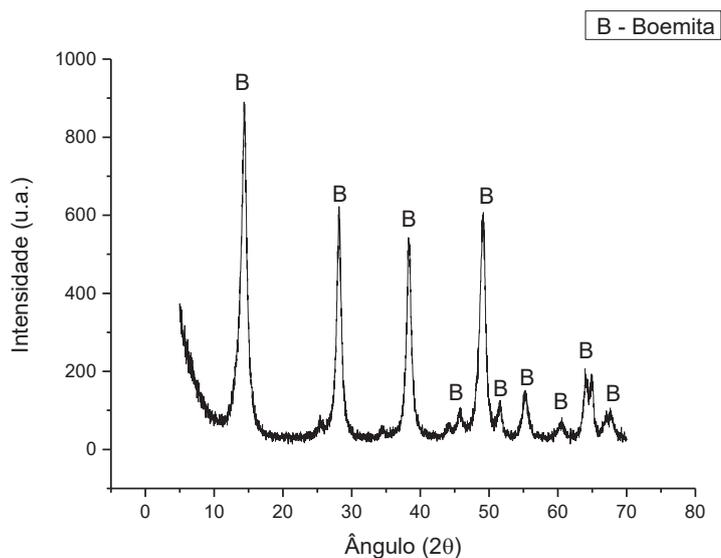
Os resultados de DRX da nanosilica e da nanoalumina coloidais estão apresentados nos gráficos da Figura 26 e da Figura 27 respectivamente.

Figura 26 – Caracterização da nanosilica coloidal por DRX



FONTE: O autor (2020)

Figura 27 – Caracterização da nanoalumina coloidal por DRX

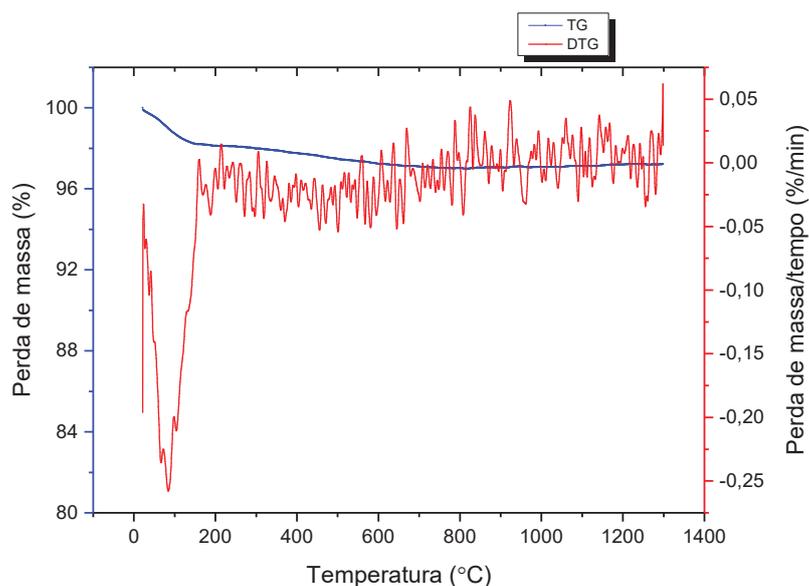


FONTE: O autor (2020)

Conforme o difratograma apresentado na Figura 26, observou-se na nanosílica coloidal um halo amorfo de material composto por sílica (SiO_2) compreendido entre os 14° e 35° , o que caracterizou o seu baixo grau de cristalinidade, que explica o fato das moléculas deste composto não apresentarem uma ordenação a longo alcance, tendendo a reagir muito mais facilmente do que sólidos com alto grau de cristalinidade. Já, no difratograma da Figura 27, correspondente à nanoalumina coloidal, cujo composto apresenta uma fase química baseada inteiramente nos elementos químicos Al, O e H, foi possível observar apenas picos correspondentes à boemita, um hidróxido de óxido de alumínio, cuja fórmula química é $\text{AlO}(\text{OH})$. Vale destacar que, conforme o difratograma, esta fase apresenta-se na forma predominantemente cristalina, conferindo ao composto uma ordenação a longo alcance das suas moléculas.

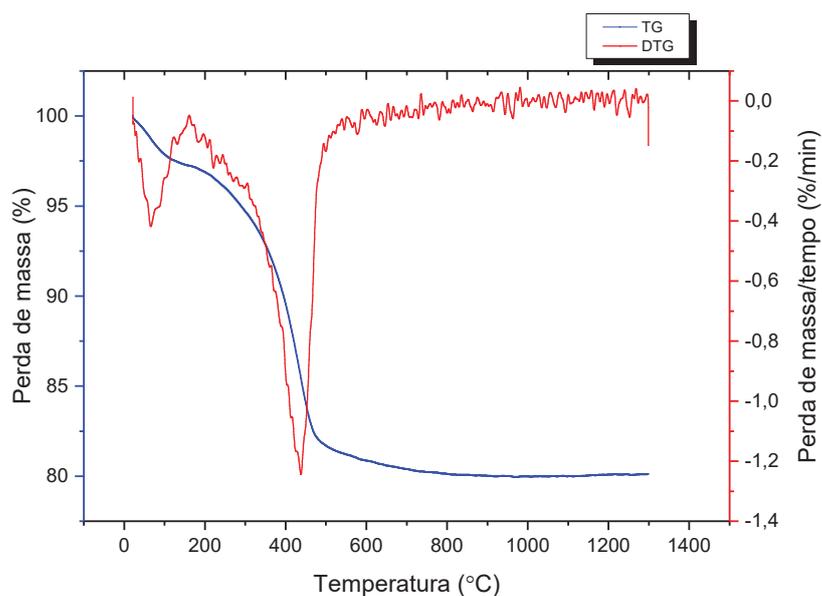
Os resultados da caracterização da nanosílica e da nanoalumina coloidais por termogravimetria (TG) e sua derivada (DTG) estão respectivamente apresentados na Figura 28 e Figura 29.

Figura 28 – Caracterização da nanosilica coloidal por termogravimetria



FONTE: O autor (2020)

Figura 29 – Caracterização da nanoalumina coloidal por termogravimetria



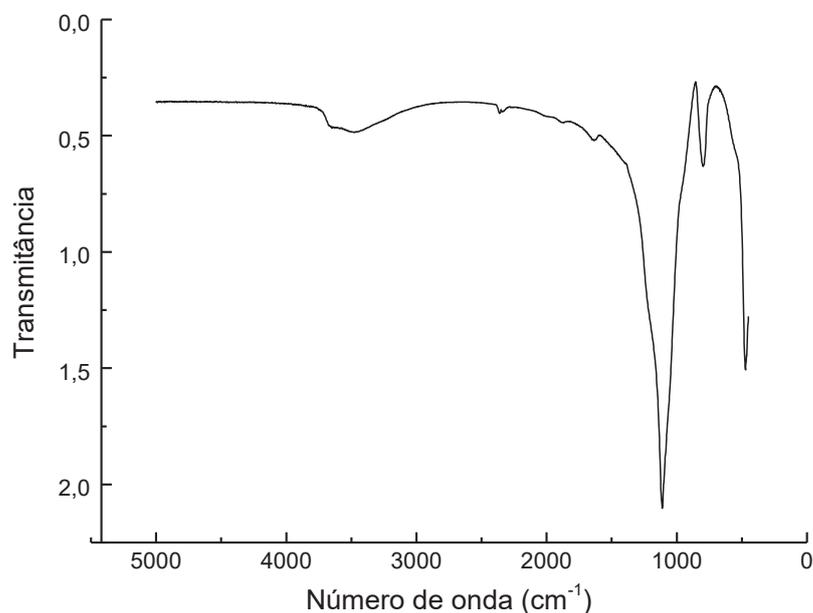
FONTE: O autor (2020)

No gráfico da Figura 28, foi observada uma perda de massa mais significativa até a temperatura de 100 °C, se comparado às temperaturas maiores. Isto diz respeito à perda de água absorvida na amostra, a água “evaporável”. Essa água foi a que ficou absorvida entre as partículas do nanomaterial e não saiu durante o processo de secagem. Nas temperaturas maiores não houve perda de massa significativa. Este resultado está de acordo com a caracterização por DRX, uma vez que por este foi possível concluir que a fase química da nanosilica baseia-se inteiramente apenas nos

elementos silício (Si) e oxigênio (O), não detectando perda de massa correspondente à algum composto diferente na faixa de temperatura analisada. Na Figura 29 percebeu-se uma perda de massa até os 100 °C, referente à água absorvida, e outra mais significativa até a temperatura de 500 °C, relacionada à água adsorvida e ao grupo de hidroxilas OH (NIERO, 2018), presente no material. Este resultado corrobora com o DRX, no qual também foi identificado o grupo OH na fase química boemita.

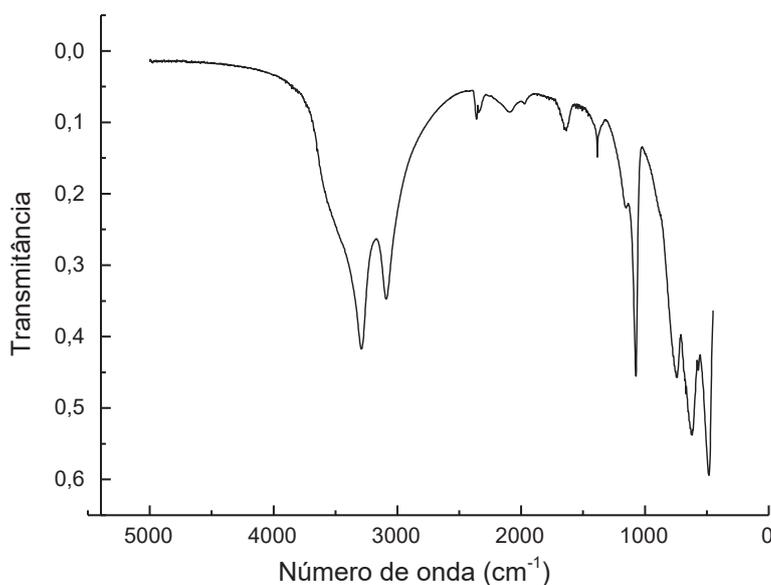
Os resultados da caracterização por FTIR dos nanomateriais em estudo estão representados graficamente na Figura 30 e na Figura 31, respectivamente.

Figura 30 – Caracterização da nanosílica coloidal por FTIR



FONTE: O autor (2020)

Figura 31 – Caracterização da nanoalumina coloidal por FTIR



FONTE: O autor (2020)

Na Figura 30, foi observada uma banda larga em torno de 1100 cm^{-1} característica do estiramento assimétrico do grupo siloxanos (Si-O-Si), e, também, uma banda em 800 cm^{-1} característica do seu estiramento simétrico (SOUSA, 2017). Também, foi notada a presença de uma banda em torno de 470 cm^{-1} relacionada à deformação angular da sílica (SiO_2) (SOUSA, 2017), corroborando com os resultados obtidos pela técnica de DRX. No gráfico da Figura 31, foi observada a presença de uma banda cerca de 3500 cm^{-1} . As bandas de vibração de estiramento nesta frequência e em 1600 cm^{-1} são relativas ao grupo de hidroxilas (OH) (NIERO, 2018), o que corrobora com o DRX e a termogravimetria, que detectaram a presença deste grupo na nanoalumina coloidal. A banda existente em torno de 1100 cm^{-1} foi identificada como banda de estiramento do Al-O-H e as bandas presentes entre 500 e 800 cm^{-1} foram referentes aos estiramentos das ligações de Al-O. As compreendidas na região entre 500 e 630 cm^{-1} e 650 e 800 cm^{-1} indicaram uma geometria molecular octaédrica e tetraédrica do Al_2O_3 , respectivamente (NIERO, 2018). Isto corrobora também com o difratograma apresentado na Figura 27, que mostrou apenas picos de boemita, um hidróxido de óxido de alumínio. Vale ressaltar que este tipo de nanoalumina é um pouco diferente do utilizado comumente na literatura, que explora mais o óxido de alumínio (Al_2O_3) em si. Por isso foi estudado o seu comportamento como adição ao concreto.

Por último, foi obtido também o valor do teor de hidróxido cálcio fixado, por meio do método Chapelle modificado, que avalia de forma expedita o potencial reativo das amostras. Este resultado, para ambas as adições, está mostrado na Tabela 17.

Tabela 17 – Teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado das nanoadições

Nanomaterial	Teor de hidróxido de cálcio fixado
Nanosílica coloidal	266 mg Ca(OH) ₂ /g
Nanoalumina coloidal	967 mg Ca(OH) ₂ /g

FONTE: o autor (2020)

O valor do teor de hidróxido de cálcio consumido no caso da nanoalumina coloidal foi superior a 436 mg Ca(OH)₂/g, estabelecido por Raverdy et al. (1980) como limite para classificar o material como pozolânico. O mesmo não foi observado na nanosílica coloidal utilizada neste trabalho, não apresentando seu potencial pozolânico, de acordo com o método Chapelle modificado. Este último resultado não corrobora com o encontrado na literatura (BEFARNIA & SALEMI, 2013; MOHSENI et al., 2015; FLORES et al., 2017; ANDRADE et al., 2018), que afirma o caráter pozolânico desta nanoadição, conforme relatado por estes autores. Vale ressaltar também que a NSil utilizada neste trabalho apresentou características similares com as utilizadas nos trabalhos dos autores citados anteriormente, como foi possível concluir com as técnicas de DRX, TG/DTG e FTIR. Assim, a propriedade de pozolanidade deste nanomaterial foi investigado com o estudo da caracterização dos concretos.

4.2.4 Microadições

Os resultados de caracterização da S.A e do MTK, conforme a normatização técnica, estão apresentados na Tabela 18.

No que diz respeito ao método Chapelle modificado, tanto a sílica ativa como o metacaulim apresentaram potencial pozolânico pelo teor de hidróxido de cálcio fixado superior a 436 mg Ca(OH)₂/g, estabelecido por Raverdy et al. (1980), conforme apresentado na Tabela 18. Dentre as duas adições minerais, a sílica ativa apresentou um valor maior de hidróxido de cálcio consumido, corroborando com o estudo de Hoppe Filho et al. (2017).

Tabela 18 – Resultados da caracterização das microadições pela normativa técnica

Ensaio	S.A	MTK
Finura pelo método de Blaine (cm ² /g)	2720	15660
Massa específica (g/cm ³)	2,77	2,66
Teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado (mg Ca(OH) ₂ /g)	729	624

FONTE: O autor (2020)

Os resultados de caracterização da sílica ativa e do metacaulim por espectrometria de FRX estão apresentados na Tabela 19 e na Tabela 20, respectivamente.

Tabela 19 – Caracterização da sílica ativa por análise química semiquantitativa total por espectrometria de FRX

SiO₂ (%)	K₂O (%)	CaO (%)	Al₂O₃ (%)	MgO (%)	Na₂O (%)	P₂O₅ (%)	Fe₂O₃ (%)	MnO (%)	P.F. (%)
94,1	1,1	1,0	0,5	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1	2,19

FONTE: O autor (2020)

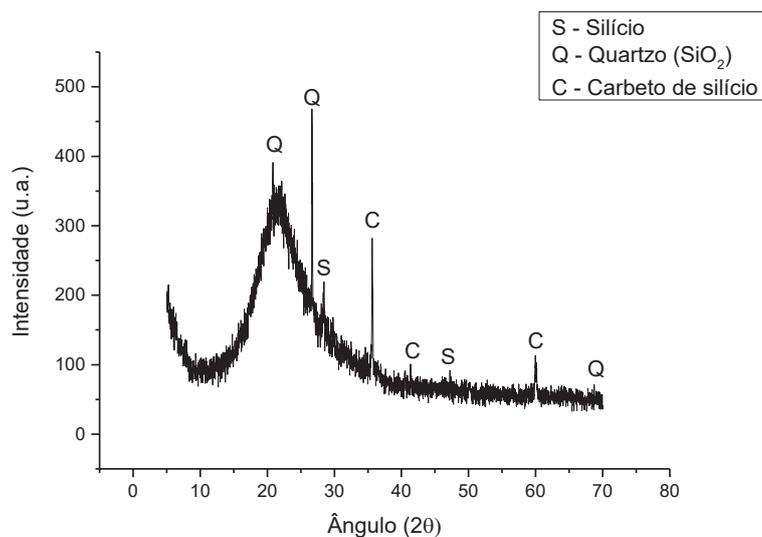
Tabela 20 – Caracterização do metacaulim por análise química quantitativa total por espectrometria de FRX

SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	Fe₂O₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	K₂O (%)	Na₂O (%)	Ti₂O (%)	MnO (%)	P₂O₅ (%)	P.F. (%)
47,72	42,27	4,78	0,09	0,14	0,92	<0,01	1,35	0,10	0,07	2,73

FONTE: O autor (2020)

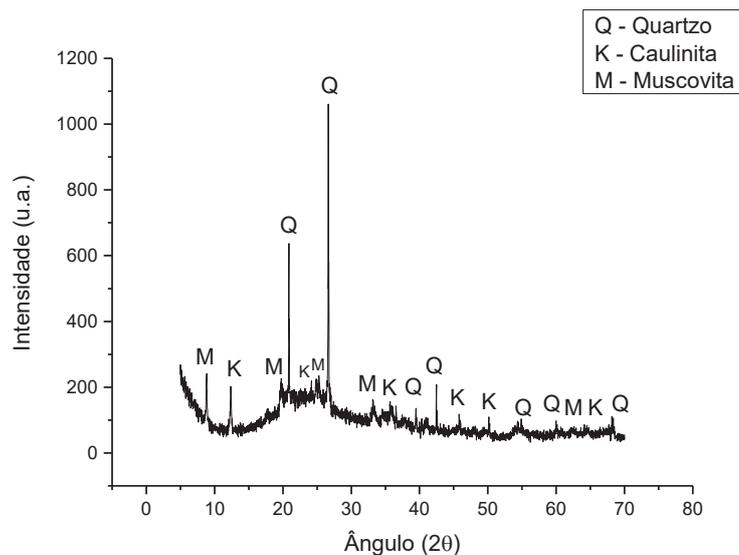
Os gráficos da caracterização das microadições por DRX estão apresentados na Figura 32 e na Figura 33.

Figura 32 – Caracterização da sílica ativa por DRX



FONTE: O autor (2020)

Figura 33 – Caracterização do metacaulim por DRX



FONTE: O autor (2020)

Com os resultados apresentados foi possível concluir que o composto preponderante em ambas as adições minerais foi o quartzo (SiO_2), com cerca de 95% na composição da sílica ativa e 47% no caso do metacaulim. Também, foi constatada, para esta última, a presença de alumina, presente na fase caulinita, e de óxido de ferro e de potássio, presentes na fase muscovita. Desta forma foi possível estabelecer uma relação entre a sílica ativa e a nanosílica coloidal, e entre o metacaulim e a

nanoalumina coloidal, pelos elementos que compuseram as fases químicas destes compostos.

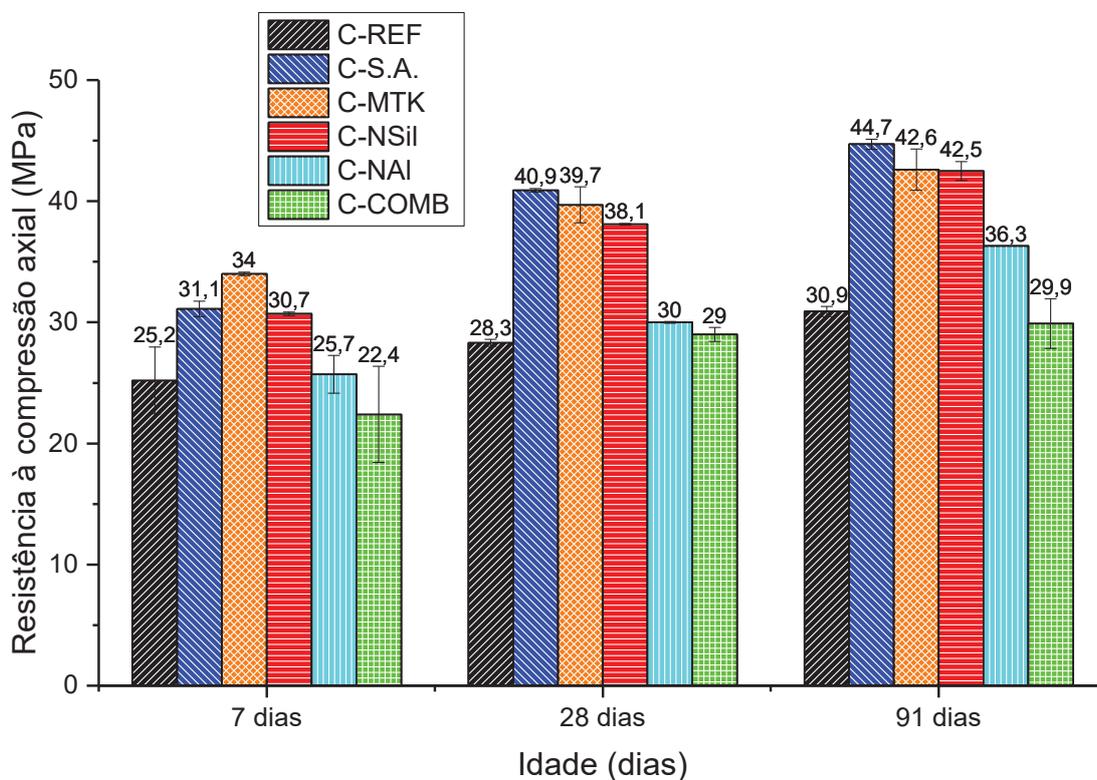
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS À CURA ÚMIDA

Nesta seção, estão apresentados os resultados da caracterização mecânica, física e química dos seis traços de concreto no estado endurecido expostos à cura úmida.

4.3.1 Propriedades mecânicas dos traços

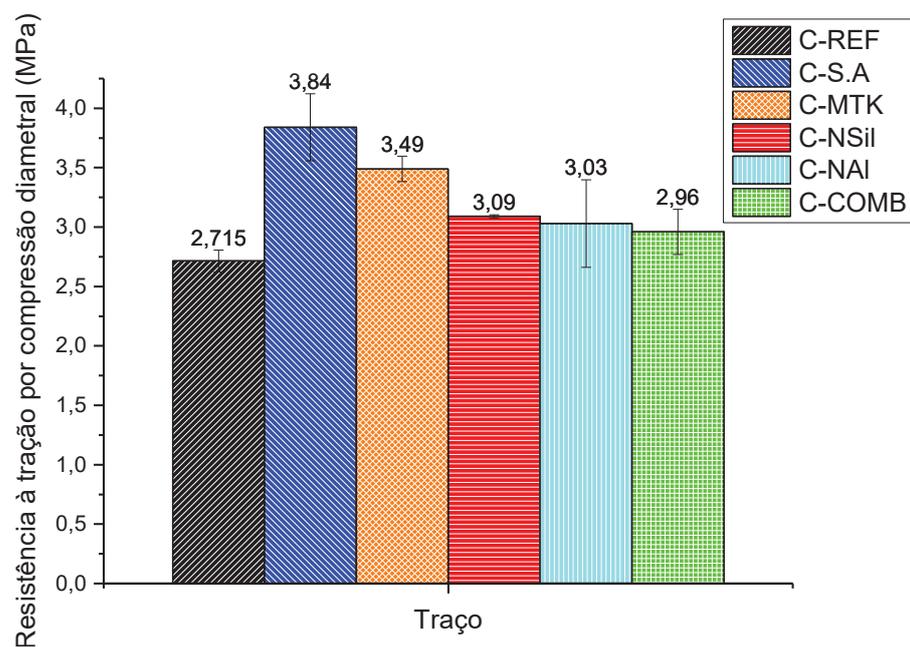
Os resultados de resistência à compressão, resistência à tração por compressão diametral e módulo de elasticidade estático estão apresentados graficamente na Figura 34, Figura 35 e Figura 36, respectivamente.

Figura 34 – Resultados de resistência à compressão axial dos seis traços de concreto aos 7, 28 e 91 dias de cura úmida



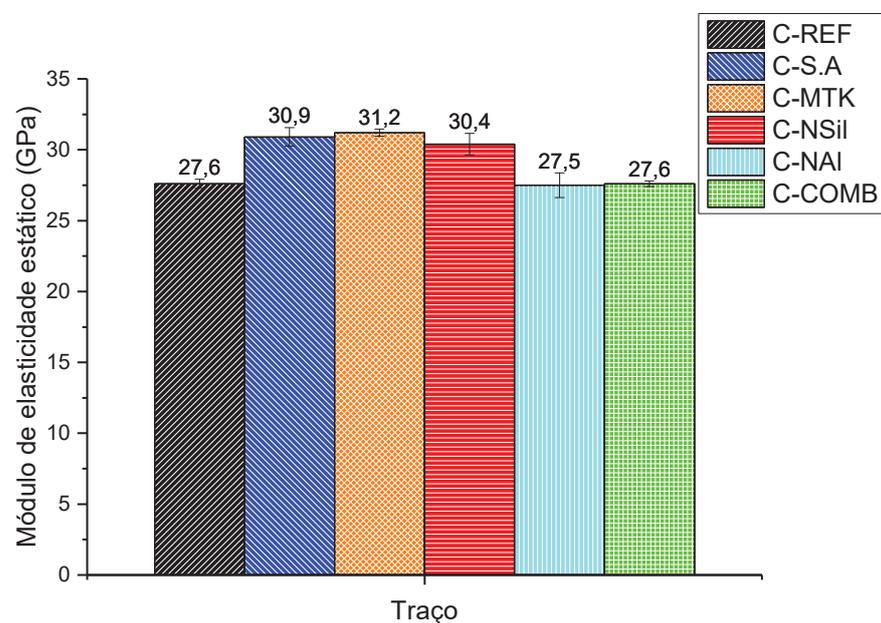
FONTE: O autor (2020)

Figura 35 – Resultados de resistência à tração por compressão diametral dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida



FONTE: O autor (2020)

Figura 36 – Resultados do módulo de elasticidade estático dos concretos aos 28 dias de cura úmida



FONTE: O autor (2020)

Dos gráficos apresentados, foi possível concluir que as adições, de maneira geral, melhoraram as propriedades mecânicas, com destaque para as microadições, que, aos 28 dias, obtiveram um incremento de até 45% na resistência à compressão, para o caso do traço com sílica ativa, com relação ao C-REF. No traço C-NSil também

se obteve um bom desempenho, uma vez que este não apresentou diferenças significativas com os traços com microadição, pelo teste de Tukey. Aos 7 dias, estes também apresentaram um maior destaque em relação aos traços com nanomateriais, no qual o C-MTK apresentou o melhor desempenho dentre os traços. Também, foi constatado que o traço com sílica ativa apresentou um aumento da ordem de 45% dos 7 aos 91 dias, e 25%, no caso do concreto com metacaulim.

Pela análise estatística por ANOVA foi possível concluir que houve diferença significativa entre os traços e as idades avaliadas, e pelo teste de Tukey foi concluído que os traços C-S.A., C-MTK e C-NSil não apresentaram diferenças significativas aos 28 e 91 dias; e o C-REF e C-COMB não tiveram diferenças significativas nas três idades estudadas, apresentando o pior desempenho dentre os traços avaliados. Os resultados estão de acordo com Zhang et al. (2016), Tafroui et al. (2016), Karein et al. (2017) e Andrade et al. (2018), que obtiveram melhorias na resistência à compressão de concretos com sílica ativa e metacaulim.

Dos resultados de resistência à tração por compressão diametral foi concluído que os traços com microadição (S.A. e MTK) foram os únicos que apresentaram melhoria nesta propriedade, uma vez que pela análise por ANOVA foi observada diferenças significativas entre os traços, e pelo teste de Tukey essas diferenças ocorreram apenas nestes traços, sendo que os demais não apresentaram diferença significativa entre si. No módulo de elasticidade estático, no entanto, pelo teste de Tukey não houve diferença significativa entre o traço C-REF e os traços C-NAI e C-COMB, que apresentaram o pior desempenho, e também os traços com melhor desempenho nesta propriedade (C-S.A, C-MTK e C-NSil) não tiveram diferença significativa neste resultado

Dentro do grupo dos concretos com nanomaterial incorporado, o traço com NSil foi o que obteve os melhores resultados mecânicos, com destaque para o incremento de cerca de 40% dos 7 aos 91 dias, ressaltando que por Tukey este não apresentou diferenças significativas com os traços com microadição aos 28 e 91 dias de resistência à compressão e no módulo de elasticidade estático. Estes resultados corroboraram com os estudos de Behfarnia e Salemi (2013) e Mohseni et al. (2015), que observaram um melhor desempenho mecânico para traços com nanosílica se comparado com a nanoalumina. Mohseni et al. (2015), inclusive, estudaram um traço combinado de NSil e NAI, porém, este apresentou um desempenho inferior que os traços com apenas uma nanoadição, o que corroborou os resultados do traço C-

COMB. Os autores mostraram nos estudos que um teor acima de 3% de NSil começa a reduzir a resistência à compressão do concreto, ficando este fato mais evidente para teores acima de 1% de nanoalumina. Isto poderia ser um dos motivos para o traço C-COMB não ter bons resultados mecânicos, pois foi adicionado apenas 0,75% de cada material, aliado também ao fato do desconhecimento se a junção destes materiais poderia vir a causar alguma incompatibilidade entre estes. O incremento na resistência à compressão para traços com NSil foi encontrado também por Sánchez et al. (2016), Flores et al. (2017) e Andrade et al. (2018).

O motivo para haver um teor ótimo de nanosílica ou nanoalumina, como citado anteriormente, foi explicado por Behfarnia e Salemi (2013) pelo fato de que após o início da hidratação do cimento, os produtos hidratados formados se difundem e envolvem as nanopartículas como um núcleo. Se a quantidade e a distância entre as nanopartículas forem adequadas, a cristalização será controlada adequadamente, restringindo o crescimento dos cristais de portlandita pelos nanomateriais, tornando a microestrutura da matriz cimentícia mais densa e compacta. Aumentando a quantidade de nanoadições, a distância entre estas diminui e os cristais CH não conseguem crescer o suficiente, o que reduz a proporção entre estes e o gel C-S-H, conduzindo a uma microestrutura mais solta da matriz cimentícia.

Vale destacar também que o traço C-NAI apresentou um crescimento mais acentuado na resistência à compressão dos 28 aos 91 dias (21%) do que dos 7 aos 28 (16%). Isto foi uma tendência diferente se comparado aos demais traços, que obtiveram um incremento maior desta propriedade dos 7 aos 28 dias. Isto será enfatizado com a análise dos outros resultados obtidos neste estudo.

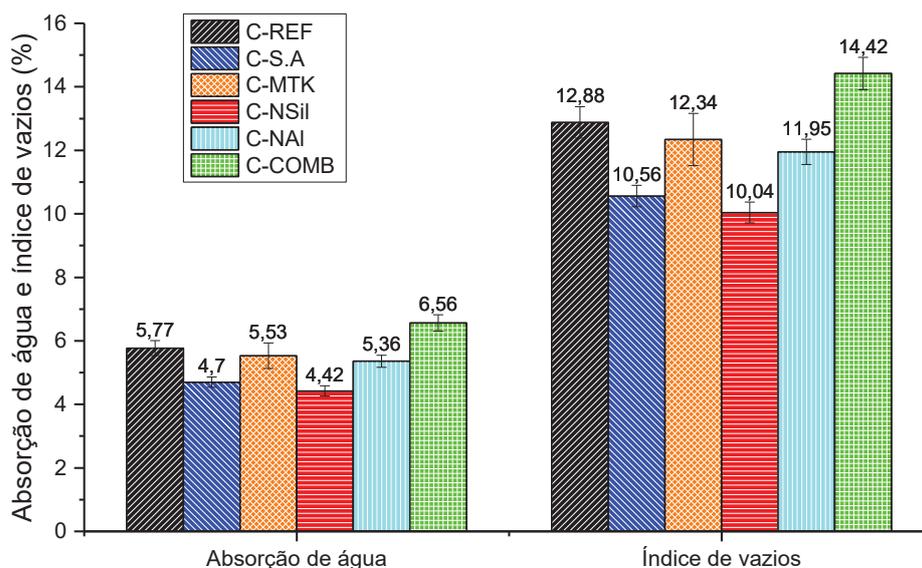
A melhoria das propriedades mecânicas foi dada pelo efeito de preenchimento dos vazios do concreto, seja pelo efeito filler ou pela atividade pozolânica que apresentaram as adições (ZHANG et al., 2016; TAFRAOUI et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017; ANDRADE et al., 2018).

Uma vez colocados os blocos de recifes artificiais no fundo do reservatório, foi modelado que ao longo da vida útil uma resistência à compressão mínima de concreto estrutural, 20 MPa conforme a NBR 6118 (2014), já seria suficiente. A maior importância das características mecânicas, no entanto, está na colocação do bloco de concreto no fundo do reservatório, na qual, durante o içamento surgirão esforços de tração na flexão e de compressão devido ao peso próprio do bloco, o que requer uma resistência mecânica e deformabilidade adequadas do RAF.

4.3.2 Propriedades físicas e químicas dos concretos

Os resultados de absorção de água por imersão, juntamente com o índice de vazios, estão apresentados de forma gráfica na Figura 37.

Figura 37 – Resultados do ensaio de absorção de água e índice de vazios dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida



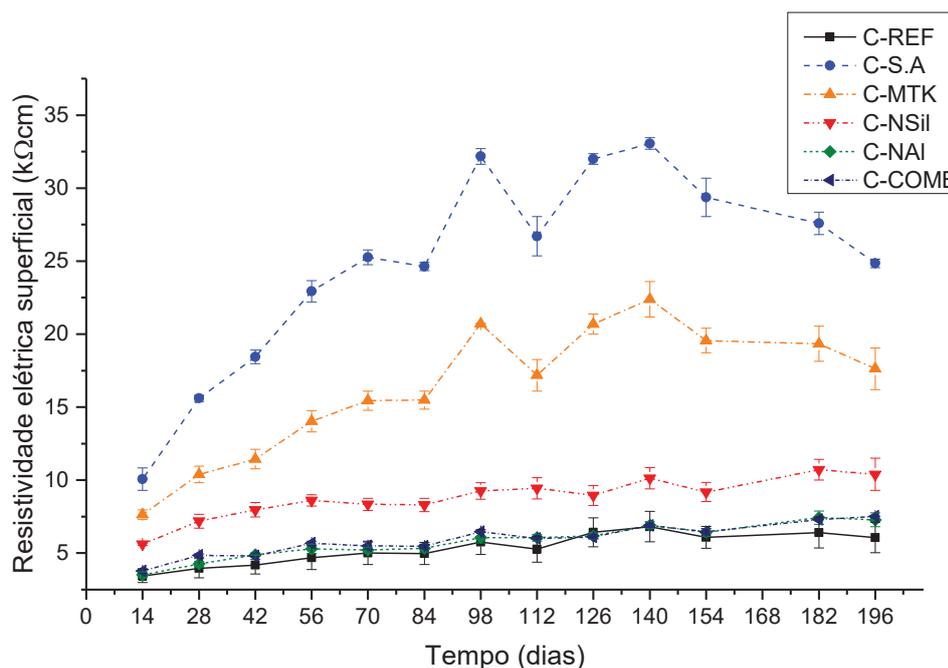
FONTE: O autor (2020)

Do gráfico da Figura 37, foi possível concluir que os traços com menor absorção de água e índice de vazios foram o C-S.A. e C-NSil, uma vez que ambos não apresentaram diferença significativa entre si, conforme o teste de Tukey. Este fato foi observado também por Behfarnia e Salemi (2013), cujo estudo apontou também para a redução da absorção de água, da ordem de 25%, em concretos com nanosílica, e, também, por Mohseni et al. (2015), que estudaram também os dois nanomateriais em questão, e ambos reduziram a absorção dos concretos, com destaque para a nanosílica, que apresentou o menor valor dentre os traços estudados pelos autores. Os resultados corroboraram assim com este estudo, no qual obteve-se uma redução da absorção de até 23,4% em relação ao C-REF. Já, os traços C-MTK, C-NAI e C-REF não apresentaram diferença significativa na avaliação destes parâmetros conforme o teste Tukey, no entanto, o traço que combinou as duas nanoadições foi o único que aumentou o valor de absorção de água e o índice de vazios, com um aumento de 13,7% em relação ao traço sem adição.

Os valores inferiores de absorção e índice de vazios foram indicativos de redução da porosidade do concreto, o que corroborou com os resultados obtidos nos testes mecânicos realizados. Assim, estes resultados reforçaram o efeito de preenchimento dos vazios do concreto pelas adições, em especial a sílica ativa e a nanosílica coloidal, exceto, no entanto, para o traço C-COMB, que, como discutido nos ensaios mecânicos, deve-se, provavelmente, ao fato da existência do teor ótimo de nanomaterial a ser adicionado ao concreto (BEHFARNIA & SALEMI, 2013; MOHSENI et al., 2015). No caso do traço C-COMB, este teor de nanomateriais fica abaixo do ótimo.

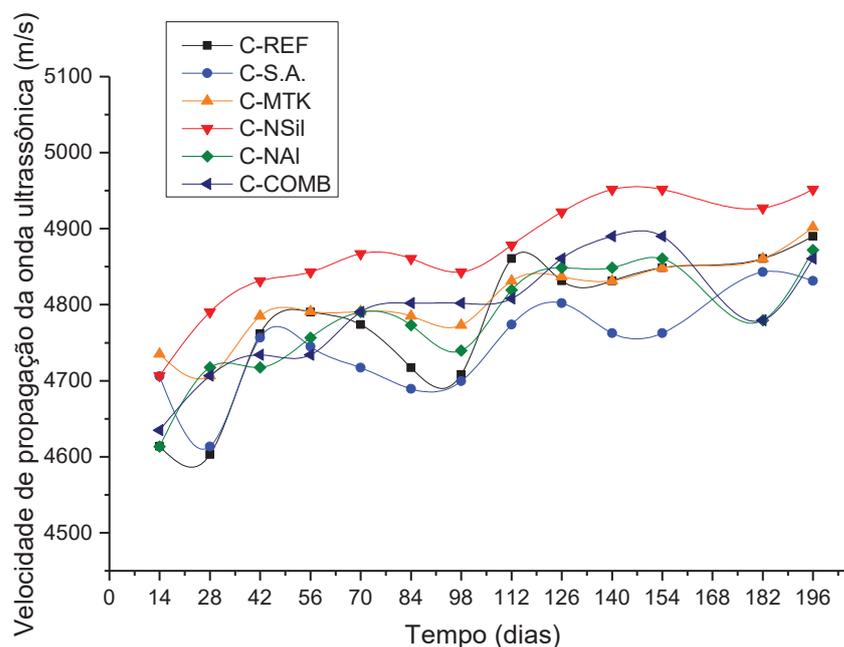
Os resultados de resistividade elétrica superficial e de velocidade de propagação de onda ultrassônica estão apresentados em forma de gráfico na Figura 38 e na Figura 39.

Figura 38 – Resultados da técnica de resistividade elétrica superficial dos concretos



FONTE: O autor (2020)

Figura 39 – Resultado das leituras de velocidade de propagação da onda ultrassônica dos seis traços de concreto



FONTE: O autor (2020)

Com os resultados mostrados na Figura 38 foi possível observar que o C-S.A foi o que apresentou uma resistividade elétrica superficial superior aos demais traços em todas as idades, sendo cerca de seis vezes superior ao traço referência aos 98 dias, e triplicando o seu próprio valor dos 14 aos 98 dias. Os concretos com MTK e com NSil apresentaram também um bom desempenho na resistividade, porém, os traços com NAI e o combinado não apresentaram diferenças significativas entre si e com o traço sem adição, por ANOVA e teste Tukey, até os 154 dias de medição. Vale ressaltar que por análise estatística ANOVA e teste Tukey os traços C-S.A, C-MTK e C-NSil apresentaram diferenças significativas entre si em todas as idades avaliadas. Também, foi possível constatar que este parâmetro apresentou uma tendência crescente em todos os traços e idades analisadas, com exceção do C-S.A. e C-MTK, em que se obteve uma redução nas últimas idades estudadas. Segundo Andrade e D'Andréa (2011), esse comportamento deve-se ao processo de hidratação do cimento, pelo qual, os produtos de hidratação gerados ao longo do tempo preenchem a matriz cimentícia e elevam a resistência a passagem de corrente elétrica do material.

Uma melhora significativa na resistividade de concretos com adição de sílica ativa também foi encontrada por Karein et al. (2017). Esta melhoria pode estar associada ao fato das reações pozolânicas que ocorrem com a incorporação destes materiais, nas quais os compostos silicosos destes reagem com o hidróxido de cálcio

da pasta de cimento, formando novos produtos de hidratação, o C-S-H, responsável pelo aumento da resistência mecânica do concreto (SANCHEZ et al., 2010; MOHSENI et al., 2015; ZHANG et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017; KHALOO et al., 2016; ANDRADE et al., 2018). Assim, pode-se inferir que estes vão agir preenchendo os vazios presentes na matriz cimentícia, com uma acomodação mais eficiente que os cristais de hidróxido de cálcio, motivo pelo qual aumenta a resistividade elétrica, dificultando a passagem de corrente.

Também, é importante destacar a influência da condutividade elétrica do concreto quando se discute sobre a sua resistividade. O concreto tem condutividade elétrica porque os íons podem se propagar pelos seus poros. A resistividade elétrica depende diretamente de sua permeabilidade, isto é, quanto mais permeável, mais fácil os íons podem se propagar no meio. Aumentar o número de íons na solução de poros, diminui a resistividade elétrica (KAREIN et al., 2017). Assim sendo, o aumento da resistividade elétrica do concreto, além do refinamento dos poros, é também devido à diminuição da condutividade elétrica (KHALOO et al., 2016; KAREIN et al., 2017). A condutividade elétrica depende da química da solução dos poros e da ligação química dos íons presentes na solução (KHALOO et al., 2016).

Como foi discutido, os traços com sílica ativa, metacaulim e nanosílica coloidal apresentaram desempenho superior na resistividade ao traço sem adição em todas as idades. Isto poderia ser decorrente a um comportamento pozolânico destas adições no concreto desde as primeiras idades, pois a incorporação destas partículas, além do refinamento dos poros, favorecem o consumo dos cristais de hidróxido de cálcio da pasta, resultando na redução dos íons hidroxila (OH^-) presentes nos poros (KHALOO et al., 2016), já, a partir das primeiras idades de medição. Como resultado disto, tem-se a diminuição da concentração iônica da solução dos poros, reduzindo desta forma a condutividade elétrica e aumentando a resistividade elétrica superficial do concreto.

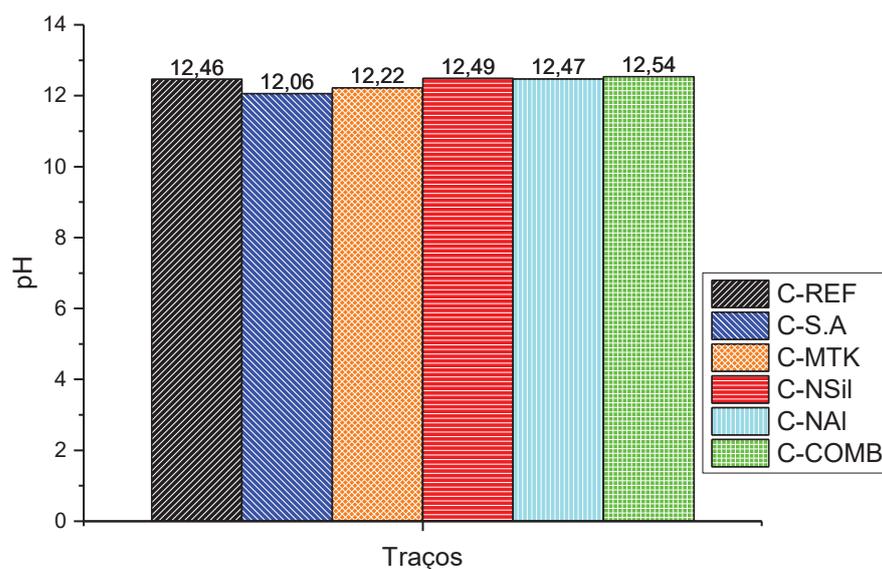
Assim, como uma microestrutura mais densa, que dificulte a passagem de corrente elétrica no interior do concreto, uma maior resistividade elétrica é um parâmetro importante nos blocos de RAF, pois como conterão armadura interna, uma maior condutividade elétrica pode acelerar qualquer processo de deterioração por corrosão. Além disso, uma microestrutura densa tende a apresentar uma durabilidade maior que uma estrutura permeável.

Do gráfico apresentado na Figura 39 foi possível concluir que os seis traços de concreto estão classificados como concretos de excelente qualidade ($v > 4500$ m/s), conforme proposto por Rincón et al. (1998), classificação esta que considera a velocidade de propagação de onda ultrassônica no interior de concreto. Apesar da proximidade de valores no gráfico, o traço com NSil foi o que teve uma maior velocidade de propagação de onda ultrassônica de todos os traços em todas as idades, e o único que apresentou diferenças significativas com os demais em quase todas as idades, conforme análise estatística por ANOVA e Tukey. As curvas não apresentaram uma tendência definida, apenas o C-NSil e o C-COMB tiveram uma tendência crescente até os 196 dias de medição. No entanto, como mencionado anteriormente, todos os concretos tiveram velocidade de propagação da onda ultrassônica acima de 4500 m/s em todas as idades, o que os classifica como concretos de excelente qualidade, que é o que interessa neste estudo.

Para finalizar a caracterização dos concretos expostos à cura úmida, a caracterização química dos seis traços, aos 28 dias, foi feita pela medição do pH do concreto, e a mesma está apresentada graficamente na Figura 40.

Com o resultado de pH, aos 28 dias de cura úmida, foi possível observar um pH acima de 12, assim como é encontrado na literatura para concretos, entre eles Mehta e Monteiro (2008). Os valores estão muito próximos entre si, no entanto não se entrará com muito detalhe no estudo do pH nesta seção, uma vez que este parâmetro será melhor abordado e discutido na próxima seção, que trata dos concretos submetidos aos tanques de envelhecimento.

Figura 40 – Medidas de pH dos seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida



FONTE: O autor (2020)

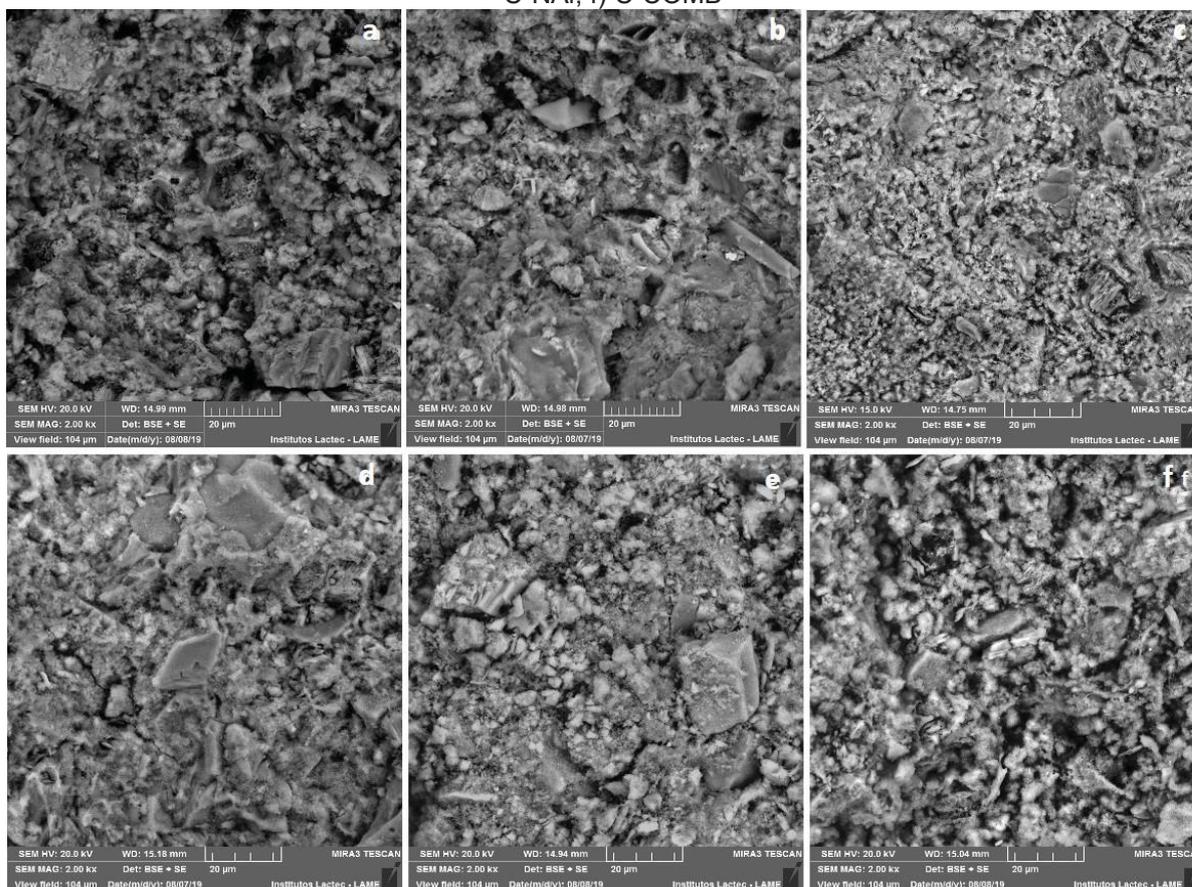
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CONCRETOS EXPOSTOS AO SISTEMA DE ENVELHECIMENTO

Nesta seção, estão apresentados e discutidos os resultados referentes à microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de impedância eletroquímica, difração de raios X e medição do pH dos concretos que foram submetidos ao tanque de envelhecimento.

4.4.1 Caracterização microestrutural dos concretos

As micrografias obtidas por análise de MEV dos seis traços de concreto na idade inicial (0 dia) e 28 dias após a colocação dos cps no tanque de envelhecimento estão apresentadas na Figura 41 e Figura 42, respectivamente.

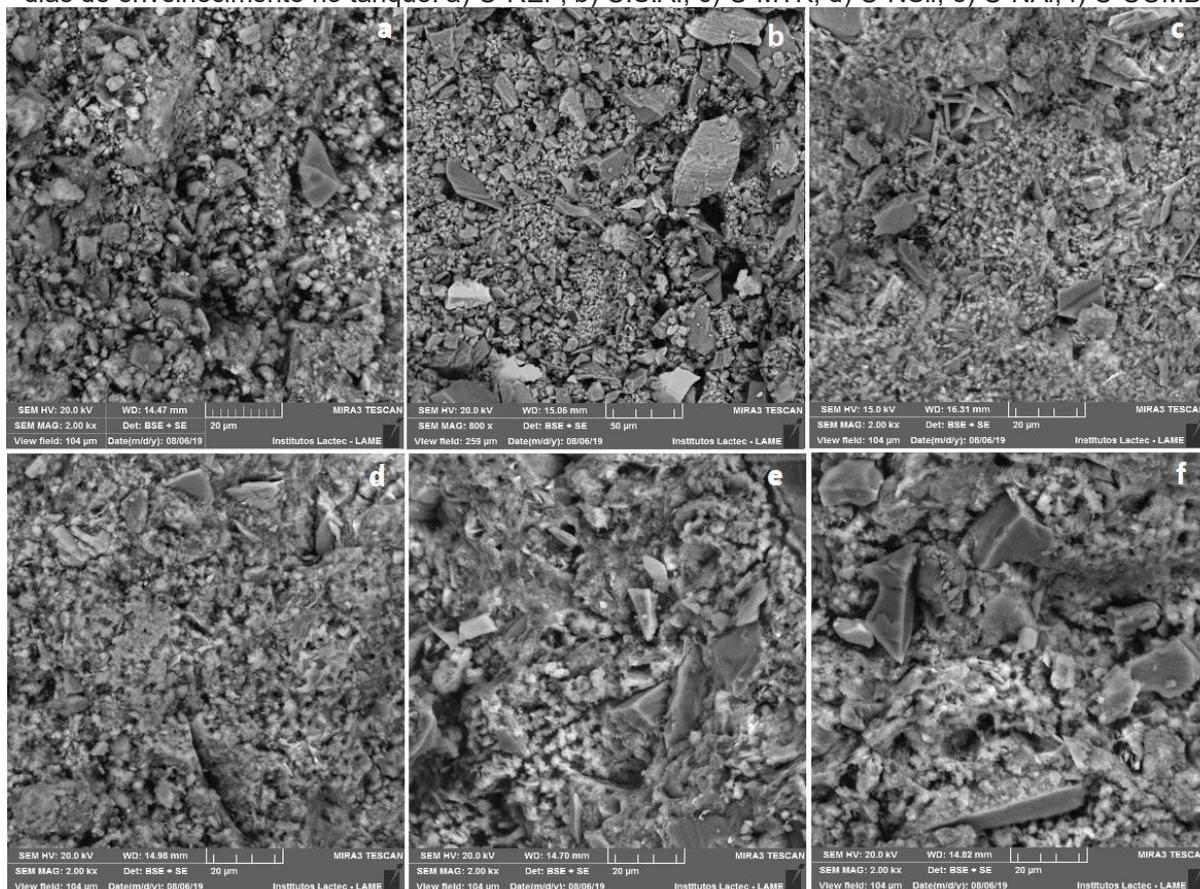
Figura 41 – Micrografias dos concretos, com ampliação de 2000 vezes, no instante de colocação das amostras no tanque de envelhecimento. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB



FONTE: O autor (2020)

A partir das imagens obtidas por MEV, no instante em que as amostras foram inseridas no sistema de envelhecimento e 28 dias após este evento, foi possível inferir que, de maneira geral, as adições atuaram na densificação da pasta de cimento, em especial os concretos com adição de metacaulim, sílica ativa e nanosílica. No C-COMB, no entanto, essa densificação da matriz não foi tão evidente, assemelhando-se mais ao traço referência que aos demais. Com as micrografias da Figura 41 e da Figura 42, foi possível observar também que não houve nenhuma mudança microestrutural entre as amostras no intervalo de 28 dias após estas serem submetidas ao tanque.

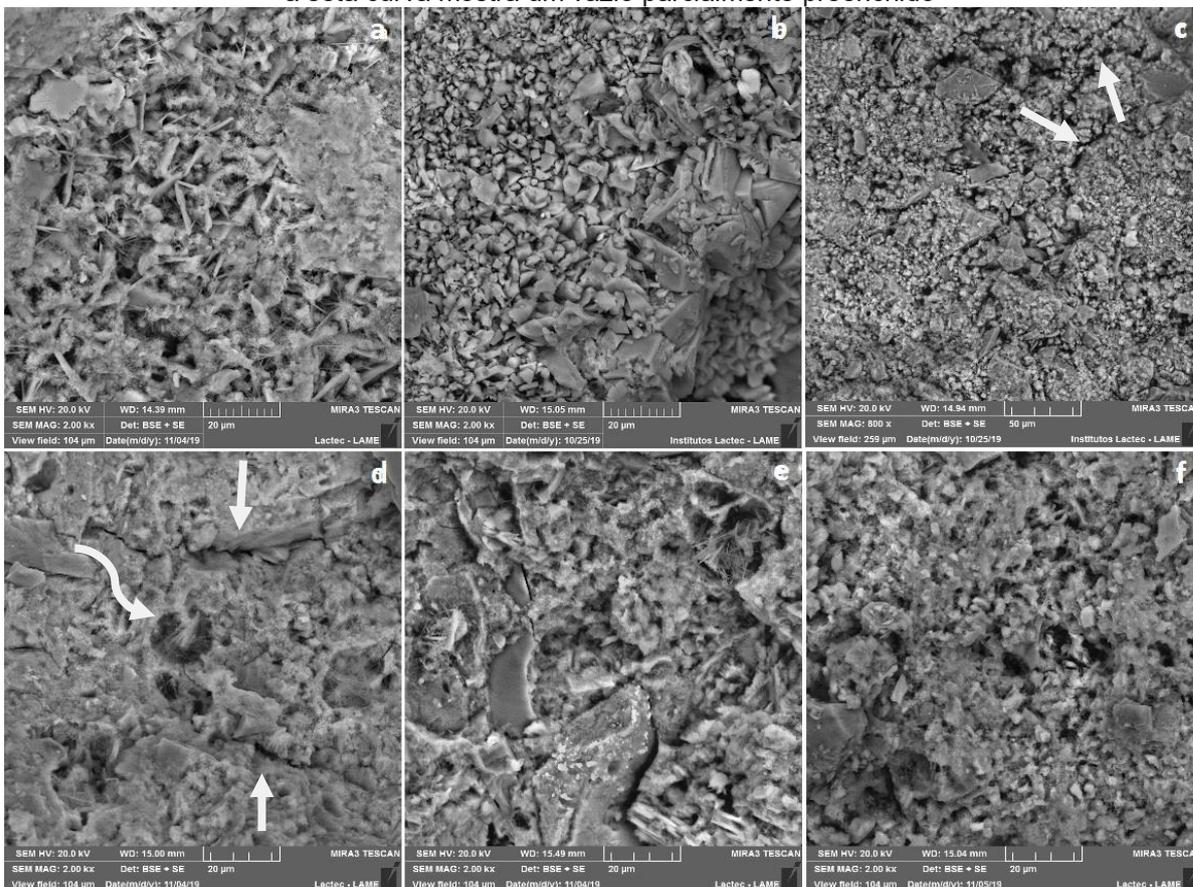
Figura 42 – Micrografias das amostras de concreto, com ampliação de 2000 vezes, aos 28 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB



FONTE: O autor (2020)

As imagens dos seis traços de concreto obtidas por MEV aos 91 dias de envelhecimento estão apresentadas na Figura 43.

Figura 43 – Micrografias das amostras de concreto aos 91 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB. Setas retas mostram microfissuras e a seta curva mostra um vazio parcialmente preenchido

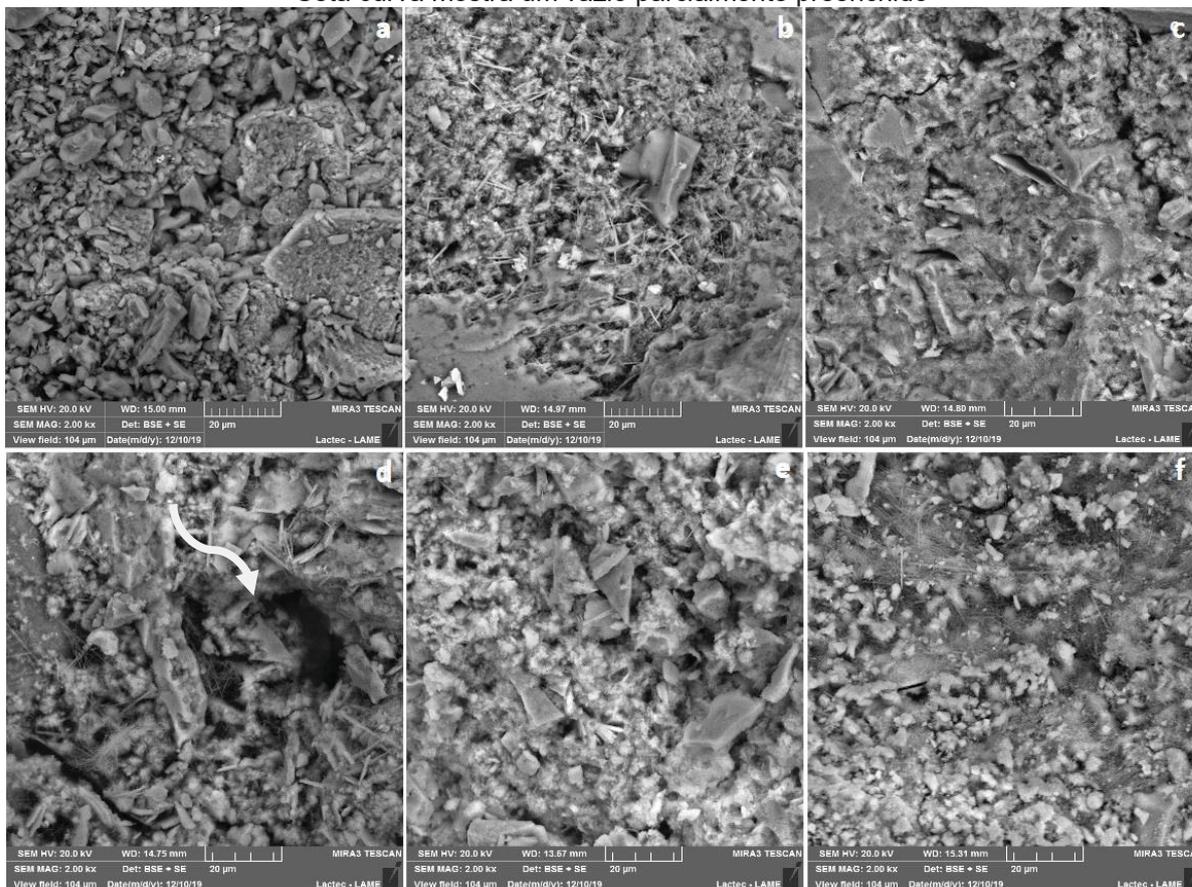


FONTE: O autor (2020)

Aos 91 dias, foi possível constatar a presença de microfissuras nos traços C-MTK e C-NSil (indicadas com setas). No entanto, observou-se que essas microfissuras foram preenchidas por produtos de hidratação no seu entorno, possivelmente da reação dos compostos destas adições com o hidróxido de cálcio da pasta de cimento (LIU et al., 2018). Além do preenchimento das microfissuras, observou-se também na Figura 43 d) a formação de um produto no interior de um poro (indicado por seta curva), assim como observado na Figura 5 por Liu et al. (2018), reforçando ainda mais o efeito destas adições na densificação da matriz cimentícia e também da microestrutura da zona de transição da interface (ZTI) do concreto.

As últimas micrografias foram registradas 196 dias após a entrada das amostras nos tanques, e estas estão amostradas na Figura 44.

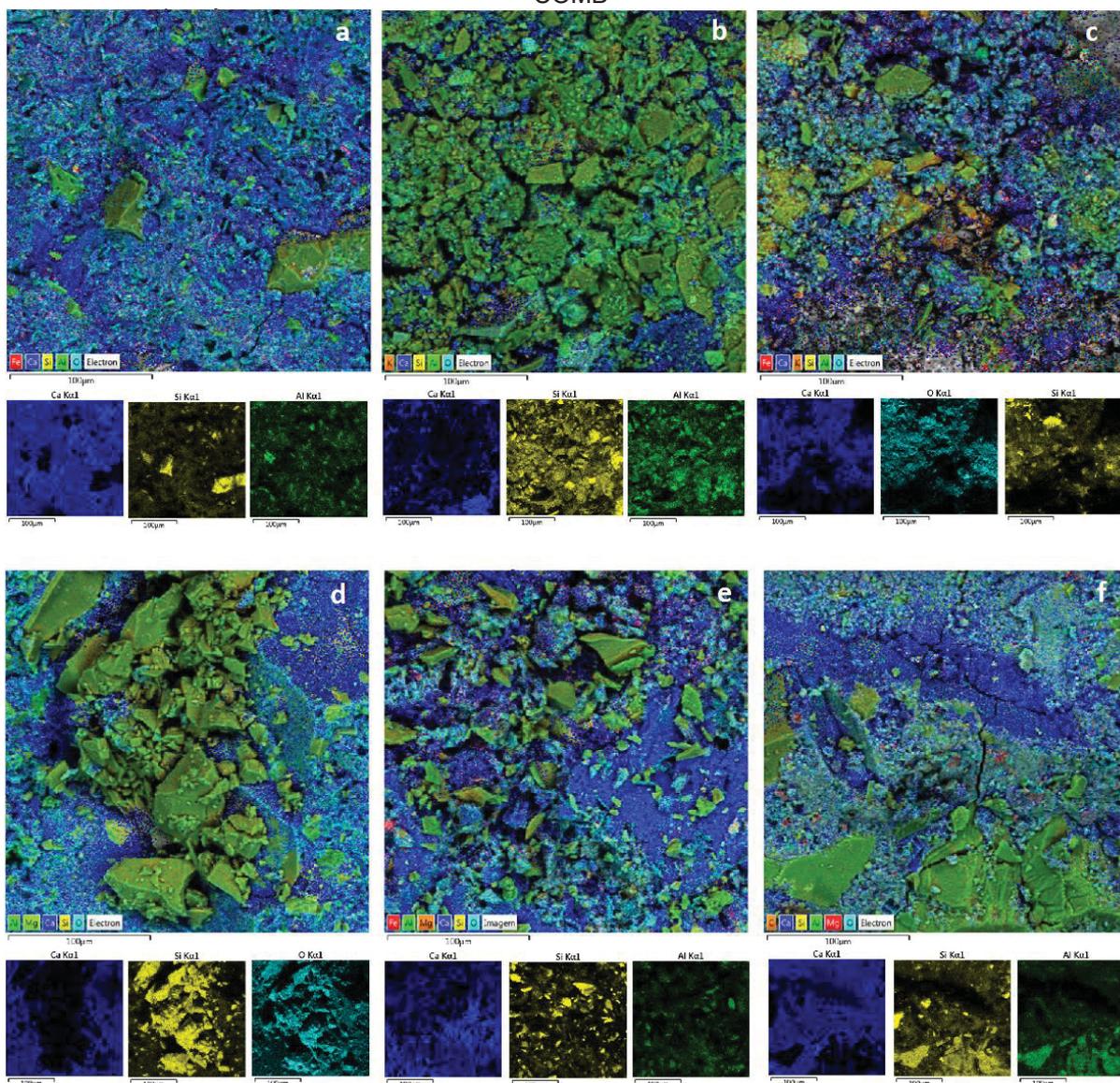
Figura 44 – Micrografias das amostras de concreto, com ampliação de 2000 vezes, aos 196 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB. Seta curva mostra um vazio parcialmente preenchido



FONTE: O autor (2020)

Aos 196 dias de envelhecimento, pelas imagens obtidas por MEV, não foi observada degradação em nenhum dos seis traços, podendo chegar à conclusão que o sistema de envelhecimento, até esta idade, não ocasionou mudanças na microestrutura de todos os traços analisados. Nesta idade, também no traço com nanosílica, foi observado um vazio parcialmente preenchido (indicado com seta curva), assim como aos 91 dias. Nas últimas duas idades analisadas foi observada uma incidência maior de cristais hexagonais (portlandita) no traço C-REF, principalmente aos 91 dias (Figura 43, a), se comparado aos outros traços e também às idades anteriores. Para verificar, foi realizada uma análise química mapeada por EDS aos 91 dias, idade na qual a incidência destes cristais é maior neste traço. Um mapeamento por EDS, aos 91 dias de envelhecimento no tanque, é apresentado na Figura 45.

Figura 45 – Mapeamento por EDS das amostras de concreto, com ampliação de 800 vezes, aos 91 dias de envelhecimento no tanque. a) C-REF, b) C.S.A., c) C-MTK, d) C-NSil, e) C-NAI, f) C-COMB



FONTE: O autor (2020)

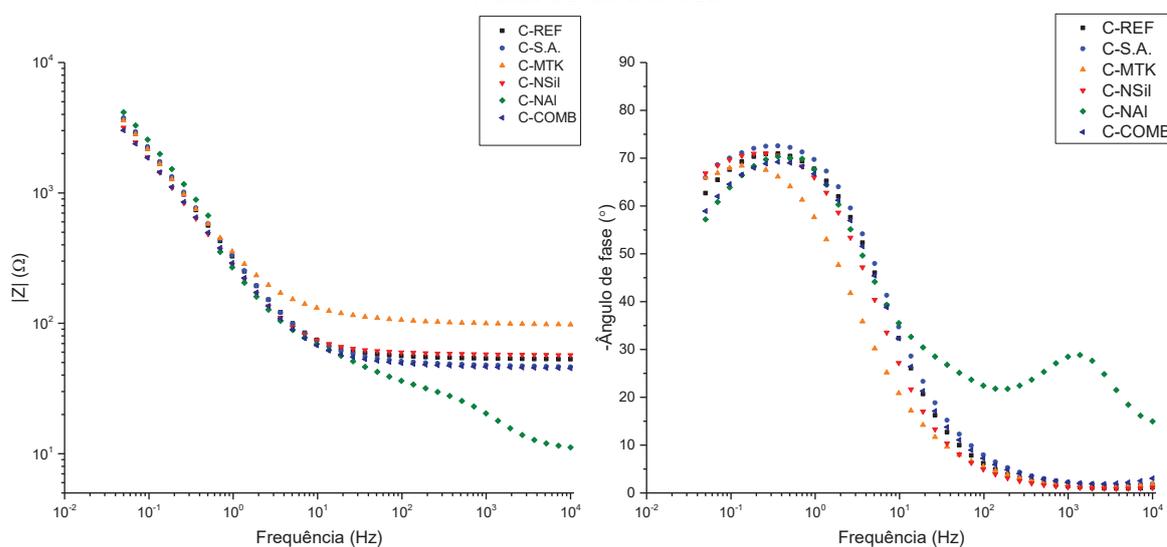
Pelo mapeamento por EDS de todos os traços, aos 91 dias de envelhecimento, apresentados na Figura 45, foi observada uma maior incidência do elemento cálcio (representado com a cor azul) no traço sem adição, superior que nos demais traços, o que evidencia uma maior quantidade de cristais de portlandita, corroborando com a micrografia apresentada na Figura 43 a).

4.4.2 Caracterização eletroquímica dos concretos

Nesta seção, estão apresentados os resultados da caracterização eletroquímica dos seis traços de concreto obtidos da análise por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) nas idades de 7 e 28 dias de cura úmida e, também, aos 91 e 196 dias após a colocação das amostras no tanque de envelhecimento.

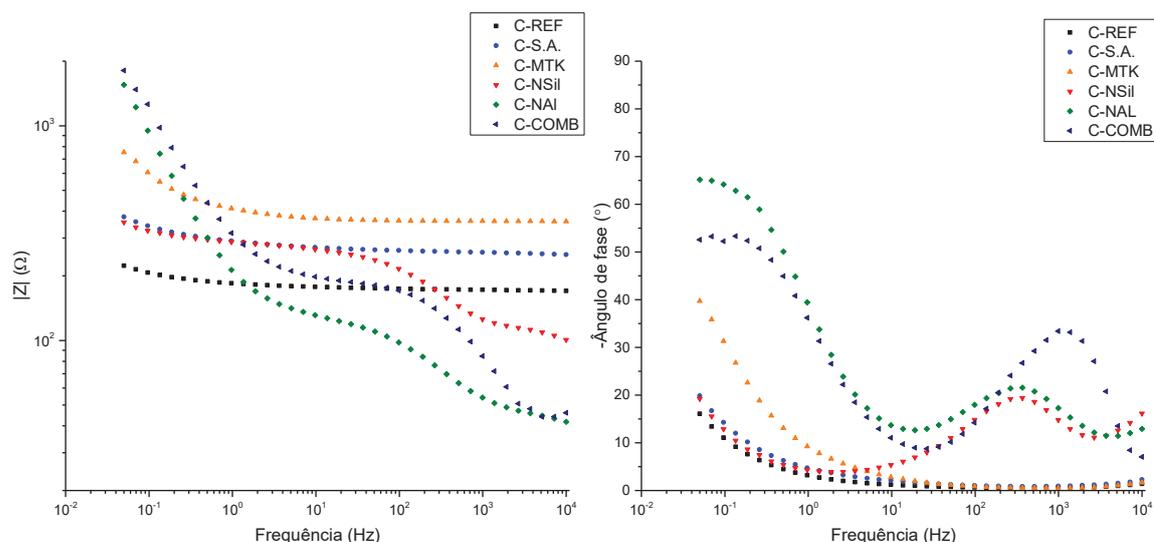
Os resultados da técnica de EIS estão apresentados pelo diagrama de Bode de cada traço para cada idade, que fornece a frequência em função da impedância e do ângulo de fase. Os diagramas de Bode para as idades de 7 e 28 dias de cura úmida estão apresentados na Figura 46 e Figura 47.

Figura 46 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto aos 7 dias de cura úmida



FONTE: O autor (2020)

Figura 47 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto aos 28 dias de cura úmida



FONTE: O autor (2020)

Com os diagramas apresentados foi possível concluir que aos 7 dias de cura úmida (Figura 46), pela região das altas frequências ($>10^2$ Hz), todos os traços apresentaram um comportamento resistivo do concreto, com o ângulo de fase tendendo a ficar em zero, com exceção do traço C-NAI, cujo ângulo de fase ficou na faixa dos -30° . Todos os traços apresentaram um comportamento semelhante, que alcançaram um valor de R_0 na ordem de $10^2 \Omega$. O traço C-NAI, no entanto, apresentou duas constantes de tempo na região das altas frequências, na qual nas frequências mais altas apresentou uma constante de tempo próximo ao ângulo de fase de -30° , e, na outra faixa das altas frequências (10^2 a 10^3 Hz), mostrou uma tendência ao resistivo. Esta constante de tempo próxima aos -30° nas altas frequências está ligada à camada de cimento da argamassa e pode estar atrelado ao fato de haver ainda uma maior concentração de íons na solução dos poros (QIAO & OU, 2007), o que explica o menor valor de R_0 ($<10^2 \Omega$) dentre todos os traços para esta idade. Isto pode ser explicado pelo fato da nanoadição não ter reagido ainda com os íons Ca^{++} da pasta de cimento hidratada para a formação de novos produtos de hidratação que venham a preencher os poros.

Já, na região das frequências intermediárias (10^{-2} até 10^2 Hz), aos 7 dias de cura úmida, foi possível observar um comportamento capacitivo da dupla camada agregado/pasta e pasta/vergalhão de aço em todos os traços, pois o ângulo de fase apresentou uma inclinação ascendente igual a -1 nesta região, tendendo à -70° . Este

fato indicou a possível formação de um filme passivo na superfície da armadura (BRAGANÇA, 2014), devido ao elevado pH da pasta de cimento, maior que 12.

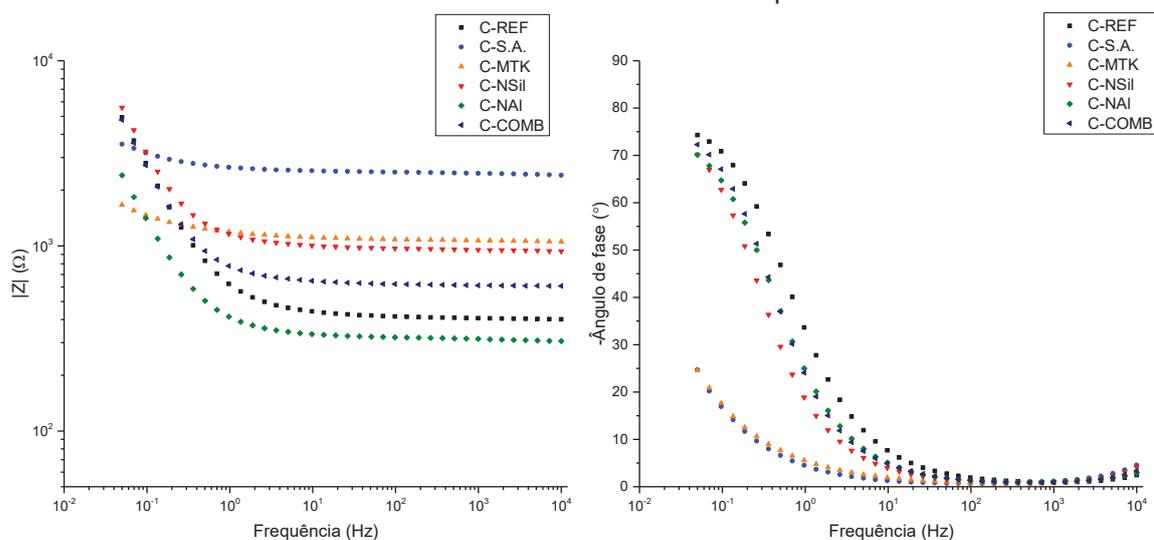
Aos 28 dias de cura úmida (Figura 47), pela região das altas frequências ($>10^2$ Hz), foi obtido um aumento na resistência R_0 do concreto, chegando quase a $10^3 \Omega$. Os traços que apresentaram melhor desempenho foram o C-MTK e o C-S.A. por alcançarem uma resistência maior. Este aumento de resistência R_0 em todos os traços pode ser explicado pela melhoria das propriedades da matriz cimentícia decorrente do processo de hidratação da pasta, cujos produtos formados, preencheram os vazios desta (MOHSENI et al., 2015; KHALOO et al., 2016; ZHANG et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017; BRAGANÇA et al., 2016; OLIVEIRA, 2019). Nesta idade, o traço C-NAI, junto com C-COMB, apresentaram as duas constantes de tempo na região das altas frequências, no entanto, para esses, o comportamento não ficou tão evidente como na idade anterior. Isto mostra que ainda, aos 28 dias de idade, pode haver ainda uma concentração de íons considerável na solução dos poros destas amostras (QIAO & OU, 2007). O valor de R_0 do C-NAI continua ainda bem próximo aos $10^2 \Omega$, e o menor dentre os traços, junto com o C-COMB.

Os resultados obtidos aos 28 dias de cura úmida corroboraram com os de resistividade elétrica superficial (Figura 38), no qual foram os traços com as microadições os que apresentaram uma maior resistividade até esta idade. Também, corroboraram com os resultados de resistência à compressão, absorção de água e MEV.

Apesar do menor valor de R_0 , o traço C-NAI, na região das frequências intermediárias (10^{-2} até 10^2 Hz), foi o que apresentou o comportamento capacitivo mais bem definido dentre os traços (curva ascendente com inclinação igual a -1) e o maior valor de resistência da interface pasta/agregado e pasta/vergalhão de aço (R_1). Este aumento no valor de R_1 em todos os traços está associado ao fato de uma melhoria na zona de interface entre a pasta de cimento e o agregado (BRAGANÇA, 2014; OLIVEIRA, 2019).

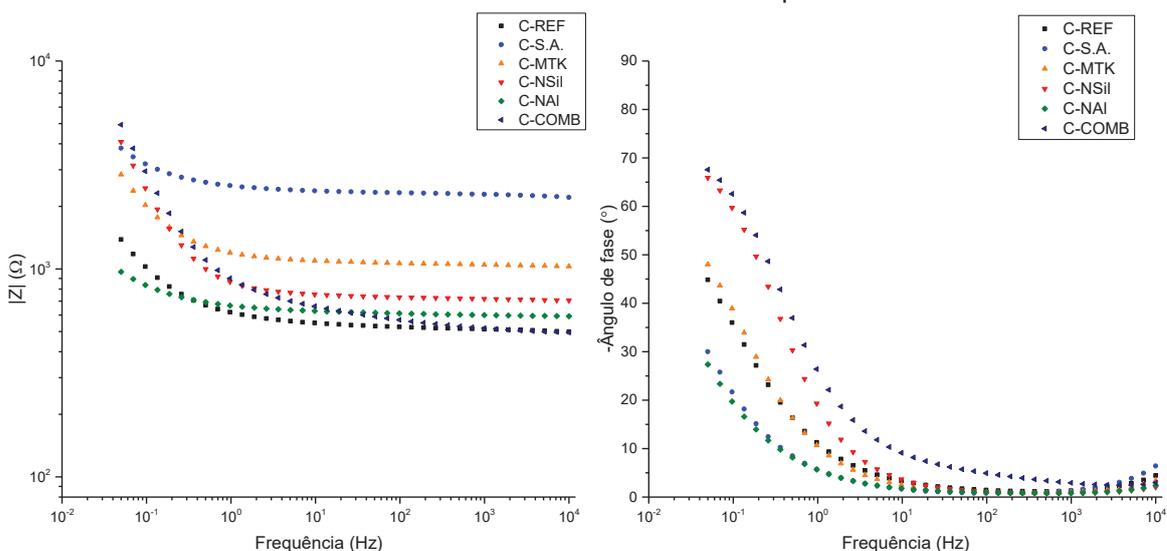
Os diagramas de Bode de cada traço aos 91 e 196 dias após colocação das amostras no tanque de envelhecimento estão apresentados, respectivamente, na Figura 48 e na Figura 49.

Figura 48 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto após 91 dias de envelhecimento no tanque



FONTE: O autor (2020)

Figura 49 – Diagrama de Bode obtido por análise de EIS para os seis traços de concreto após 196 dias de envelhecimento no tanque



FONTE: O autor (2020)

Com o espectro apresentado na Figura 48, foi possível concluir que, aos 91 dias após colocação das amostras no tanque, na região das altas frequências ($>10^2$ Hz), houve um incremento de uma ordem de grandeza da resistência R_0 em todos os traços, exceto o C-REF, que se manteve na mesma ordem de grandeza ($10^2 \Omega$), se comparado com a idade de início da colocação das amostras no tanque de envelhecimento (28 dias de cura úmida). O destaque principal está nos traços C-S.A., C-MTK e C-NSil, cuja resistência ficou na ordem de $10^3 \Omega$. O comportamento resistivo

apresentado nesta região em todos os traços de concreto diz respeito à continuação do processo de hidratação do cimento e da formação dos produtos de hidratação que preencheram os poros do concreto (BRAGANÇA, 2014; MOHSENI et al., 2015; KHALOO et al., 2016; ZHANG et al., 2016; BRAGANÇA et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017; OLIVEIRA, 2019).

O aumento em uma ordem de grandeza de todos os traços com adições pode ser também indicativo e decorrente do caráter pozolânico destas ao longo do tempo (SANCHEZ et al., 2010; MOHSENI et al., 2015; ZHANG et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017). No entanto, vale a pena destacar uma adição em especial, a nanoalumina, que nas idades iniciais o C-NAI apresentou um desempenho inferior se comparado aos traços com as outras adições. Isto, não somente na análise por EIS, mas, também, nos ensaios mecânicos, físicos e até na resistividade elétrica superficial que, até a idade estudada, teve um desempenho inferior do que os concretos com as outras adições. No entanto, este foi o único traço que apresentou uma curva totalmente crescente ao longo de todas as idades analisadas no teste de resistividade elétrica superficial (Figura 38). Na análise por EIS observou-se um aumento no seu valor de R_0 em uma ordem de grandeza desde que as amostras foram colocadas no tanque até os 91 dias. A partir desta idade, verificou-se um comportamento puramente resistivo nas altas frequências. Isto, pode levar à conclusão de que esta nanoadição atuou mais lentamente no concreto, isto é, as reações pozolânicas manifestaram-se nas idades mais avançadas, e não nas primeiras idades. Como foi visto na seção de caracterização dos materiais, segundo o método Chappelle Modificado, a nanoalumina utilizada neste estudo foi classificada como material pozolânico, porém, por se tratar de um hidróxido de óxido de alumínio cuja fase principal, a boemita, manifesta-se predominantemente na forma cristalina, conforme DRX mostrado na Figura 27, esta pode apresentar a atividade pozolânica no concreto em idades mais avançadas, como foi possível concluir pelo EIS.

Já, nas frequências intermediárias (10^{-2} até 10^2 Hz), após 91 dias de colocação das amostras nos tanques, notou-se uma tendência ao comportamento capacitivo e um aumento na resistência do valor de R_1 em uma ordem de grandeza ($10^3 \Omega$) para todos os traços em relação a idade anterior. Tal comportamento pode estar associado ao fato da densificação da zona de transição da interface pasta/agregado, promovido pelas adições (BRAGANÇA, 2014) e, também, pelo fato das amostras estarem

submersas, cuja fonte de água, para a continuidade das reações de hidratação dos materiais cimentícios, foi constante.

Após 196 dias de colocação das amostras no tanque de envelhecimento, pelo diagrama da Figura 49 foi possível concluir que, na região das altas frequências ($>10^2$ Hz), todos os traços apresentaram um comportamento resistivo, e o valor de R_0 não teve aumento de ordem de grandeza em nenhum traço, com relação à idade de 91 dias. Assim, como nesta idade, aos 196 dias os traços que apresentaram maior resistência R_0 foram o C-S.A., C-MTK e C-NSil, na ordem de $10^3 \Omega$, o que corroborou com o teste de resistividade elétrica superficial e, também, com o MEV, no qual foram estes traços os que apresentaram micrografias com características nas suas superfícies de fratura, mais densas ou, com menos poros aparentes.

No que diz respeito à região das frequências intermediárias (10^{-2} até 10^2 Hz), foi possível observar um aumento na resistência R_1 do sistema, isto é, um aumento da resistência elétrica da zona de transição da interface, decorrente da sua densificação, que conduziu à obtenção de uma microestrutura mais homogênea, os quais levaram a uma maior interação físico-química entre os agregados e a pasta (BRAGANÇA, 2014). Mais uma vez, a análise de EIS para as idades de 91 e 196 dias, após entrada das amostras no tanque, corroborou com o MEV, que mostrou uma microestrutura densa na zona de transição da interface em todos os traços.

Do estudo de EIS, foi possível concluir que as amostras não apresentaram degradação alguma nos tanques de envelhecimento até os 196 dias após colocação das amostras nestes, última idade a ser estudada. Apesar de uma movimentação de água muito pequena, proporcionada por uma bomba de aquário, como visto no capítulo anterior, o fato das amostras estarem submersas favoreceu a ocorrência da hidratação do cimento ao longo do tempo e não intensificou, até a idade analisada, a sua deterioração. Isto não foi observado apenas nesta análise, o ensaio de resistividade elétrica superficial, MEV e DRX também levaram a essa conclusão.

Do ponto de vista eletroquímico, até os 196 dias no tanque, pela região das frequências intermediárias, não foi observada a ruptura do filme passivo que protege o aço carbono, formada logo no início do processo de hidratação do cimento, pelo elevado pH da pasta. Isto é um indício que não houve corrosão nas amostras até esta idade. Como este estudo trata de estruturas submersas no reservatório de uma usina hidrelétrica (mais de 20 m de profundidade) tem-se previsto que realmente não ocorra corrosão das armaduras pela ausência de oxigênio dissolvido no fundo do

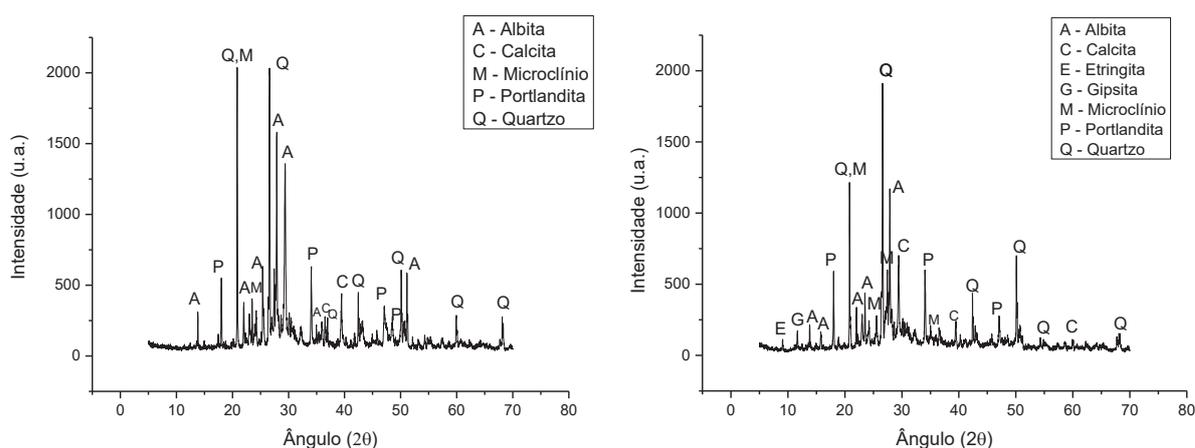
reservatório. No entanto, ao longo desta seção foi vista a importância da realização da análise por EIS, tanto pela quantidade e qualidade de resultados obtidos e pelas conclusões encontradas a partir desta. Também por meio da análise por EIS, foi concluído que os traços com micromateriais e com a nanosílica coloidal tiveram a sua microestrutura mais densificada, o que é um ótimo indício para a maior durabilidade de qualquer concreto, e interessante no caso de um recife artificial fluvial, uma vez que uma microestrutura mais densa favorece no controle da fissuração do concreto e, em consequência, o tempo de vida útil é aumentado, reduzindo assim a degradação se comparado a um concreto com uma microestrutura menos densa.

4.4.3 Caracterização química dos concretos

No que diz respeito à caracterização química dos seis traços submetidos ao envelhecimento, estão apresentados nesta seção os resultados da análise de DRX e da medida de pH das amostras de concreto.

Os difratogramas apresentados a seguir, para cada traço, são das idades de 28 dias de cura úmida, isto é, momento inicial da colocação das amostras no tanque de envelhecimento e 91 dias após colocação daquelas neste. Os gráficos obtidos da análise por DRX do traço C-REF nas duas idades estão apresentados na Figura 50.

Figura 50 – Difratogramas do traço C-REF no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)

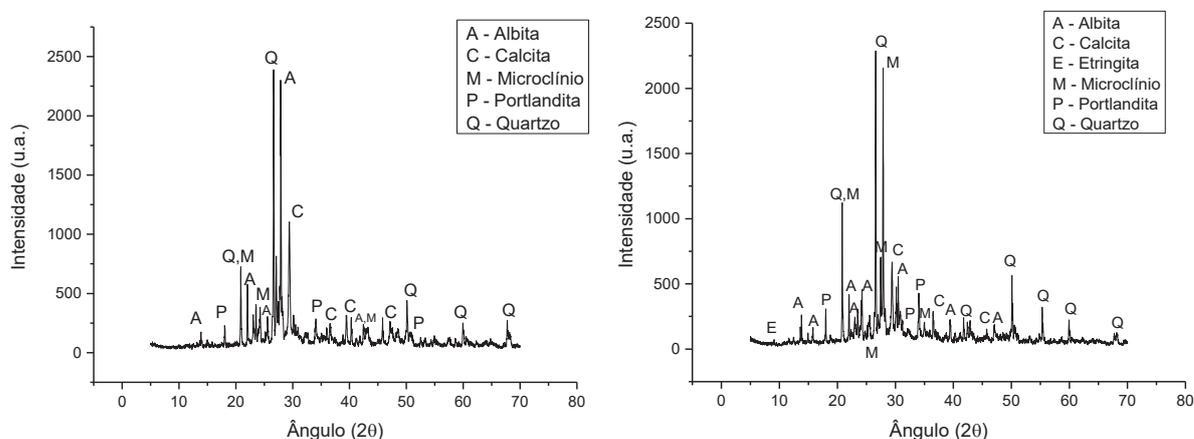


FONTE: O autor (2020)

Pelos difratogramas do traço referência, foi detectada a presença de etringita, portlandita, gipsita e calcita como os produtos provenientes da hidratação da pasta de

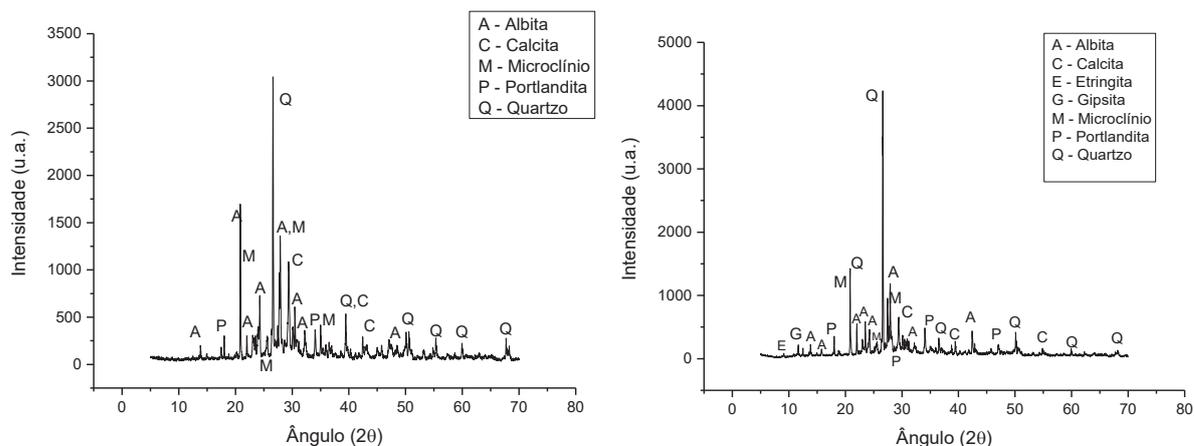
cimento (BARBHUIYA et al., 2014; SIKORA et al., 2016; ZHANG et al., 2016; BRAGANÇA et al., 2016) e de quartzo (TAFRAOUI et al., 2016), albita e microclínio, provenientes da fase granular. Do início da colocação dos cps nos tanques até os 91 dias, não houve variação na intensidade do pico de portlandita, o que pode explicar que as reações de hidratação continuaram a acontecer dentro do tanque, como foi comprovado pelas demais análises efetuadas. Os difratogramas dos traços C-S.A. e C-MTK nas duas idades, estão apresentados na Figura 51 e na Figura 52, respectivamente.

Figura 51 – Difratogramas do traço C-S.A. no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)



FONTE: O autor (2020)

Figura 52 – Difratogramas do traço C-MTK no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)



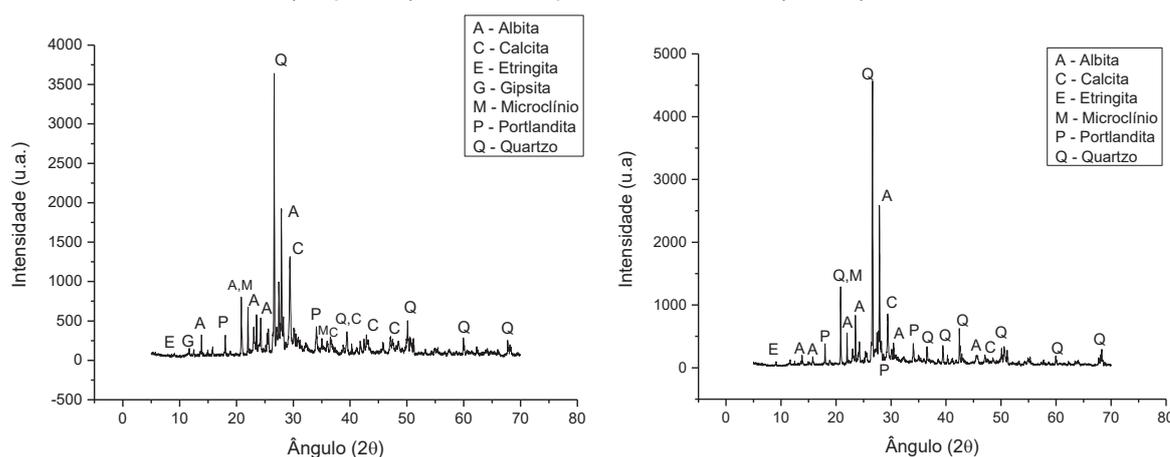
FONTE: O autor (2020)

Com os difratogramas apresentados na Figura 51 e Figura 52 foi possível concluir que as microadições utilizadas neste estudo não formaram nenhuma nova

fase nos concretos (TAFRAOUI et al., 2016), em relação ao traço sem adição. Foi constatado que a intensidade do pico de portlandita destas duas adições é inferior que a do traço sem adição, nas duas idades analisadas, o que afirma o comportamento pozolânico destas duas concretos. Foi observado, também, em ambos os traços, um incremento no pico de portlandita do momento de colocação das amostras no tanque, até os 91 dias, o que explica e reforça que as reações de hidratação continuam a acontecer, mesmo com a lixiviação do hidróxido de cálcio, como mencionado anteriormente.

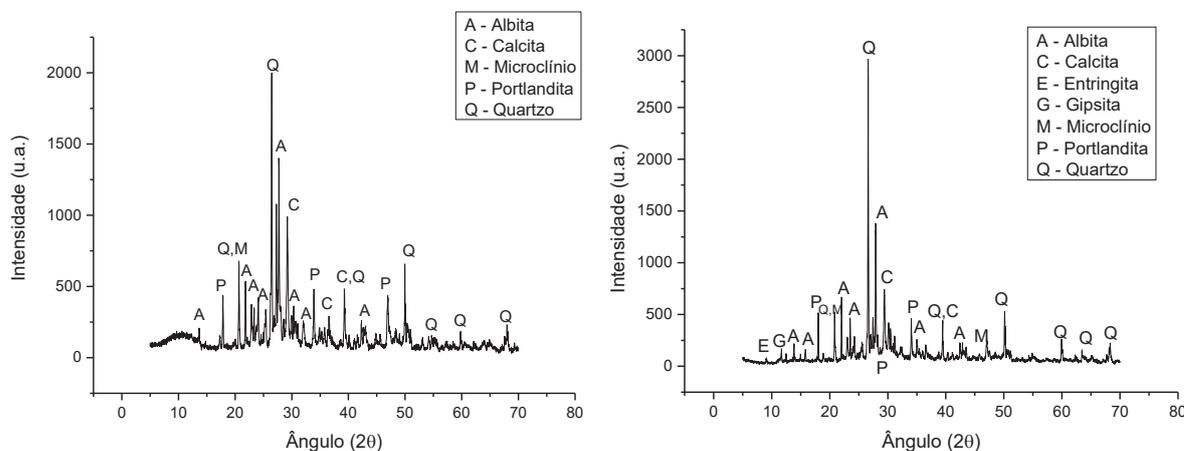
Os gráficos obtidos pela análise por DRX dos traços com nanoadições, para as duas idades em questão, estão apresentados na Figura 53, Figura 54 e Figura 55.

Figura 53 – Difratomogramas do traço C-NSil no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)



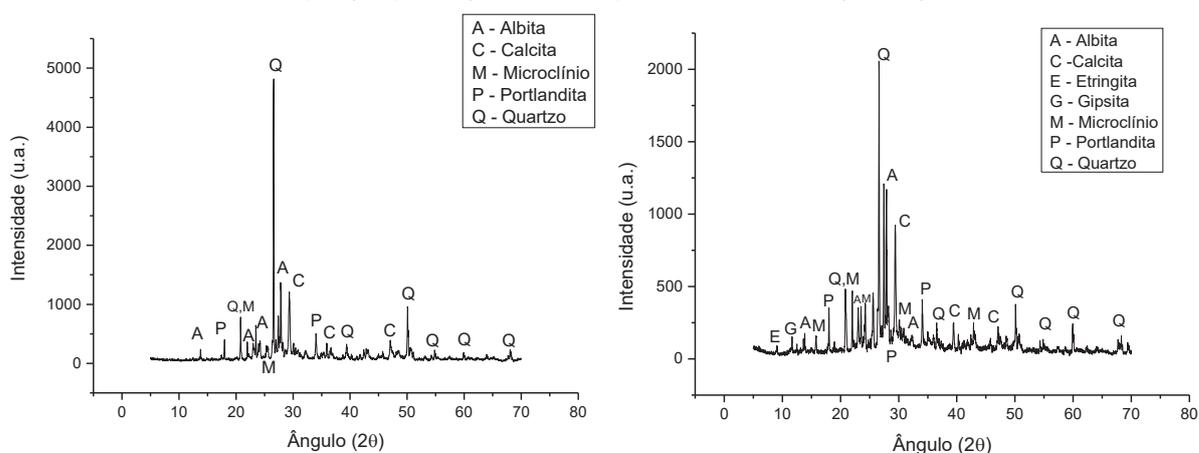
FONTE: O autor (2020)

Figura 54 – Difratomogramas do traço C-NAI no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)



FONTE: O autor (2020)

Figura 55 – Difratomogramas do traço C-COMB no instante da colocação das amostras no tanque (esquerda) e 91 dias após entrada neste (direita)



FONTE: O autor (2020)

Conforme os difratogramas obtidos para os concretos contendo as nanoadições, também não foi observada nenhuma nova fase nestes (BARBHUIYA et al., 2014). As fases correspondentes a pasta de cimento continuam sendo a etringita, portlandita, calcita e gipsita, e as correspondentes a fase granular, a albita, quartzo e microclínio, em todos os traços.

No traço C-NSil (Figura 53), assim como nos concretos com sílica ativa e metacaulim, foi notado um pequeno incremento da intensidade do pico de portlandita, desde a colocação dos cps no tanque até os 91 dias, o que remete a continuidade das reações de hidratação, e também indica que a atividade pozolânica destas adições foi mais evidente nas primeiras idades (ANDRADE et al., 2018).

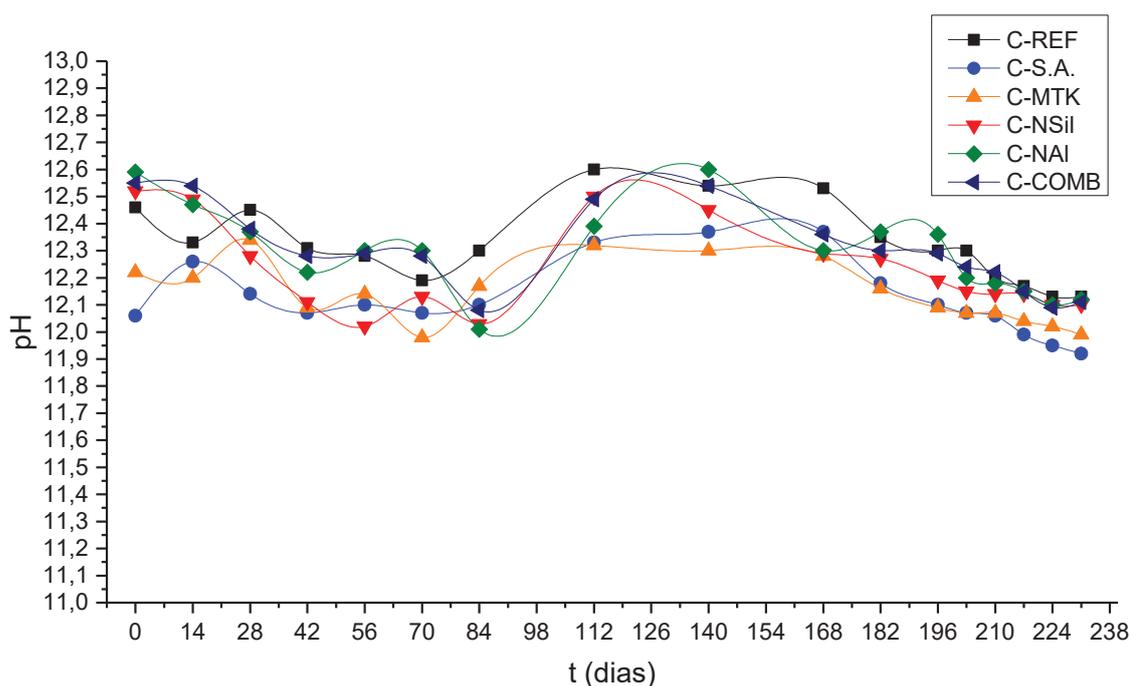
Nos traços com nanoalumina (C-NAI e C-COMB), no entanto, foi observada uma redução nos picos de portlandita entre as duas idades analisadas, o que reforça a atividade pozolânica desta nanoalumina nas idades mais avançadas, assim como foi concluído na análise por EIS. Assim, diferentemente das outras adições, esta apresentou uma atividade pozolânica mais evidente nas idades mais avançadas, e pelos resultados obtidos no teste de resistividade elétrica superficial, MEV, EIS e DRX, as reações são bem mais lentas e manifestam-se ao longo do tempo.

Neste sentido, a técnica de DRX proporcionou resultados que corroboraram com o ensaio de resistência à compressão, como apresentado na Figura 34, com o caso do traço com nanoalumina, com os testes de resistividade elétrica superficial (Figura 38), microscopia eletrônica de varredura, e, em especial, com a análise por

espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Isso se deveu ao fato das fases químicas ou minerais formadas.

Para finalizar a seção de resultados obtidos com os concretos expostos ao tanque de envelhecimento, o monitoramento do pH de todos os traços de concreto está representado graficamente na Figura 56.

Figura 56 – Monitoramento do pH dos seis traços de concretos submetidos ao tanque de envelhecimento



FONTE: O autor (2020)

Como foi possível observar na Figura 56, os valores de pH de todos os traços de concreto estudados estão na faixa de 11,90 a 12,60. Não foram encontrados na literatura trabalhos diretos da medição de pH de concretos submersos e, ainda, com adição de nano e micromateriais, no entanto, foi obtido o trabalho de Räsänen & Penttala (2004), que monitoraram o pH de concretos e um tipo de argamassa pelo mesmo método utilizado neste estudo, o da suspensão de pó, e obtiveram como resultado pH na faixa de 12,6 a 13,1 destes elementos. Também foi encontrado um trabalho que mediu o pH do pó do concreto em suspensão para um ensaio acelerado de carbonatação (PU et al., 2012), no qual o pH da suspensão do traço referência variou de 12,9 a 11,8, e, para os traços com adição de cinzas volantes, de 12,8 até 11,0 até os 30 dias de ensaio, cujas amostras estavam submetidas em câmara de

carbonatação cuja concentração de CO₂ foi de 5%. Estes autores obtiveram uma redução do pH quando de tratou dos concretos com adição de cinza volante, pois esta apresentou caráter pozolânico.

No presente trabalho, pela análise do gráfico da Figura 56, foi possível concluir que os concretos com adição de micromateriais (C-S.A. e C-MTK) estiveram, em quase todas as idades, abaixo da curva dos outros traços, isto é, apresentaram um valor de pH menor em quase todas as medições, e foram os únicos que apresentaram diferenças significativas com o resto dos traços conforme análise estatística ANOVA e teste Tukey. As curvas não apresentaram uma tendência definida, em especial até os 168 dias, momento em que ocorreu o isolamento das amostras para lavagem. Após ter-se adotado a técnica de isolar apenas as amostras das quais era retirado o fragmento para a realização do pH em um volume de água menor e que esta possa ser trocada com frequência, as curvas de pH em todos os traços começaram a apresentar uma tendência de redução, apresentando valores abaixo de 12, inclusive. Vale ressaltar que, por análise estatística, dos 182 dias até o final da medição, em todas as idades, os traços com S.A. e MTK não apresentaram diferenças significativas entre si, mas, com o resto dos traços, o que não foi possível observar em todas as idades anteriores aos 182 dias.

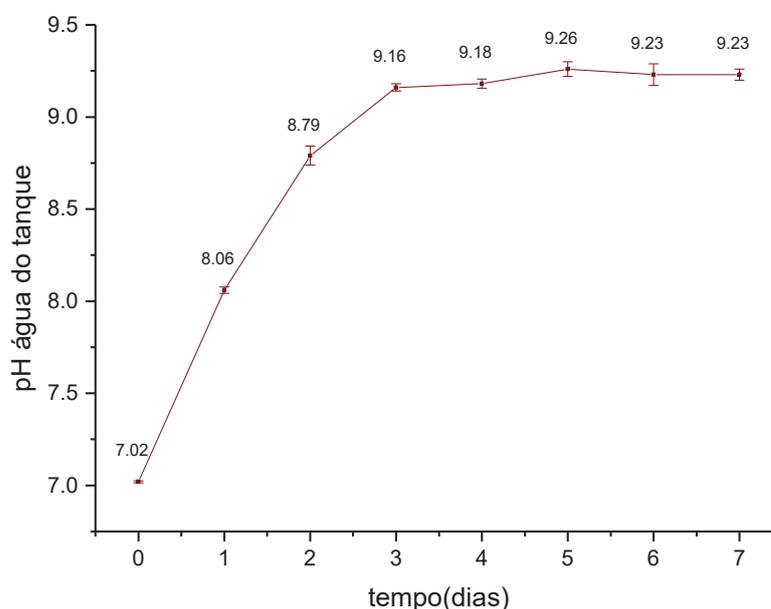
Da curva do traço C-NSil foi possível concluir que, de maneira geral, esta se aproximou da curva dos traços com sílica ativa e metacaulim, se forem desconsideradas as últimas medições. Este fato está de acordo que estas três adições manifestam de forma mais intensa a sua atividade pozolânica desde as primeiras idades, corroborando assim com os ensaios de resistência à compressão, resistividade elétrica superficial, MEV, EIS e DRX. Isto, porque os compostos à base de sílica presentes nestas atuaram, possivelmente, reagindo com o hidróxido de cálcio da pasta de cimento, responsável pelo elevado pH do concreto, formando novos produtos que atuaram no preenchimento dos vazios do concreto (SANCHEZ et al., 2010; MOHSENI et al., 2015; KHALOO et al., 2016; ZHANG et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017).

Já, nas curvas dos traços C-NAI e C-COMB não foi possível estabelecer um comportamento constante, pois foram as que apresentaram maior quantidade de oscilações ao longo das medições. Somente, a partir do isolamento das amostras (168 dias) apresentaram uma tendência decrescente, assim como os demais traços, porém muito próximas à curva do traço C-REF. Isto, reforçou que a atividade

pozolânica desta nanoadição se manifestou mais lentamente que a dos outros casos e nas idades mais avançadas, como foi discutido nas análises por EIS e DRX.

Vale ressaltar que, conforme descrito na metodologia, a água do tanque devia ser trocada sempre que o sistema atingir o equilíbrio de pH, e foi concluído que esta devia ser trocada duas vezes por semana, uma vez que foi constatado que o pH do sistema água do tanque + amostras de concreto entrava em equilíbrio químico a partir do terceiro dia após a troca de água, assim como, está mostrado na Figura 57.

Figura 57 – Medição do pH da água do tanque ao longo do tempo a partir do momento em que é trocada



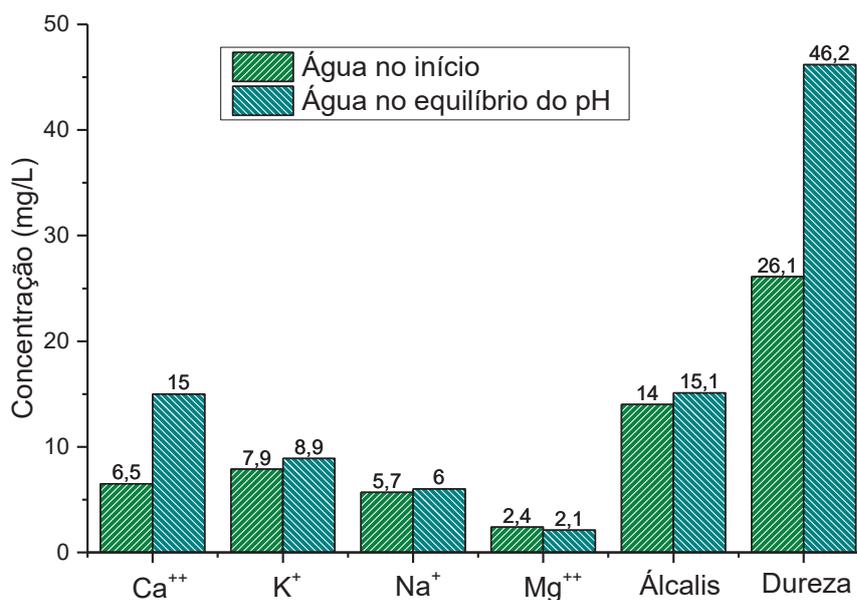
FONTE: O autor (2020)

Como foi discutido nos resultados da análise por DRX, na verificação da intensidade dos picos de portlandita, a lixiviação foi fundamental neste processo. Apesar de um aumento na intensidade dos picos deste composto do início da colocação das amostras no tanque de envelhecimento até os 91 dias, em alguns traços, fato explicado pela continuidade das reações de hidratação da pasta (SANCHEZ et al., 2010; MOHSENI et al., 2015; KHALOO et al., 2016; ZHANG et al., 2016; KAREIN et al., 2017; FLORES et al., 2017), a redução do pH dos concretos é explicada pela lixiviação dos compostos responsáveis pelo mesmo, em especial, a portlandita. Para esta verificação, foi determinada a concentração em massa dos íons principais presentes na pasta de cimento (Ca^{++} , Na^+ , K^+ , Mg^{++} , total de álcalis) e, também, da determinação da dureza na água do tanque, no momento inicial da troca

desta até onde ocorre o equilíbrio do sistema, que, como foi mostrado pela Figura 57, ocorreu aos 3 dias.

A concentração dos cátions e da dureza do momento inicial da troca de água no tanque até o equilíbrio químico do sistema está representado graficamente na Figura 58.

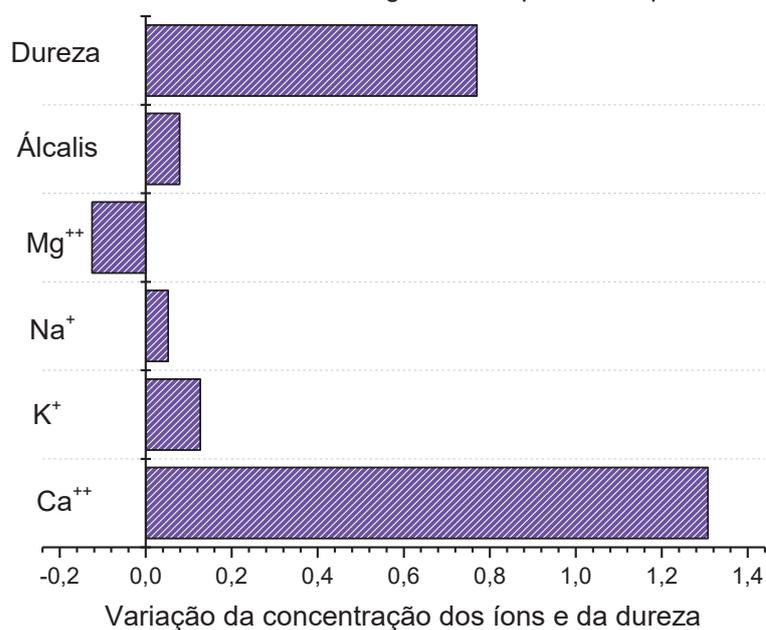
Figura 58 – Determinação da concentração de cátions (mg/L) e da dureza da água do tanque por absorção atômica no instante da troca da água e no equilíbrio de pH do sistema (3 dias)



FONTE: O autor (2020)

Também foi representado graficamente a variação desta concentração dos íons e da dureza da água no instante da troca e aos 3 dias, e está apresentada na Figura 59.

Figura 59 – Variação da concentração de cátions (mg/L) e da dureza da água do tanque por absorção atômica no instante da troca da água e no equilíbrio de pH do sistema (3 dias)



FONTE: O autor (2020)

Com os resultados obtidos da análise por espectrometria de absorção atômica, apresentados nos gráficos da Figura 58 e da Figura 59, foi concluído que ocorreu a lixiviação dos íons responsáveis pelo elevado pH do concreto, em especial do Ca⁺⁺, proveniente do Ca(OH)₂. Este teve a maior variação em três dias no tanque, cerca de 130% de íons cálcio a mais na água do tanque desde o momento da troca até o sistema atingir o equilíbrio. Esta grande variação foi responsável também pela variação de quase 80% na dureza da água. Assim, foi comprovada a lixiviação do hidróxido de cálcio da pasta, responsável pelo elevado pH do concreto.

Assim, foi possível concluir que a redução do pH deve ocorrer, ainda mais no caso real dos blocos de recifes artificiais submersos no reservatório, uma vez que a proporção do volume de água com o volume dos blocos de RAF's no caso real é consideravelmente superior se comparado ao sistema de envelhecimento, por este ser um sistema fechado, e aquele ser um sistema aberto.

O pH é um dos parâmetros mais importantes a ser avaliado num recife artificial, pois caso este seja muito alto, pode perder a sua função natural que é a fixação de diversos organismos, além de comprometer o desenvolvimento de organismos sésseis que habitam no seu entorno (PORTELLA, et al., 2001). Portanto, no decorrer do tempo, com a redução progressiva do pH do concreto no reservatório da UHE, os blocos de recifes artificiais irão atraindo cada vez mais diversas espécies que habitam

no reservatório, desempenhando cada vez melhor essa função que foi estabelecida em projeto.

4.5 CONSIDERAÇÕES FINAIS SOBRE OS RESULTADOS OBTIDOS

Como foi discutido ao longo deste capítulo, a sílica ativa, o metacaulim e a nanosílica coloidal utilizadas nesta pesquisa, manifestaram uma atividade pozolânica mais intensa, se comparados à nanoalumina coloidal. Esta se iniciou já nas primeiras idades de estudo, o que não ocorreu com esta última adição. Assim, as adições que tiveram um maior destaque, tanto nos ensaios mecânicos, no de absorção de água, no índice de vazios e no de resistividade elétrica superficial, foram as microadições e a nanosílica coloidal.

Estes também atuaram na densificação da microestrutura do concreto, aprimorando a interface pasta de cimento/agregado. Apresentaram um maior destaque também na caracterização eletroquímica se comparado aos demais traços, melhorando a interface pasta de cimento/vergalhão de aço.

Porém, como foi mencionado ao longo deste trabalho, o pH é um dos parâmetros mais importantes a ser considerado para estruturas de RAFs, e apenas as microadições se destacaram na avaliação desta propriedade, como foi descrito na seção anterior. Assim, a escolha do concreto utilizado como bloco de ancoragem da ilha fotovoltaica flutuante se inclinaria ao concreto com adição de um destes micromateriais, que apresentaram diferenças significativas dos valores de pH em relação aos demais traços, mas não entre si, reduzindo este parâmetro, de maneira mais evidente, nas últimas idades avaliadas. Desta forma, pela disponibilidade do material, foi escolhida a sílica ativa como adição do concreto a ser utilizado como bloco de RAF no reservatório da UHE de Santa Clara.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foi realizado o layout de um sistema de ancoragem de uma ilha fotovoltaica flutuante no reservatório da UHE Santa Clara, Candói, localizada no interior do estado do Paraná. Este sistema foi executado em concreto armado e o mesmo teve uma segunda função, a de recife artificial. O layout proposto para o bloco de RAF foi executado de forma a atrair a maior quantidade de espécies, conforme foi estudado em trabalhos encontrados na literatura.

Paralelamente, foram desenvolvidos seis traços de concreto e foi realizado um estudo da durabilidade destes traços, contendo quatro diferentes adições: sílica ativa (S.A), metacaulim (MTK), nanosílica (NSil) e nanoalumina (NAI), estas últimas em estado coloidal. O estudo de durabilidade foi realizado com a comparação do desempenho entre os traços. Os ensaios e análises efetuadas levaram em consideração os principais pontos na durabilidade do concreto (microestrutura, porosidade) e parâmetros fundamentais que devem ser analisados em recifes artificiais, como o pH do bloco e lixiviação.

Foi desenvolvido também um sistema de envelhecimento para analisar o efeito que este teria sobre os diferentes traços de concreto que foram estudados, e se teria alguma implicação no caso real do reservatório onde os blocos seriam colocados.

As principais conclusões obtidas com a realização deste trabalho estão apresentadas no próximo capítulo.

6 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos traços de concreto com microadições (sílica ativa e metacaulim, com teor de 8% em substituição ao cimento) e nanoadições em estado coloidal (nanosílica e nanoalumina, com teor de 1,5% de cada uma e um traço que combina 0,75% das duas, em substituição ao cimento) para testes em laboratório e aplicação prática no desenvolvimento de recifes artificiais fluviais. As principais conclusões obtidas a partir deste estudo foram as seguintes:

- A melhoria nas propriedades mecânicas dos concretos foi mais acentuada nos que continham as microadições (S.A e MTK) e a NSil coloidal. Obteve-se um valor de 45 MPa à compressão aos 91 dias para o C-S.A., valor este cerca de 45% superior ao traço sem adição.
- Todas as adições atuaram na redução de absorção de água do concreto, com destaque para a NSil, que obteve o menor valor deste parâmetro (4,42%), o que equivale a uma redução de quase 25% se comparado ao traço referência. Em consequência, estas ajudaram na diminuição do índice de vazios do concreto.
- A incorporação de micromateriais no concreto promoveu um aumento significativo na sua resistividade elétrica superficial, da ordem de 5 vezes superior para o traço C-S.A. e 3,5 vezes maior para o C-MTK, se comparado ao concreto sem adição. O concreto com NSil, no entanto, também teve um bom desempenho na melhoria desta propriedade, alcançando valores 50% superiores de resistividade elétrica em relação ao C-REF.
- Foi observada uma microestrutura mais densa nas amostras com as quatro adições, exceto nas amostras com as adições combinadas de nanomateriais. Além disso, foi comprovado que estas formaram produtos que preencheram as microfissuras do concreto. Esta propriedade foi avaliada por MEV nos concretos submetidos ao sistema de envelhecimento.
- Todas as adições utilizadas promoveram o incremento da resistência elétrica da solução dos poros, da zona de transição da interface e da interface pasta/vergalhão de aço. As microadições destacaram-se mais na melhoria desta propriedade, por apresentar valores superiores em todas as idades. O incremento desta resistência (R_1) chegou a duas ordens de grandeza (10^1 até

$10^3 \Omega$) para o caso dos concretos com micro e nanoadições desde a primeira idade analisada até a última.

- Não foi detectada a corrosão da armadura das amostras submetidas ao sistema de envelhecimento até os 196 dias, última idade estudada.
- A S.A, MTK e NSil manifestaram a atividade pozolânica desde as primeiras idades. A NAI, no entanto, mostrou esta nas idades mais avançadas, e manifestou-se mais lentamente, até a idade estudada.
- O sistema de envelhecimento não se mostrou eficiente na redução do pH das amostras de concreto, pois o equilíbrio químico do sistema água+cp's de concreto foi alcançado muito rápido, sendo necessário processos de lavagem contínua.

Assim, muito além de analisar um tipo ideal para layout de um RAF, de propor um sistema de envelhecimento para amostras de concreto, foram estudados materiais e suas propriedades, como foi visto ao longo do trabalho. Portanto, nesta situação, o ideal é escolher o melhor tipo de concreto para aquela aplicação, e neste caso, por todas as propriedades avaliadas, mas em especial, o pH, que é um parâmetro primordial para recifes artificiais, os dois concretos mais adequados para a confecção de um bloco deste tipo, foram os concretos com S.A. ou com MTK, uma vez que se destacaram em todas as propriedades avaliadas, junto com a NSil coloidal, no entanto, esta não teve destaque no pH.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o intuito de dar uma continuidade neste estudo, ou realizar uma nova pesquisa correlata ou parecida a esta, levando em consideração a metodologia e os resultados obtidos, e as limitações deste estudo, sugerem-se para trabalhos futuros os listados na sequência.

- Investigar a eficiência dos RAFs na UHE realizando um estudo da abundância e riqueza das espécies nos locais instalados e em regiões próximas a estes.
- Criar um sistema de envelhecimento acelerado com moto-bomba que gere maior turbulência no sistema e analisar por um período de tempo maior, para verificar a degradação no concreto.
- Para aumentar a redução do pH do concreto, o ideal é que as amostras passem por um sistema de lavagem. Pode ser criado um sistema com recirculação de água, uma vez que a troca contínua de água em tanques com grande volume gere muito desperdício de água. Talvez, no sistema utilizado neste estudo, teria sido ideal fazer a troca de água nos tanques todos os dias para uma redução mais significativa do pH, porém, fica inviável realizar a troca diária de 3 tanques de 500 l, cada, por conta do desperdício, motivo pelo qual foi optado pelo isolamento das amostras, já discutido anteriormente, que mostrou uma tendência de redução em todos os traços.
- Realizar medições mensais ou trimestrais do pH dos blocos de RAF instalados na UHE, extraindo um fragmento superficial, como feito nas amostras, para verificar em quanto tempo o pH superficial do bloco reduz próximo ao da água, no caso real.
- A nanoalumina coloidal utilizada neste estudo apresentou atividade pozolânica em idades mais avançadas. Estudar o comportamento pozolânico deste tipo de nanomaterial, cuja fase química principal é um hidróxido de óxido de alumínio, por um período maior ao analisado neste estudo, para verificar se em idades

muito mais avançadas a taxa de atividade pozolânica deste material no concreto aumenta.

REFERÊNCIAS

AHLERT, V. S. C. **Aplicação de sistemas fotovoltaicos flutuantes em reservatórios de hidrelétricas – Estudo de caso de uma em uma hidrelétrica brasileira**. Projeto de Graduação em Engenharia Ambiental, Escola Politécnica da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2017.

AHMED, N. Y.; ALKHAFAJI, F. F. **Enhancements and Mechanisms of Nano Alumina (Al_2O_3) on Wear Resistance and Microstructure Characteristics of Concrete Pavement**. The First International Conference of Pure and Engineering Sciences (ICPES2020). IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Volume 871, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Methods for Chemical Analysis of Limestone, Quicklime, and Hydrated Lime**. ASTM C25. West Conshohocken, USA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Abrasion Resistance of Concrete (Underwater Method)**. ASTM C1138. West Conshohocken, USA, 1997.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. ASTM D3418. West Conshohocken, USA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry**. ASTM E1131. West Conshohocken, USA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis**. ASTM E1252. West Conshohocken, USA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Guide for Use of Spectral Searching by Curve Matching Algorithms with Data Recorded Using Mid-Infrared Spectroscopy**. ASTM E2310. West Conshohocken, USA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. ASTM G1-03. West Conshohocken, USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements**. ASTM G106-89. West Conshohocken, USA, 2015.

AMIN, M. S., EL-GAMAL, S. M., HASHEM, F. S. Effect of addition of nanomagnetite on the hydration characteristics of hardened Portland cement and high slag cement pastes. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, vol.112, 2013, 1253–1259 p.

ANDRADE, D. S.; RÊGO, J. H. S.; MORAIS, P. C.; ROJAS, M. F. Chemical and mechanical characterization of ternary cement pastes containing metakaolin and nanosilica. **Construction and Building Materials**, vol 159, 2018, 18-26 p.

ANDREOTTI, A. **Spend eternity as an artificial coral reef**. 2014. Disponível em: <www.nextnature.net/2014/09/spend-eternity-as-an-artificial-coral-reef/>. Acesso em 15/05/2018.

ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. **Banco de Informações sobre Geração – BIG**, 2011.

ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. **SIGEL: Sistema de Informações Georreferenciadas do Setor Elétrico**, 2015.

ANEEL – Agencia Nacional de Energia Elétrica. **Relatório de Bandeiras Tarifárias**, 2020.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da absorção de água**. NBR NM 30. Rio de Janeiro, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da massa unitária e do volume de vazios**. NBR NM 45. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação do material fino que passa através da peneira 75 µm**. NBR NM 46. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado miúdo – Determinação da massa específica e massa específica aparente**. NBR NM 52. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. NBR NM 53. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados – Determinação da composição granulométrica**. NBR NM 248. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro – Método de ensaio**. NBR 7809. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Determinação da consistência pelo abatimento do tronco de cone**. NBR NM 67. Rio de Janeiro, 1998.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR. **Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos-de-prova - Procedimento**. NBR 5738. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos**. NBR 5739. Rio de Janeiro, 2007.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Projeto de estruturas de concreto — Procedimento**. NBR 6118. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados para concreto - Especificação**. NBR 7211. Rio de Janeiro, 2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão**. NBR 7215. Rio de Janeiro, 1996.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto e argamassa — Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos**. NBR 7222. Rio de Janeiro, 2011.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregado graúdo – Determinação do índice de forma pelo método do paquímetro – Método de ensaio**. NBR 7809. Rio de Janeiro, 2006.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto endurecido – Determinação da velocidade de propagação de onda ultrassônica**. NBR 8802. Rio de Janeiro, 2019.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto - Determinação do módulo estático de elasticidade à compressão**. NBR 8522. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. NBR 9778. Rio de Janeiro, 2005.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Argamassa e concreto endurecidos – Determinação da absorção de água por capilaridade**. NBR 9779. Rio de Janeiro, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Concreto fresco - Determinação da massa específica, do rendimento e do teor de ar pelo método gravimétrico**. NBR 9833. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da expansibilidade de Le Chatelier**. NBR 11582. Rio de Janeiro, 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação do índice de finura por meio de peneirador aerodinâmico**. NBR 12826. Rio de Janeiro, 2014.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Agregados - Reatividade álcali-agregado Parte 5: Determinação da mitigação da expansão em barras de argamassa pelo método acelerado**. NBR 15577-5. Rio de Janeiro, 2018.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Materiais pozolânicos – Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado – Método Chapelle modificado**. NBR 15895. Rio de Janeiro, 2010.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. NBR 16372. Rio de Janeiro, 2015.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica**. NBR 16605. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação da pasta de consistência normal**. NBR 16606. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland – Determinação dos tempos de pega**. NBR 16607. Rio de Janeiro, 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **Cimento Portland - Requisitos**. NBR 16697. Rio de Janeiro, 2018.

ANDRADE, C.; D'ANDRÉA, R. La resistividad eléctrica como parámetro de control del hormigón y su durabilidad. **Revista ALCONPAT**, v. 1, n. 2, p. 93-101, 2011.

BADOGIANNIS, E. G.; SFIKAS, I. P.; VOUKIA, D. V.; TREZOS, K. G.; TSIVILIS, S. G. Durability of metakaolin Self-Compacting Concrete. **Construction and Building Materials**, vol 82, 2015, 133-141 p.

BARBHUIYA, S.; MUKHERJEE, S.; NIKRAZ, H. Effects of nano- Al_2O_3 on early-age microstructural properties of cement paste. **Construction and Building Materials**, vol 52 (2014) 189-193 p.

BEHFARNIA, K., & SALEMI, N. The effects of nano-silica and nanoalumina on frost resistance of normal concrete. **Construction and Building Materials**, vol 48, 2013, 580-584 p.

BEHNOOD, A.; TITTELBOOM, K. V.; BELIE, N. Methods for measuring pH in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, vol 105, 2016, 176-188 p.

BOINA, C. D. **Influência de um recife artificial marinho sobre a infauna do entorno no litoral norte do estado do Rio de Janeiro**. Dissertação Apresentada ao Centro de Biociências e Biotecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense, Campos dos Goytacazes, RJ, 2008.

BONATO^a, M. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; VIEIRA, M. E.; ESMANHOTO, E.; CERQUEIRA, D. P.; DOS SANTOS, J. C. M. Method for determining the photocatalytic potential of Portland Cement mortar containing TiO_2 for decomposing the pollutant nitrogen monoxide. **Química Nova**, vol. 37, No. 6, 1063-1066 p., 2014.

BONATO^b, M. M.; BRAGANÇA, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; BRONHOLO, J. L.; VIEIRA, M. E.; DOS SANTOS, J. C. M. Desempenho de postes de concreto com adições orgânicas e fotocatalíticas. **Espaço Energia**, issue 20, 2014.

BRAGANÇA, M. O. G. P. **Avaliação e monitoramento dos mecanismos de deterioração do concreto exposto aos íons cloreto e sulfato e o efeito da adição de nano-Fe₃O₄ por espectroscopia de impedância eletroquímica**. Tese em Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

BRAGANÇA^a, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; BONATO, M. M.; ALBERTI, E.; MARINO, C. E. B. Performance of Portland cement concretes with 1% nano-Fe₃O₄ addition: Electrochemical stability under chloride and sulfate environments. **Construction and Building Materials**, vol 117, 2016, 152-162 p.

BRAGANÇA^b, M. O. G. P.; PORTELLA, K. F.; RIBEIRO, B. E.; BRAMBILLA, K. J. C.; ALBERTI, E. L. Utilização de nanoadições para o aumento da durabilidade de concreto aplicado a estruturas hidráulicas. **Espaço Energia**, issue 24, 2016.

CASTANHARI, G.; TOMÁS, A.R.G.; ELLIFF, C.I. Benefícios, prejuízos e considerações relevantes na utilização de sistemas de recifes artificiais e estruturas correlatas. **Revista da Gestão Costeira Integrada**, vol 12, (2012), 313-322 p.

CASTÈGE, I.; MILON, E.; FOURNEAU, G.; TAUZIA, A. First results of fauna community structure and dynamics on two artificial reefs in the south of the Bay of Biscay (France). **Estuarine, Coastal and Shelf Science**, vol. 179, 2016, 172-180 p.

CHAIPANICH, A.; NOCHAIYA, T.; WONGKEO, W.; TORKITTIKUL, P. Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes–fly ash cement composites. **Materials Science and Engineering**, vol 527, issue 4-5, 2010, 1063-1067 p.

CHEN, J.; LIANG, C.; LI, B.; WANG, E.; LI, G.; HOU, X. The effect of nano-γAl₂O₃ additive on early hydration of calcium aluminate cement. **Construction and Building Materials**, vol 158, 2018, 755-760 p.

COMITÉS TÉCNICOS DE NORMALIZACIÓN. **Durabilidad del hormigón. Métodos de ensayo. Determinación de la resistividad eléctrica. Parte 2: Método de las cuatro puntas o de Wenner**. UNE 83988-2, 2014.

DAVIES, O. **Nanotubo de carbono em fundo branco – Depositphotos**. 2013. Disponível em: <https://br.depositphotos.com/37961245/stock-photo-carbon-nanotube-on-white-background.html> . Acesso em 15/06/2019

DAVIS, T. R.; SMITH, S. D. A. Proximity effects of natural and artificial reef walls on fish assemblages. **Regional Studies in Marine Science**, vol. 9, 2017, 17-23 p.

Departamento de Petrologia e Metalogenia Unesp. **Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert**. 2019. Disponível em: <https://museuhe.com.br/mineral/microclinio-microcline/> . Acesso em 15/06/2019

DONG, B.; QIU, Q.; XIANG, J.; HUANG, C.; XING, F.; HAN, N.; LU, Y. Electrochemical impedance measurement and modeling analysis of the carbonation behavior for cementitious materials. **Construction and Building Materials**, vol 54, 2014, 558-565 p.

DOS SANTOS, L. N.; BROTTTO, D. S.; ZALMON, I. R. Fish responses to increasing distance from artificial reefs on the Southeastern Brazilian Coast. **Journal of Experimental Marine Biology and Ecology**, vol 386, (2010), 54-60 p.

FERREIRA, A. B. H. **O dicionário Aurélio da Língua Portuguesa**, 8º edição. Rio de Janeiro, RJ, 2013, 645 p.

FLORES, Y. C.; CORDEIRO, G. C.; TOLEDO FILHO, R. D.; TAVARES, L. M. Performance of Portland cement pastes containing nano-silica and different types of silica. **Construction and Building Materials**, vol 146, 2017, 524-530 p.

FURNAS, E. **Concretos: massa, estrutural, projetado e compactado com rolo – Ensaio e propriedades**. São Paulo: PINI, 1997.

HOPPE FILHO, J.; GOBBI, A.; PEREIRA, E.; QUARCIONI, V.A.; MEDEIROS, M.H.F. Atividade pozolânica de adições minerais para cimento Portland (Parte I): Índice de atividade pozolânica (IAP) com cal, difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TG/DTG) e Chapelle modificado. **Revista Matéria**, vol 22, n.3, 2017.

HUANG, Q.; ZHU, X.; ZHAO, L.; ZHAO, M.; LIU, Y.; ZHENG, X. Effect of nanosilica on sulfate resistance of cement mortar under partial immersion. **Construction and Building Materials**, vol. 231, 117180, 2020.

JORNAL ESTADÃO DE SÃO PAULO, notícia de 26/03/2015. Disponível em: <<http://economia.estadao.com.br/noticias/geral,reservatorios-de-hidreletricas-terao-paineis-para-geracao-de-energia-solar-imp-,1658125>>. Acesso em 09/04/2018

KAREIN, S. M. M.; RAMEZANIANPOUR, A. A.; EBADI, T.; ISAPOUR, S.; KARAKOUZIAN, M. A new approach for application of silica fume in concrete: Wet granulation. **Construction and Building Materials**, vol 157, 2017, 573-581 p.

KHALOO, A.; MOBINI, M. H.; HOSSEINI, P. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 113, p. 188-201, 2016.

LI, H.; XIAO, H. G.; OU, J. P. Microstructure of cement mortar with nano-particles. **Composites Part B: Engineering**, vol 35 (2), 2004, p. 185-189, 2004.

LI, H., XIAO, H., GUAN, X., WANG, Z., YU, L. Chloride diffusion in concrete containing nano-TiO₂ under coupled effect of scouring. **Composites: Part B**, vol 56, (2014), 698-704 p.

LIU, R.; XIAO, H.; LI, H.; SUN, L.; PI, Z.; WAQAR, G. Q.; DU, T.; YU, L. Effects of nano-SiO₂ on the permeability-related properties of cement-based composites with

different water/cement ratios. **Journal of Materials Science**, vol 53, issue 7, 2018, 4974-4986 p.

LUKENS, R.R. **Guidelines for marine artificial reef materials**. Gulf States Marine Fisheries Commission, 2012, 118 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 1ra edição, São Paulo: IBRACON, 2008.

MOHSENI, E.; MIYANDEHI, B. M.; YANG, J.; YAZDI, M. A. Single and combined effects of nano-SiO₂, nano-Al₂O₃ and nano-TiO₂ on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash. **Construction and Building Materials**, vol 84, 2015, 331-340 p.

NAKAMURA, M. Evolution of artificial fishing reef concepts in Japan. **Bulletin of Marine Science**, vol 37(1), 1985, 271-278 p.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. 5ta edição. Porto Alegre: Bookman, 2015.

NIERO, D. F. **Síntese e caracterização de nanoalumina por rota inorgânica**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade do Extremo Sul Catarinense – UNESC, Criciúma, 2018.

ORELLANA, J. P. L. **Análise de carbonatação e avaliação das propriedades mecânicas em concretos com adição de nanotubos de carbono**. Trabalho Final de Curso em Engenharia Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

OLIVEIRA, T. A. **Autocicatrização autônoma de concretos com adição de nanorreservatórios de sílica e de LDH's de nitrito sujeitos à ação de íons cloreto ou sulfato**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

PINKOSKI, I, M. **Aplicação de técnicas físico-químicas para a identificação de produtos formados a partir da deterioração do concreto por cloretos e sulfatos e a sua influência nas propriedades mecânicas**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Construção Civil, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

PORTAL SOLAR. **Quanto custa a energia solar fotovoltaica**, 2016. Disponível em: <<https://www.portalsolar.com.br/quanto-custa-a-energia-solar-fotovoltaica.html>> Acesso em 16/05/18.

PORTELLA, K. F.; NOGUEIRA, J. R. G.; KORMANN, A. C. M.; BARON, O.; CANTÃO, M. P.; HENKE, S. L.; JOUKOSKI, A.; KENNY, E. D.; SILVA, A. S.; CERON, C. **Estudo de dosagem e desempenho de concreto para a construção de recifes artificiais marinhos. Um ano de envelhecimento natural a 17 m de profundidade na Costa do Estado do Paraná**. 43º Congresso Brasileiro do Concreto, Foz do Iguaçu, PR, 2001.

PU, Q.; JIANG, L.; XU, J.; CHU, H.; XU, Y.; ZHANG, Y. Evolution of pH and chemical composition of pore solution in carbonated concrete. **Construction and Building Materials**, vol 28, issue 1, 2012, 519-524 p.

QIAO, G.; OU, J. Corrosion monitoring of reinforcing steel in cement mortar by EIS and ENA. **Electrochimica Acta**, vol 52, iss 28, 2007, 8008-8019 p.

RÄSÄNEN, V.; PENTTALA, V. The pH measurement of concrete and smoothing mortar using a concrete powder suspension. **Cement and Concrete Research**, vol 34, issue 5, 2004, 813-820 p.

RAVERDY M.; BRIVOT F.; PAILLIERE A.M.; DRON, R. **Appreciation de l'activite pouzzolaniques constituants secondaires**. 7th Int. Congr. Chem. Cem. Paris, 1980.

RICE, EW.; BAIRD, RB.; EATON, AD. **Standard Methods for the examination of water and wastewater**. 23rd ed, Washington, American Water Works Association, Water Environment Federation, 2017.

RINCÓN, O. T.; CARRUYO, C. A.; HELENE, P.; DÍAZ, I. **Manual de inspeccion, evaluacion y diagnostico de corrosion em estruturas de hormigon armado**. DURAR: Red Temática XV. B Durabilidad de la Armadura – Programa Iberoamericano de Ciência y Tecnologia para el desarrollo, 1998.

SÁNCHEZ, E.; BERNAL, J.; LEÓN, N.; MORAGUES, A. Propriedades reológicas e mecânicas de um concreto auto adensável, com a adição de nano sílica e de micro sílica (sílica ativa). **Revista ALCONPAT**, Vol 6 (1), 2016, 1-14 p.

SANCHEZ, F. SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, vol. 24, 2010. 2060–2071 p.

SHERMAN, R. L.; GILLIAM, D. S.; SPIELER, R. E. Artificial reef design: void space, complexity, and attractants. **ICES Journal of Marine Science**, vol. 59, 2002, S196–S200 p.

SIKORA, P.; HORSZCZARUK, E.; CENDROWSKI, K.; MIJOWSKA, E. The Influence of Nano-Fe₃O₄ on the Microstructure and Mechanical Properties of Cementitious Composites. **Nanoscale Research Letters**, 2016, 11:182.

SOUSA, I. P. S. **Obtenção de nanossílica funcionalizada visando o uso como aditivo em misturas cimentícias**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2017.

STRANGUETO, K. M. **Estimativa do Potencial Brasileiro de Produção de Energia Elétrica através de Sistemas Fotovoltaicos Flutuantes em Reservatórios de Hidroelétricas**. Tese de Doutorado em Planejamento de Sistemas Energéticos, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2016.

TAFRAOUI, A.; ESCADEILLAS, G.; VIDAL, T. Durability of the Ultra High Performances Concrete containing metakaolin. **Construction and Building Materials**, vol. 112, 2016, 980-987 p.

TRIPATHI, D.; KUMAR, R.; MEHTA, P. K.; SINGH, A. Silica fume mixed concrete in acidic environment. **Materialstoday: PROCEEDINGS**, vol. 27, part. 2, 2020, 1001-1005 p.

ZHANG, R.; CHENG, X.; HOU, P.; YE, Z. Influences of nano-TiO₂ on the properties of cement-based materials: Hydration and drying shrinkage. **Construction and Building Materials**, vol. 81, 2015, 35-41 p.

ZHANG, Z.; ZHANG, B.; YAN, P. Comparative study of effect of raw and densified silica fume in the paste, mortar and concrete. **Construction and Building Materials**, vol. 105, 2016, 82-93 p.

