



Tiago Miguel Costa Gouveia

Licenciado em Ciências de Engenharia Civil

Grouts de injeção com nanopartículas de sílica na consolidação de alvenarias antigas

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientador: Luís Gonçalo Correia Baltazar,
Professor Auxiliar, Faculdade de Ciências e Tecnologia
da Universidade Nova de Lisboa

Juri:

Presidente: Prof. Doutor Armando Manuel Sequeira Nunes Antão

Arguente: Doutor Fernando Jorge Fernandes Jorne

Vogal: Prof. Doutor Luís Gonçalo Correia Baltazar



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Novembro de 2017

“Copyright” Tiago Miguel Costa Gouveia, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Em primeiro lugar, prestar um enorme agradecimento ao Professor Luís Baltazar, orientador deste trabalho, por me ter aceite e confiado esta dissertação bem como toda a disponibilidade, conhecimentos, sugestões e críticas. Um agradecimento também ao Engenheiro Vítor Silva, por todo o apoio prestado no decorrer dos ensaios laboratoriais, ao departamento de Ciência dos Materiais e ao CENIMAT/i3N pela disponibilidade dos seus equipamentos e laboratórios.

Em segundo lugar, deixar um agradecimento a todos os meus colegas e amigos de curso por todos os bons momentos passados que vão deixar saudade, por todos os trabalhos realizados, convivência e cooperação ao longo destes anos.

Por último, agradecer a toda a minha família pelo apoio prestado ao longo do curso e especialmente aos meus pais que trabalharam como uma equipa em função dos meus horários, pelo esforço, incentivo, força e, principalmente, pelos valores e educação que me transmitiram.

Em homenagem ao meu tio Isaiás, um apaixonado pela arte de construir, pela força demonstrada e pelo exemplo de vida, lhe dedico esta dissertação.

Resumo

Hoje em dia, grande parte dos centros históricos e urbanos é constituída por um património edificado antigo que, na maioria dos casos, necessita de intervenções de conservação e reabilitação. A construção típica em alvenaria de pedra de múltiplos panos constitui o principal problema, pois apresenta vários danos estruturais devido à elevada heterogeneidade de materiais e à pouca ou inexistente ligação entre elementos. Uma das técnicas mais utilizadas na consolidação de alvenarias é a injeção de *grouts* (caldas). Neste contexto, são realizadas intervenções de consolidação recorrendo a *grouts* com o intuito de melhorar as características mecânicas, restabelecendo a compacidade, uniformidade das tensões e continuidade entre os diferentes panos de alvenaria antiga, de forma a garantir exigências funcionais e de segurança.

O presente trabalho tem como objetivo contribuir para a caracterização dos *grouts*, com nanopartículas de sílica na sua constituição, para injeção em alvenarias antigas de múltiplos panos, mais especificamente sobre a influência da nano-sílica nas suas propriedades frescas e endurecidas. Tendo em conta o valor cultural e arquitetónico destes edifícios históricos, a compatibilidade é um dos aspetos mais importantes na injeção de *grout*, por isso, neste estudo, optou-se pela utilização de um *grout* à base de cal hidráulica natural, devido à maior proximidade física, mecânica e química com os materiais originais das alvenarias antigas.

É sabido que as propriedades frescas e endurecidas do *grout* se condicionam mutuamente. O *grout* deve ser concebido de forma a obter melhor desempenho, quer do ponto de vista da injetabilidade, quer da durabilidade em função das características da alvenaria, garantindo o total preenchimento e uniforme dos vazios no interior das paredes, incrementando um comportamento monolítico da alvenaria.

Neste sentido, optou-se por fazer um estudo prévio da composição do *grout*, considerando-se a presença de diferentes dosagens de nano-sílica, de modo a avaliar a qualidade destes *grouts*. Na campanha experimental, recorreu-se a ensaios no estado fresco analisando as propriedades reológicas, e, no estado endurecido, caracterizando quanto ao seu processo de hidratação, à resistência mecânica e durabilidade. Através da análise destes parâmetros, é demonstrada a influência das nanopartículas de sílica sobre o comportamento dos *grouts*.

No geral, os resultados mostraram que a adição de nanopartículas de sílica ao *grout* promove uma elevada reatividade pozolânica, originando um melhor desempenho ao nível do estado endurecido. Por outro lado, a introdução destas nanopartículas desenvolveu uma grande alteração nas propriedades do estado fresco, desencadeando simultaneamente efeitos positivos e negativos, em função da aplicabilidade e condição a que é sujeito o *grout*. Em suma, avalia-se a nano-sílica como uma possível adição, quando bem ajustados os parâmetros frescos aos endurecidos, pode resultar num ótimo desempenho em consolidação de alvenarias.

Termos chave: nano-sílica, *grouts* de injeção, superplastificante, cal hidráulica natural, reologia, resistência mecânica, durabilidade.

Abstract

Nowadays, old masonry buildings represent a large portion of built heritage in most urban centers that, in most cases, requires conservation and rehabilitation interventions. The typical construction multiple-leaf stone masonry is the main problem, as it presents several structural weaknesses due to high heterogeneity in the materials used, not to mention the little or even the lack of connection between elements. One of the most used techniques in the consolidation of this kind of masonry is the injection of grouts. In this context, grouting interventions are performed to improve the mechanical properties, restoring the compactness, the tensile strength uniformity and the continuity between the masonry leaves, in order to guarantee functional and safety requirements.

The present work aims to contribute to the characterization of grouts, with silica nanoparticles in its constitution, for injection in multiple-leaf stone masonries, more specifically on the silica nanoparticles influence on grout's fresh and hardened properties. Considering the cultural and architectural value of these historical buildings, the compatibility is one of the most important aspects of grout injection. Therefore, in this study, the use of a grout based on natural hydraulic lime was chosen due to the greater physical, mechanical and chemical proximity with the original materials of the old masonry

As it is well known, the fresh and hardened properties of grout are conditional on each other. The grout must be designed in order to obtain the best performance, both from the injectability point of view and also from the durability as a function of the masonry characteristics, guaranteeing the complete filling and uniformity of the voids inside the walls, increasing a monolithic behavior of the masonry.

In this sense, a primary study of grout's composition was made, considering the presence of different dosages of nano-silica, in order to evaluate the quality of these grouts. Then, the fresh and hardened properties of grouts were studied, to do so several rheological and water retention measurements, as well as durability, mechanical strength and thermogravimetry tests were performed. Through the analysis of these parameters, it is demonstrated the influence of silica nanoparticles on the global performance of grouts.

In general, the results have shown that, the addition of silica nanoparticles to the grout promotes a high pozzolanic reactivity, resulting in a better hardened performance. It should be noted however that, adding these particles also altered the fresh properties of grouts, and these changes had both positive and negative effects, depending on the applicability and the condition in which grout is applied. In short, it's possible to evaluate nano-silica as a possible addition, in the formulation of grouts for masonry consolidation.

Keywords: nano-silica, injection grouts, superplasticizer, natural hydraulic lime, rheology, mechanical strength, durability.

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Enquadramento do tema	1
1.2. Objetivos	2
1.3. Estrutura e organização da dissertação	2
2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia.....	5
2.1. Alvenaria de pedra antiga	5
2.1.1. Caracterização em alvenaria de pedra antiga.....	6
2.1.2. Tipologia.....	7
2.1.3. Materiais constituintes das alvenarias	7
2.1.4. Fragilidades e modos de falha das alvenarias de pedra de múltiplos panos	12
2.1.5. Conservação e consolidação de alvenarias antigas.....	14
2.2. <i>Grouts</i> de injeção para alvenarias	15
2.2.1. Requisitos das caldas de injeção.....	16
2.2.2. Formulação dos <i>grouts</i> de injeção	17
2.2.3. Técnica de injeção	19
2.3. Noções gerais de reologia	20
2.4. Nanotecnologia	25
2.4.1. Nanopartículas	25
2.4.2. Nano-materiais para a Construção.....	26
2.4.3. Processos de incorporação de nanopartículas.....	33
3. Métodos e procedimentos experimentais	35
3.1. Planificação da campanha experimental	35
3.2. Materiais	36
3.2.1. Cal Hidráulica natural.....	36
3.2.2. Superplastificante	37
3.2.3. Nanopartículas de Sílica	37
3.3. Procedimento de amassadura	39
3.3.1. Introdução da nano-sílica.....	40
3.3.2. Constituição dos <i>grouts</i>	40
3.3.3. Provetes prismáticos	41
3.4. Ensaio realizados no estado fresco.....	43

3.4.1.	Medições reológicas	43
3.4.2.	Retenção de água	45
3.5.	Ensaio realizado no estado endurecido	46
3.5.1.	Massa volúmica	46
3.5.2.	Porosidade Aberta.....	47
3.5.3.	Absorção de água por capilaridade.....	48
3.5.4.	Secagem.....	49
3.5.5.	Resistência ao ataque por cloretos.....	51
3.5.6.	Termogravimetria	52
3.5.7.	Resistência mecânica	53
4.	Apresentação e discussão de resultados	57
4.1.	Caracterização dos <i>grouts</i> no estado fresco	57
4.1.1.	Ensaio Reológico.....	57
4.1.2.	Retenção de água.....	61
4.2.	Caracterização dos <i>grouts</i> no estado endurecido	63
4.2.1.	Massa volúmica	63
4.2.2.	Porosidade aberta.....	63
4.2.3.	Absorção de água por capilaridade.....	64
4.2.4.	Resistência à compressão	66
4.2.5.	Resistência à tração por flexão	67
4.2.6.	Secagem.....	68
4.2.7.	Resistência ao ataque por cloretos.....	70
4.2.8.	Termogravimetria	72
4.3.	Síntese geral dos resultados apresentados.....	73
5.	Conclusão e desenvolvimentos futuros	75
5.1.	Conclusões gerais.....	75
5.1.1.	Parâmetros reológicos e termogravimétrico	75
5.1.2.	Parâmetros mecânicos e porosidade	76
5.1.3.	Comportamento face à água	77
5.2.	Considerações finais.....	79
5.3.	Desenvolvimentos futuros.....	80
	Referências bibliográficas.....	81

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Edifício em ruínas por falta de intervenção.....	6
Figura 2.2 - Tipologia típica das paredes. (a) Pano simples; (b) pano duplo; (c) pano triplo	6
Figura 2.3 - Exemplo de heterogeneidade de uma parede (três panos).....	7
Figura 2.4 - Origem dos diferentes tipos de ligantes.....	8
Figura 2.5 - Ciclo da cal hidráulica	9
Figura 2.6 - Esquematização do processo reativo da produção de cal hidráulica	10
Figura 2.7 – Fendilhação nas faces da parede devido à sobrecarga no núcleo	12
Figura 2.8 – Fenómeno de fluência dos panos exteriores	13
Figura 2.9 – Colapso do pano exterior da parede por desagregação	13
Figura 2.10 - Ascensão de água por capilaridade.....	14
Figura 2.11 – Secção heterogénea com baixo conteúdo de vazios.....	18
Figura 2.12 – Tipos de dispersão com SP. (a) Repulsão estérica; (b) Repulsão electrostática; (c) repulsão electro-estérica.....	19
Figura 2.13 - Técnica de aplicação de injeção de <i>grouts</i>	20
Figura 2.14 – Modelo concetual de placas paralelas.....	21
Figura 2.15 - Comportamento de fluidos ideais. (a) Curvas de fluxo de diferentes fluídos; (b) Curvas de viscosidade de diferentes fluido	21
Figura 2.16 - Tipo de fluidos em função das suas propriedades	22
Figura 2.17 - Curva de fluxo de fluidos dependentes do tempo de tensão.....	23
Figura 2.18 - Modelos de comportamento de um fluido viscoplástico	24
Figura 2.19 - Tamanho de partícula. (a) aglomerado sílica de fumo vs (b)esferas de sílica de fumo. 29	
Figura 2.20 – Diferença do tamanho de partícula (a) e superfície específica (b) de NS vs. SF.	30
Figura 2.21 - Morfologia nano-sílica (a) vs. sílica de fumo; (b)	31
Figura 2.22 - Morfologia NS vs. SF. (a) NS 50nm; (b) NS 0.1µm; (c) SF 1.0µm.....	32
Figura 3.1 - Esquema sequencial de ensaios	36
Figura 3.2 – Cal hidráulica NHL5 usada na elaboração dos <i>grouts</i> , Secil.....	37
Figura 3.3 - Superplastificante usado na elaboração dos <i>grouts</i> , Chysofluid AG.....	37
Figura 3.4 - Nano-sílica usada na elaboração dos <i>grouts</i>	38
Figura 3.5 – Equipamento e material usado na conceção das misturas, (a) Pesagem da nano-sílica na balança 2; (b) Pesagem dos 70% água; (c) Balança 1; (d) Proveta usada para o SP e 30% água; (e) Mistura do <i>grout</i> ; (f) Misturadora utilizada	40
Figura 3.6 - Dispersão da nano-sílica - (a) sonicador; (b) Agulha vibratória ultra-sónica.....	40
Figura 3.7 - Moldes de cofragem	42
Figura 3.8 - Preenchimento dos moldes	42
Figura 3.9 - Condições de cura dos provetes	43

Figura 3.10 – Reómetro rotacional Bohlin Gemini HRnano, Malvern Instruments	44
Figura 3.11 - Ensaio de retenção de água – (a) Material e equipamento; (b) <i>Grout</i> sujeito a força de sucção; (c) Água retirada da mistura.....	46
Figura 3.12 - Pesagem dos provetes, (a) Excicador; (b) Balança de pesagem hidrostática.	46
Figura 3.13 - Ensaio de porosidade aberta – (a) Excicador; (b) Provetes imersos em água.	48
Figura 3.14 - Ensaio de absorção de água por capilaridade – (a) Solução impermeabilizante; (b) Impermeabilização das faces com cera; (c) Caixa estanque	49
Figura 3.15 - Pesagem dos provetes relativa ao ensaio de secagem	50
Figura 3.16 - Ensaio de resistência aos cloretos – (a) Estufa e equipamentos utilizados; (b) Provetes em solução aquosa de cloretos.	51
Figura 3.17 - Fases no ensaio termogravimétrico	52
Figura 3.18 - Execução do ensaio termogravimétrico - (a) Equipamento NETZSCH 449 F3 Jupiter; (b) Retirada amostra do provete; (c) Amostra de ensaio.....	52
Figura 3.19 - Ensaio de flexão – (a) Execução do ensaio; (b) Rutura do provete; (c) Provetes finais ensaiados	54
Figura 3.20 - Ensaio de resistência à compressão – (a) Execução do ensaio; (b) Rutura do provete; (c) Provetes finais ensaiados	55
Figura 4.1 - Comparação de resultados dos modelos Herschel Bulkley e Power Law	58
Figura 4.2 - Curvas de fluxo (modelo de Herschel Bulkley)	58
Figura 4.3 - Valores da tensão de cedência – (a) modelo de Bingham modificado; (b) modelo de Herschel Bulkley).....	59
Figura 4.4 - Valores da viscosidade plástica segundo, modelo de Bingham modificado e modelo de Power Law	59
Figura 4.5 - Gráficos de consistência e índice de fluidez das misturas	61
Figura 4.6 – Resultados do ensaio de retenção de água	62
Figura 4.7 - Retenção de água a cada 30 min.....	62
Figura 4.8 – Resultados de massa volúmica	63
Figura 4.9 - Resultados de porosidade aberta	64
Figura 4.10 - Gráfico de absorção capilar das misturas	65
Figura 4.11 - Coeficiente de absorção capilar.....	66
Figura 4.12 - Resultados de ensaio à compressão.....	67
Figura 4.13 - Resultados de ensaio à flexão.....	68
Figura 4.14 - Curvas de secagem	69
Figura 4.15 - Taxa de secagem.....	69
Figura 4.16 - Índice de secagem.....	70
Figura 4.17 - Espectro de degradação das misturas em função do número de ciclos	71
Figura 4.18 – Evolução da deterioração dos provetes ao longo dos ciclos	71

Figura 4.19 - Resultados do ensaio termogravimétrico.....	72
Figura 4.20 - Pormenor do pico de desidroxilação do hidróxido de cálcio.....	73
Figura 5.1 - Comparação entre σ_0 , η , índice de fluidez.....	76
Figura 5.2 - Comparação entre MV, Rc.....	77
Figura 5.3 – Comparação entre MV e P.A.....	77
Figura 5.4 - Comparação entre IS, CC e P.A.....	78

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Síntese dos requisitos de uma calda de injeção.....	16
Tabela 2.2 - Escala vs. Volume visível.....	26
Tabela 2.3 - Resumo de aplicação de nanomateriais na construção.....	27
Tabela 2.4 - Evolução das propriedades do <i>grouts</i> com SF e NS	31
Tabela 2.5 - Propriedades mineralógicas NS vs. Sílica de fumo	33
Tabela 3.1 - Características da cal hidráulica natural NHL 5 de acordo com o fornecedor.....	36
Tabela 3.2 - Características do superplastificante.....	37
Tabela 3.3 - Características das nano-sílica.....	38
Tabela 3.4 - Elementos constituintes da nano-sílica.....	38
Tabela 3.5 - Formulação dos <i>grouts</i> contemplando as respectivas dosagens de nano-sílica, e respetivo a/l e SP	41
Tabela 4.1 - Síntese global dos resultados obtidos nos ensaios realizados	74
Tabela 5.1 - Evolução dos parâmetros de ensaio promovido pela incorporação de nano-sílica	79

Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

A – Unidade de área

F – Força Tangencial

h - Altura

Vs. - Versus

SP – Superplastificante

PCE – Policarboxilato

NS – Nano-sílica

HR – Humidade Relativa

IF – Índice de fluidez

IS – Índice de secagem

TS – Taxa de secagem

MV – Massa Volúmica

P.A – Porosidade Aberta

C.C – Coeficiente de Capilaridade

Rc – Resistência à compressão

Rt- Resistência à tração

NHL – Cal hidráulica Natural

DEC/UNL – Departamento de Engenharia Civil da Universidade Nova de Lisboa

DCM – Departamento de Ciências dos Materiais

FCT – Faculdade de Ciências e Tecnologia

EN – Norma Europeia (*European Norm*)

NP – Norma Portuguesa

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

wt% - percentagem em peso de ligante

S_A – Superfície específica

τ – Tensão de corte

τ_0 – Tensão de cedência

$\dot{\gamma}$ – Taxa de deformação por corte

η – Viscosidade plástica

η_a – Viscosidade aparente

η_p – Viscosidade plástica

v – Velocidade

K – Coeficiente de consistência

n – Índice da “Power Law”

w/b – *Water/binder*

a/l – Água/ligante

Nomenclatura dos Grouts

Gref – *grout* de referência com 0.8% SP, 50% a/l

G0.5NS – *grout* com 0.5% NS, 0.8% SP, 50% a/l

G1.0NS – *grout* com 1.0% NS, 0.8% SP, 50% a/l

G1.5NS – *grout* com 1.5% NS, 0.8% SP, 50% a/l

G3.0NS – *grout* com 3.0% NS, 0.8% SP, 50% a/l

G0.5NS0%SP – *grout* com 0.5% NS, 0% SP, 50% a/l

G1.5NS1.6%SP - *grout* com 1.5% NS, 1.6% SP, 50% a/l

1. Introdução

1.1. Enquadramento do tema

Atualmente, a reabilitação urbana, bem como a conservação dos edificados históricos que descrevem e acompanham toda uma história e identidade dos centros urbanos em toda a Europa, assumem uma elevada importância a nível social, cultural e económico, sendo normal, com o passar do tempo, que este tipo de construção tenda a degradar-se e a desenvolver alguma patologia. Alguns fatores, como as ações ambientais ou o próprio envelhecimento, tornam necessário intervir neste tipo de edifícios antigos de alvenaria. Para isso, é obrigatório o maior conhecimento acerca da época de construção do edifício e da técnica utilizada, de forma a realizar um trabalho compatível e reversível, que não ponha em causa a identidade ou valor patrimonial desenvolvido por este, como referido nas cartas de Atenas (1931) e Veneza (1964). Assim, deste modo, o trabalho de campo associado aos diversos mecanismos de falha, como referem Anzani *et al.*, (2004) e Binda (1997), os testes laboratoriais poderão indicar qual a melhor técnica de consolidação e qual o tipo de materiais a utilizar com o intuito de executar o melhor trabalho possível, referente à constituição original da parede, pois têm necessidades e técnicas específicas, diferentes das utilizadas atualmente em edifícios modernos.

Antigamente, até meados do século XX, as paredes eram construídas com grandes secções com o objetivo de suportar todo o peso da estrutura, como as vigas de madeira dos pavimentos, daí serem apelidadas de paredes resistentes. Este era o tipo de construção mais corrente, sendo constituído por alvenaria de pedra, fosse trabalhada ou não, ou qualquer outro material com elevada resistência, o principal suporte destes edifícios, tendo diversos tipos de execução. Dentro deste tipo de construção, existiam variadas soluções alternativas de construção, como parede de pano simples (Valluzzi *et al.*, 2004) ou múltiplos panos com diferentes materiais, tornando-se numa parede heterogénea. O conhecimento da sua constituição e dos materiais utilizados permite ditar qual o tipo de anomalia e a correspondente distribuição de carga pelos vários panos da parede (Anzani *et al.*, 2004), bem como delinear a melhor solução de intervenção.

Este tipo de construção é caracterizado por uma presença substancial de vazios no seu interior, tornando-o mais sensível à ocorrência de falhas nesse plano. Cada vez mais, são desenvolvidas e testadas novas técnicas de reabilitação deste tipo de construção (Oliveira *et al.*, 2012 ; Valluzzi *et al.*, 2004), desde técnicas tradicionais às mais modernas, das mais agressivas às mais suaves, de trabalho singular ou combinado, mas tendo sempre o objetivo de melhorar não só a resistência às ações a que as paredes estão sujeitas, como aumentar a sua durabilidade e resistência mecânica. Uma das principais técnicas é a consolidação de paredes através do preenchimento de vazios com injeção de produtos para consolidação. A execução desta técnica deve ser determinada pelo tipo e grau de degradação do edifício.

A aplicação da nanotecnologia em argamassas e betão atraiu muita atenção nos últimos anos, pelo que tem sido gradualmente aceite a adição de nanopartículas nas misturas, mesmo em pequenas dosagens, pois as propriedades do material à base de cal e cimento podem ser melhoradas em grande escala em termos de facilidade de trabalho, ganho de força e durabilidade.

Com o desenvolvimento e estudo dos materiais com reduzidas dimensões, como os micro e nanomateriais, a sua interação com outros tornou-se numa mais-valia para o conhecimento dos *grouts*, promovendo assim a sua caracterização e efeitos na aplicação destes em paredes de alvenaria.

A técnica de consolidação através da injeção de *grouts* salvaguarda a autenticidade do material histórico e o valor monumental da construção de alvenaria antiga. Como refere Santos (2012), hoje em dia, é uma das soluções mais utilizadas e mais eficaz. Apesar de ser um método irreversível, permite obter um bom resultado final, quer em termos de resistência mecânica Almeida *et al.* (2012), quer ao nível da homogeneização das paredes e da sua compatibilidade. Para aplicação desta técnica, é necessário conhecer algumas características importantes ao nível da injetabilidade, como a composição de *grouts* e quais as características a incrementar no interior das paredes de forma a originar uma boa aplicação do *grout*, (Bras e Henriques, 2012; Jorne, *et al.*, 2015; Jorne e Henriques, 2016). Ao longo da presente dissertação, vamos desenvolver esta técnica, introduzindo na composição dos *grouts* nanopartículas de sílica.

1.2. Objetivos

A presente dissertação tem o objetivo de contribuir para o conhecimento das propriedades dos *grouts* no estado fresco e endurecido com introdução de nanopartículas de sílica, destinados a operações de injeção em alvenarias antigas, nomeadamente de múltiplos panos.

Os ensaios realizados durante as campanhas experimentais tiveram como principal orientação:

- Conhecimento da influência das nanopartículas nas propriedades reológicas;
- Quantificar o desenvolvimento das características no estado endurecido, nomeadamente: resistência mecânica, porosidade aberta, capilaridade, secagem e resistência ao ataque por cloretos;
- Analisar a interação das nanopartículas e a sua influência no processo de hidratação da cal hidráulica.

1.3. Estrutura e organização da dissertação

A presente dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos. No primeiro capítulo, é efetuado um enquadramento do tema abordado, são estabelecidos os objetivos deste estudo e a organização do trabalho.

O segundo capítulo sintetiza o conhecimento já adquirido através de estudos, pesquisas e resultados experimentais anteriores. Este capítulo engloba também a caracterização dos *grouts* quanto às suas prioridades, bem como algumas noções gerais de reologia. Por fim, foca o desenvolvimento da nanotecnologia aplicado à engenharia civil, caracterizando as propriedades físicas, químicas e mecânicas de materiais com nanopartículas.

No terceiro capítulo, inicia-se a apresentação da campanha experimental deste trabalho, identificando detalhadamente a seleção dos diversos materiais e equipamentos usados na formulação dos *grouts*. Segue-se uma descrição de todos os procedimentos experimentais referentes à caracterização do *grout* no estado fresco e endurecido.

No quarto capítulo, são apresentados os resultados obtidos da campanha experimental do trabalho, e efetuada uma análise desses mesmos resultados tendo por base os resultados obtidos por outros autores, com estudos semelhantes.

Finalmente, no quinto e último capítulo, refere-se a conclusão geral obtida através deste estudo e são efetuadas novas propostas para futuros desenvolvimentos.

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

2.1. Alvenaria de pedra antiga

No presente capítulo, será efetuada uma descrição pormenorizada das construções de carácter histórico, o tipo de construção, a sua composição e as características estruturais, contextualizadas com o tema a desenvolver nesta dissertação. A constituição deste tipo de paredes de alvenaria é conhecida pelo tipo de construção, materiais utilizados, a secção transversal, o tipo de argamassa e a sua aplicação. Devido à época em que tiveram o seu grande desenvolvimento e predominância, existem edifícios apelidados de imutáveis, nos quais o valor patrimonial e cultural é de elevado relevo, daí que a sua permanência seja extremamente importante, conservando a sua aparência, originalidade e estabilidade estrutural. Esta análise abrange não só edifícios históricos patrimoniais, como também edifícios no âmbito habitacional que necessitem de trabalhos de consolidação.

A alvenaria de pedra antiga é um elemento característico e constituinte de paredes que refletem um passado onde a construção era executada com o tipo de material que existia nas redondezas das localidades (pedras e areias), aproveitando todo o tipo de material usado e que sobrava da construção. Como tal, para a elaboração de uma consolidação, é necessário saber qual o tipo de material e como foi executada a obra, e, deste modo obter essas informações realizando-se diversos ensaios, quer *in situ*, quer em laboratório, podendo ser classificados como destrutivos e não destrutivos. Todos os parâmetros avaliados nestes ensaios podem servir de referência, de correlação e de comparação entre eles. Consoante a sua utilização, ao longo dos tempos, os edifícios históricos de alvenaria podem ser classificados em várias categorias mediante o risco associado, como edifícios isolados e não acessíveis, edifícios pertencentes à área urbana (Figura 2.1), edifícios abertos ao público e por último edifícios abertos a grandes conjuntos de pessoas. O mesmo autor caracteriza um possível desempenho de uma estrutura através do conhecimento de algumas componentes como a geometria, o tipo de parede de alvenaria e a conexão entre panos e as características da alvenaria como material compósito, (Binda *et al.*, 2000). Por outro lado, numa conservação, é importante extrair amostras *in situ* do elemento original, garantindo assim, um estudo mais pormenorizado do material constituinte. No entanto, esta é uma operação delicada devido ao processo de extração utilizado, de forma a não alterar qualquer propriedade química ou física da amostra. À exceção de edifícios de grande relevância histórica e patrimonial, esta ação pode ser restrita quanto à quantidade de amostras extraídas para ensaio, devido à própria estrutura ser o elemento original de estudo, pelo que não permite efetuar todos os ensaios possíveis à alvenaria, o que leva a questões - Como é possível caracterizar as resistências mecânicas e físicas da parede? Qual a carga máxima suportada? Qual a deformação máxima possível? O trabalho de pesquisa e de campo, perante as fragilidades ou o modo de falha, permite compreender qual o dano da estrutura e as causas subjacentes.



Figura 2.1 - Edifício em ruínas por falta de intervenção

2.1.1. Caracterização em alvenaria de pedra antiga

Ao longo do século XIX até início do século XX, a construção de paredes era à base de pedra de alvenaria e argamassa. Existiam vários tipos de construção, pelo que as paredes poderiam ser constituídas apenas com um pano, dois ou mais panos (múltiplos panos), encontrando-se preenchidas no interior com diversos tipos de materiais, como demonstrado na Figura 2.2. Este tipo de construção era executado em edifícios de maior porte com o intuito de oferecer estabilidade e resistências às alvenarias, promovendo boas resistências à compressão e grandes fragilidades na resistência ao corte e à flexão (Mestre, 2013).

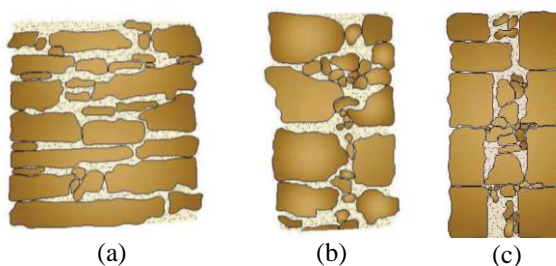


Figura 2.2 - Tipologia típica das paredes. (a) Pano simples; (b) pano duplo; (c) pano triplo; (adaptado de (Luso, 2012))

Visto ser um tipo de construção com um valor histórico de referência do passado, testemunhando assim o valor de uma época, e devido ao natural envelhecimento suscitado por toda a exposição ambiental e outros fatores, a conservação deste tipo de solução construtiva não é fácil de realizar, tendo em conta o tipo de materiais disponibilizados e o método tradicional de execução das alvenarias. Deste modo, torna-se imprescindível recorrer a uma análise da constituição intrusiva e extrusiva destas paredes, como demonstra Almeida *et al.*, (2012). Alguns fatores, como a percentagem de vazios, o tipo de material constituinte e a constituição da parede, podem levar a um fracasso do ponto de vista da consolidação e desencadear novos problemas, devido a uma má avaliação das componentes já existentes, perdendo assim a sua originalidade e, mais grave ainda, a identidade. Assim, em termos de conservação, a compatibilidade, a durabilidade e a reversibilidade são os fatores mais importantes para a execução de uma reabilitação cuidada e segura no presente e no futuro.

Um dos piores defeitos de uma estrutura constituída por alvenaria é não ser totalmente monolítica, como é o caso deste tipo de construção, pois as diferentes características de cada material não permitem um bom comportamento para resistir às forças laterais, como, por exemplo, os sismos, o mesmo pode acontecer em relação à carga vertical, quando exercida de forma excêntrica.

2.1.2. Tipologia

Para entender a morfologia de uma parede de alvenaria de pedra antiga é extremamente importante recorrer a uma inspeção direta, bem como pesquisar e documentar o tipo de construção e a dimensão das pedras analisadas. Após uma pesquisa extensiva a este tipo de construção, Binda *et al.*, (1997) definiram as principais características típicas das paredes de alvenaria antiga, sendo elas: a heterogeneidade, devido à presença de pedras, argamassas e outros materiais, a falta de adesão entre as folhas externas e internas das paredes, a má adesão entre argamassas e pedras, a fraca coesão das argamassas nas juntas, a alta porometria do sistema de parede devido à presença de vazios e ao alto teor de humidade devido à penetração de água.

Deste modo, foram definidos quatro tipos de construção de paredes de alvenaria antiga, sendo eles, alvenaria de pedra regular com juntas secas sem argamassa, alvenaria de pedra irregular com argamassa de ligação, alvenaria de pedra irregular com enchimento de terra ou entulhos e argamassa de espessura irregular e, por fim, a quarta tipologia é a combinação dos três tipos anteriormente referidos. As paredes podem ser feitas com apenas um único pano ou por múltiplos panos, sendo estas compostas por duas folhas externas resistentes e o interior (núcleo) preenchido por pequenas pedras, areias, argamassa e entulho, no fundo, todo o tipo de material disponível para dar “corpo” à parede (Vintzileou, 2011). Esta caracterização mostra uma total heterogeneidade dos elementos constituintes da parede.



Figura 2.3 - Exemplo de heterogeneidade de uma parede (três panos) (adaptado de: *Gemert, Ignoul, Brosens, & Toumbakari, 2015*)

2.1.3. Materiais constituintes das alvenarias

As paredes de alvenaria de pedra antiga são caracterizadas por um peso e espessura bastante evidentes, com o objetivo de suportar e descarregar na base toda a carga do edifício. Como já foi referido, as paredes de alvenaria podem ser executadas com um único pano de alvenaria ou com mais, apresentando na mesma, dimensões semelhantes, independentemente do tipo de solução construtiva. Este tipo de paredes, na sua constituição, apresenta diversos materiais com diferentes resistências e diferentes características, promovendo assim uma total heterogeneidade na parede. A pedra regular ou irregular é um dos principais elementos constituintes devido a assegurar a resistência e rigidez da parede, juntamente com a argamassa, que terá como função a ligação entre as pedras. A argamassa de ligação pode ser dispensada ou não, consoante o tipo de pedra que é utilizado, pois se for pedra regular é garantida a estabilidade na sobreposição das pedras, pelo contrário, a pedra irregular necessita da argamassa de forma a garantir um melhor apoio e, conseqüentemente, estabilidade no empilhamento das pedras. As paredes de alvenaria com três panos são o

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

tipo de construção mais comum e que recorre a uma combinação de várias técnicas, como a utilização de pedra de alvenaria irregular, com juntas de argamassa nos panos exteriores e preenchimento do núcleo interno com entulho, argamassa e terra, permitindo assim desenvolver boa resistência internamente.

- Argamassa

A argamassa é um elemento que neste tipo de alvenarias não apresenta grande preponderância devido à sua fraca existência, embora surja como elemento de ligação essencial. A sua constituição é composta pela adição de água juntamente com o ligante, agregados e em alguns dos casos contendo pequenas adições. Este elemento pode ser dimensionado para diferentes aplicações e funções na estrutura, podendo ser designado como: argamassa de assentamento, de refechamento de juntas, de ligação entre os elementos soltos no núcleo e de elemento protetor ou decorativo.

Até ao século XIX, na Europa, as argamassas geralmente utilizadas eram à base de cais puras (também denominadas como não hidráulicas ou aéreas), cais hidráulicas ou pozolânicas. A partir do século XIX, o cimento tornou-se no principal material ligante na construção, devido aos diferentes processos de intervenção e aplicação de ligantes à base de cimento, e pode estar na ocorrência de muitas das anomalias existentes, como refere Martínez *et al.* (2013). Na verdade, todas as misturas formuladas com ligante de cal aérea apresentam na maioria um elevado grau de compatibilidade com as alvenarias antigas, exceto quando são necessários requisitos de fraco contacto com dióxido de carbono, na presença de ambientes muito húmidos ou em locais de forte ataque de sais, resultando assim numa diminuição das resistências da argamassa (Luso, 2012).

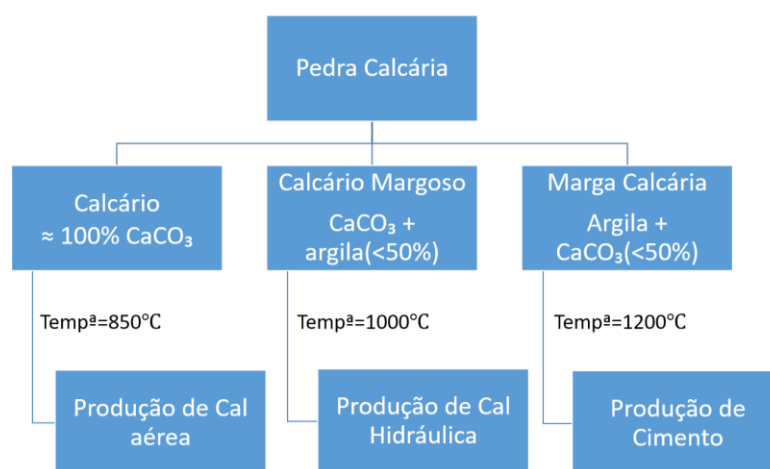


Figura 2.4 - Origem dos diferentes tipos de ligantes

Neste contexto, o cimento Portland comum foi considerado altamente incompatível com elementos presentes na alvenaria histórica. É aí que a cal hidráulica natural (NHL) desempenha um papel de grande importância na reabilitação de edifícios históricos de alvenaria, devido às suas propriedades químicas e físicas mais próximas dos materiais pré-existentes em alvenarias antigas e com melhores propriedades mecânicas que a cal aérea (Bindal *et al.*, 1997).

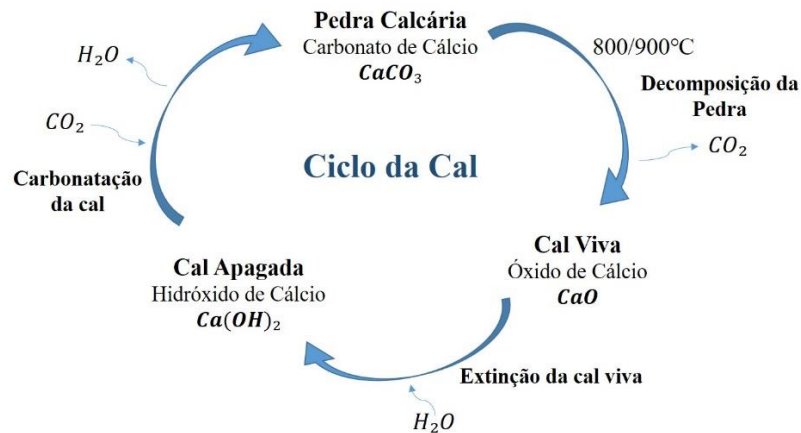


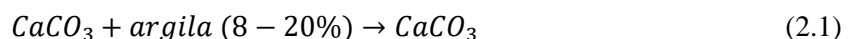
Figura 2.5 - Ciclo da cal hidráulica

A cal aérea pode ser classificada de gorda, quando a percentagem de carbonatos é superior a 99%, pode ser magra se as pedras calcárias contiverem uma percentagem de 1 a 5% de argila ou de outras impurezas. Caso o teor de óxido de magnésio seja superior a 20%, a cal aérea pode ser considerada magnesianas (Veiga & Faria, 1990).

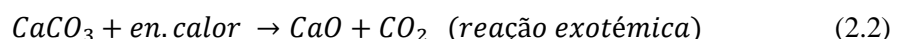
Antigamente, o ligante utilizado predominantemente no sector da construção era a cal aérea, no entanto, com o desenvolvimento dos processos produtivos dos ligantes (maiores temperaturas de cozedura), verificou-se que a cal hidráulica conferia melhores propriedades mecânicas. A cal hidráulica é obtida através de sucessivas transformações físicas e químicas do produto inicial, o carbonato de cálcio ($CaCO_3$), ocorrendo diversas reações até atingir o equilíbrio e o produto final. O óxido de cálcio (CaO), denominado cal viva, mais conhecido por cal, é obtido a partir da cozedura do calcário ($CaCO_3$) com argila (percentagem entre os 8 a 20%) a uma temperatura superior a $850^\circ C$, dando origem à formação óxido de cálcio, dióxido de carbono e libertando calor. Após a formação destes elementos, surge a decomposição térmica a uma temperatura aproximada dos $1000^\circ C$, originando subprodutos resultantes da reação, silicatos e aluminatos, que, em reação com o óxido de cálcio, dão origem a silicatos de cálcio ($SiO_2 \cdot 2CaO$) e aluminatos de cálcio ($Al_2O_3 \cdot 3CaO$).

Como em qualquer reação, nem todo o produto é transformado na totalidade, pelo que é necessário, a uma temperatura entre os 130 a $400^\circ C$, extinguir a cal viva que não se consumiu anteriormente.

- Desidratação da argila:



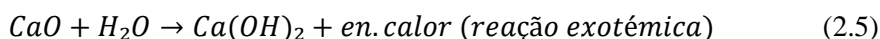
- Obtenção da cal viva, a partir da cozedura do carbonato de cálcio:



- Reação dos silicatos e aluminatos com o óxido de cálcio



- Extinção da cal viva e obtenção do hidróxido de cálcio (cal apagada):



No fim da reação, obtém-se a cal hidráulica em pó juntamente com produtos provenientes dessa subcozedura ou sobrecozedura, como Silicato bicálcico (C_2S) e silicato tricálcico (C_3S).

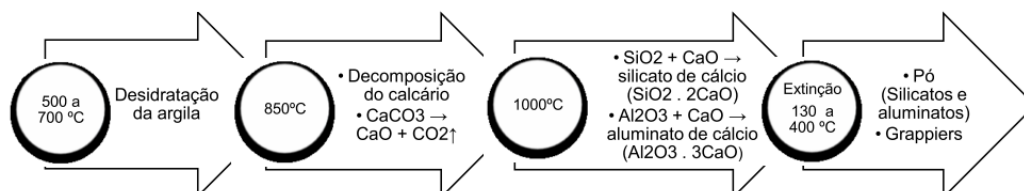
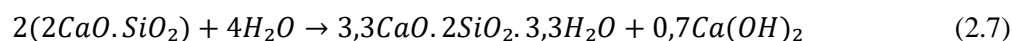


Figura 2.6 - Esquematização do processo reativo da produção de cal hidráulica (Matos, 2013)

- **Hidratação da cal hidráulica**

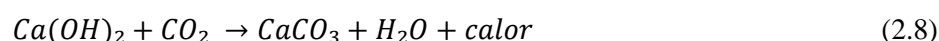
A presa da cal hidráulica efetua-se por duas fases bem distintas, inicialmente por hidratação dos aluminatos e silicatos, correspondendo à fase hidráulica e, na segunda fase, ocorre o processo de carbonatação através do dióxido de carbono presente na atmosfera, caracterizando a presa aérea.

Na primeira fase, a reação de hidratação dá-se pelos silicatos bicálcicos e tricálcicos, responsáveis pela formação de silicatos de cálcio hidratados (CSH), elementos de forte ligação que promovem a resistência mecânica à cal hidráulica.



Devido à maior atração molecular, os silicatos tricálcicos exibem um tempo de hidratação muito mais rápido que os silicatos bicálcicos, formando assim ligações moleculares CSH mais rapidamente e conferindo, assim, as primeiras resistências mecânicas da cal hidráulica.

Quanto à segunda fase, correspondente à carbonatação da cal hidráulica, é uma reação muito lenta, podendo decorrer durante vários anos. Esta reação dá-se por interação do hidróxido de cálcio, proveniente da hidratação do óxido de cálcio resultante da equação (Eq. 2.8), com o dióxido de carbono disponível na atmosfera.



As argamassas à base de ligantes puramente hidráulicos fornecem resistências à flexão e à compressão muito superiores aos puramente aéreos, obtendo estes um melhor compromisso à ductilidade. Para um bom desenvolvimento de todas as características, por vezes, é importante a utilização parcial dos dois tipos de ligantes (Sequeira, Frede, & Gonçalves, 2007).

- Pozolanas

Com o desenvolvimento das argamassas e a sua geral aplicação construtiva, houve necessidade de tentar melhorar algumas características negativas desenvolvidas por este elemento consoante a sua particular aplicação, adicionando um outro composto de forma a reverter essa fraqueza. Surgem assim as adições à base de pozolanas, pó de tijolo, materiais orgânicos, possibilitando o ganho de presa também através da hidratação (para além da carbonatação) com o objetivo de promover melhores resistências, não só mecânicas como a durabilidade, mas também características face à ação dos sais como a impermeabilização (Rodrigues, 2004).

Qualquer tipo de pozolana, quer seja artificial ou natural, na sua constituição contém sílica e alumina, que juntamente com o hidróxido de cálcio pode resultar no endurecimento em água, formando silicatos e aluminatos de cálcio hidratados. A temperatura e a humidade relativa são dois fatores importantes a ter em conta, pois temperaturas elevadas juntamente com a humidade saturada favorecem a reação pozolânica promovendo o endurecimento da mistura (Massazza & Pezzuoli, 1981).

Assim, alguns autores classificam a reação pozolânica dependente da quantidade disponível destes componentes, sílica e alumina, na composição (Matias *et al.*, 2012).

Como adições pozolânicas são considerados dois tipos:

- **Pozolana Natural** – resulta de materiais de origem vulcânica e rochas sedimentares com composição química apropriada, sendo utilizadas há milhares de anos na produção de argamassas.

- **Pozolanas artificiais** – produzidas a partir de materiais naturais, como pedras caulinas ou outras argilas, ativados por tratamento térmico, resultantes de subprodutos industriais das centrais termoelétricas, como é o caso das cinzas volantes.

É de salientar que o uso de pozolanas, nas proporções adequadas, contribui para o aumento das propriedades mecânicas e para a melhoria da durabilidade, apresentando um melhor comportamento em relação às argamassas só de cal (Faria *et al.*, 2011). Daí as argamassas com adição de matacaulino serem uma solução viável para ações de reparação de materiais, entre outros trabalhos em construções antigas. A sílica de fumo e as cinzas volantes são pozolanas pouco reativas, estando associadas a fenómenos de hidratação lenta.

Na tecnologia moderna do betão, as misturas de minerais reativos, como a escória de alto forno granulada, as cinzas volantes, a pozolana natural, a sílica de fumo entre outras, são amplamente usadas em misturas de betão para reduzir o consumo de clínquer. As partículas finas nessas misturas têm como finalidade dois factores importantes. Eles atuam como preenchimento do espaço vazio entre partículas maiores promovendo uma maior reatividade e redução da porosidade para aumentar a força e a durabilidade (Kong, *et al.*, 2015).

- Pedra

A pedra é o elemento principal para compor as paredes de alvenaria antiga, pois oferece a resistência e a dureza suportando quase na totalidade as cargas que nela são aplicadas. A sua originalidade, versatilidade e beleza estética são pontos a favor deste elemento, bem como a sua fácil reutilização noutras construções. Existem variadas formas de apresentação deste elemento

diferenciando a sua forma, cor, textura e tamanho. Consoante as suas características físicas e mecânicas, assim é a sua função e o local onde é colocada. Devido ao seu peso e difícil transporte a grandes distâncias, a escolha do tipo de pedra é feita em função da localização geográfica, da disponibilidade de recursos, do capital económico, da época e do tipo de arte construtiva. A nível nacional, mais especificamente no Minho e Douro Litoral, é usual a presença de granito, do xisto em Trás-os-Montes e Beiras e do calcário na zona de Lisboa e Alentejo.

Como qualquer outro tipo de material, a pedra também é suscetível à degradação ao longo do tempo, às ações ambientais e ao desgaste de utilização, surgindo anomalias estéticas e estruturais, como será referido no próximo ponto.

2.1.4. Fragilidades e modos de falha das alvenarias de pedra de múltiplos panos

Com o passar do tempo, toda a exposição aos agentes ambientais, como fatores químicos, físicos e biológicos, as paredes de alvenaria vão-se degradando. Com a deterioração de alguns destes materiais, devido às ações a que estão sujeitas, criam-se fragilidades nos elementos exteriores e à *posteriori* nos elementos internos, originando fissuras e desprendimento de material, promovendo o aumento significativo de vazios, desgastando as ligações transversais entre os panos e o material no interior de fraca resistência mecânica. De seguida, são apresentados alguns tipos de anomalia mais recorrentes.

- Fendilhação

Esta anomalia é a primeira e mais frequente a observar nas paredes, pois, como já referido anteriormente, a heterogeneidade das paredes provocada pelos diferentes materiais assume diferentes comportamentos nos panos da parede, principalmente nos movimentos de corte, que promovem tensões de corte em toda a parede. A visibilidade desta anomalia é caracterizada pelo aparecimento de fissuras e fendas à superfície da parede (Figura 2.7), devido à fraca resistência da argamassa, que não consegue efetuar a ligação dos diferentes panos de alvenaria aos elementos transversais. Pode então aferir-se que a resistência às forças de corte é mais importante que as forças de compressão (Gemert *et al.*, 2015).

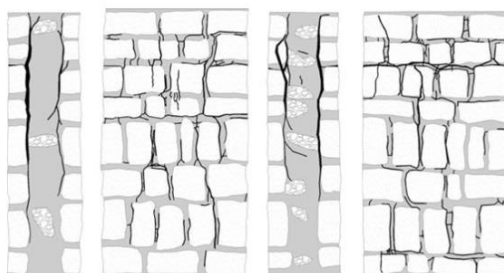


Figura 2.7 – Fendilhação nas faces da parede devido à sobrecarga no núcleo (Santos, 2012)

- Fluência

Existem várias causas que originam a deformação e a degradação das paredes, no entanto, há um mecanismo de falha muito evidente ao longo do tempo, provocado pela fluência sob alta carga. Este mecanismo deve-se ao facto de a parede ao estar sujeita a elevadas cargas verticais de compressão, os

diferentes materiais pela qual a parede é constituída vão suportar e resistir de maneira diferente à força solicitada. Como a rigidez da alvenaria dos panos exteriores é muito superior à rigidez do enchimento localizado no centro das paredes, os panos exteriores irão suportar uma parte da carga destinada ao núcleo. Este fenómeno acontece devido aos panos exteriores não permitirem a deformação do núcleo quando sujeito à força de compressão. Um dos elementos essenciais deste tipo de construção é a conexão entre os panos exteriores e o núcleo, pois, enquanto esta ligação suportar estas forças, a parede conseguirá suportar a força total aplicada. À medida que essas cargas aumentam e as ações de deterioração fragilizam a argamassa do núcleo, os panos exteriores tendem a encurtar por encurvamento e a deslocar novamente alguma carga para o núcleo, aumentando assim as suas tensões, originando um ciclo de carga e descarga nos panos exteriores, como se pode observar na Figura 2.8. No decorrer destes ciclos e à medida que a alvenaria exterior se vai degradando, originam-se assim mecanismos de falha. Concluiu, assim, Gemert *et al.*, (2015), que a força de compressão da argamassa não é a característica essencial, mas sim a sua rigidez e a resistência à força de corte, limitando a deformabilidade horizontal. É possível evitar o colapso da alvenaria reduzindo a abertura de fissuras e a tensão de deformação promovida pela compressão. O mesmo pode acontecer quando a rigidez do núcleo interno é superior aos panos exteriores, originando uma rutura frágil da parede (Welton, *et al.*, 2003).

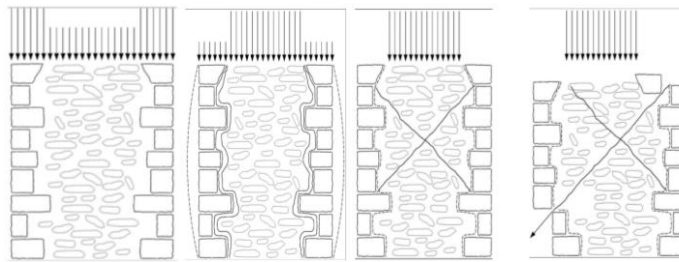


Figura 2.8 – Fenómeno de fluência dos panos exteriores (Gemert, Ignoul, Brosens, & Toumbakari, 2015)

- Desagregação

A desagregação é uma anomalia que, se não for controlada, pode conduzir a modos de falha ou até mesmo ao colapso da parede fora do plano, como é apresentado por Penazzi, *et al.*, (2001), em que o desenvolvimento de tensões nos diferentes materiais e a consequente sobrecarga nos elementos exteriores pode promover a desintegração de alguns materiais (Figura 2.9) e desencadear problemas de encurvadura e tração do núcleo por compressão.

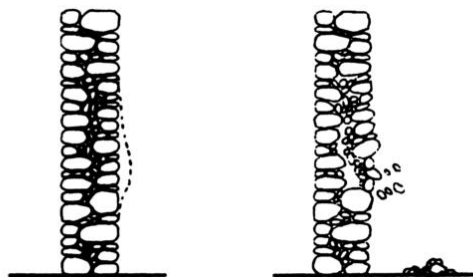


Figura 2.9 – Colapso do pano exterior da parede por desagregação (adaptado de: (Binda, Saisi, & Tiraboschi, 2000))

- Ação da água

A água é um dos agentes que mais anomalias causa, mas também uma das causas mais facilmente identificáveis, devido à sua penetração através de pontos de fragilidade como fendas, juntas de argamassa e vazios (Cardoso, 2015).

A humidade constitui uma das principais causas de degradação dos edifícios, esta pode apresentar-se de diversas formas como humidade do terreno, proveniente dos materiais de construção, através da precipitação, por fenómenos de higroscopicidade, entre outras (Henriques, 2011).

A ascensão de água por capilaridade é das mais importantes, devido ao arrastamento de diversas partículas constituintes das paredes e do solo em contacto, como é o caso dos sais, que reagem com outros compostos e desenvolvem anomalias internas e externas fragilizando assim toda a estrutura interna e ligações entre os múltiplos panos.

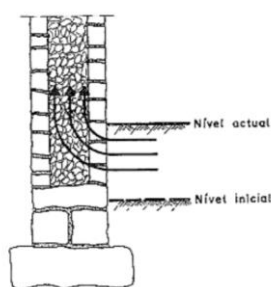


Figura 2.10 - Ascensão de água por capilaridade (Henriques, 2011)

A ação de precipitação da chuva aliada à intensidade do vento causa uma ação de desgaste e molhagem, devido à não verticalidade da mesma, constituindo um importante factor de risco de humedecimento no interior das paredes e de deterioração dos constituintes, resultando conseqüentemente a desagregação deste elemento (referido anteriormente).

2.1.5. Conservação e consolidação de alvenarias antigas

A reparação e conservação dos edifícios e monumentos antigos é a única forma de garantir que os valores culturais e técnicos são preservados. A necessidade da conservação e a reabilitação do parque edificado fomentaram o desenvolvimento de novas técnicas e melhorar algumas já existentes, tendo por base os princípios definidos nas cartas de Atenas (1931) e Veneza (1964), como a compatibilidade, a durabilidade e a reversibilidade. Perante estas premissas, a intervenção destes edifícios tornou-se num estudo complexo de forma a criar e a desenvolver novas técnicas, originando uma vasta gama, como a consolidação de paredes com injeção de *grout*, remoção e a reposição dos materiais deteriorados, a reconstrução parcial ou total e a inclusão de armaduras metálicas através de aplicação de pregagens ou pré-esforço.

Para aplicação de qualquer uma destas técnicas, é necessário recorrer a um estudo profundo da parede de alvenaria, com o objetivo de saber qual a melhor solução a aplicar, se uma técnica tradicional ou melhorada, em função das características dos materiais apresentados pela parede após a realização de ensaios. No decorrer desta dissertação, será desenvolvido o estudo da consolidação de alvenarias através de injeção de *grouts* à base de nanopartículas de sílica. Esta técnica é cada vez mais utilizada e eficaz quando é realizado um estudo para caracterização da alvenaria. A injeção de *grouts* no núcleo de alvenarias de panos

múltiplos tem como objetivo a consolidação do material granular localizado no interior da parede, mas também a criação de ligações entre o núcleo e os diversos panos, aumentando assim a compacidade da parede, força e homogeneização, passando a funcionar como uma parede de um único pano (estrutura monolítica).

Antes de realizar a intervenção de injeção do *grout*, é preciso avaliar o incremento de resistência do núcleo interno, pois, se for mais rígido do que as camadas externas, pode ocorrer um colapso frágil da parede, causado pela falha compressiva do enchimento e originar uma consequente falha súbita das camadas externas. De acordo com os resultados, alguns autores (Egermann, Vintzileou e Tassios) assumiram que, para uma parede injetada, a resistência à compressão da parede original (ou seja, antes da intervenção) deve-se principalmente às camadas externas, de modo a que a contribuição do núcleo interno seja insignificante. Da mesma forma, o aumento da capacidade resistente após a injeção deve-se principalmente à consolidação do preenchimento, portanto a contribuição das camadas externas pode ser negligenciada (Valluzzi *et al.*, 2004).

2.2. *Grouts* de injeção para alvenarias

A técnica de injeção tem características particulares e desafiadoras, já que cada parede tem as suas propriedades e características, como a capacidade de absorção de água, a presença de descontinuidades com diferentes volumes e largura, a sua porosidade, entre outros.

Vários autores abordam o conceito de *grout* de diferentes maneiras, chegando à conclusão de que não existe uma definição fixa, mas sim que a definição de *grout* deve lidar com a descrição da função desta antes e depois da sua aplicação. No entanto, em todos os casos, os *grouts* são suspensões de partículas sólidas dispersas em um meio líquido contínuo (Phan, *et al.*, 2006).

As técnicas de injeção são cada vez mais a solução encontrada para o fortalecimento e a conservação das paredes de múltiplos panos, no entanto, a definição de *grout* pode basear-se numa suspensão concentrada de partículas de ligante em água, contendo adições especiais com o objetivo de permitir a injeção para o interior da parede. Este tipo de injeção tem a finalidade de preencher os espaços vazios, grandes ou pequenos, no núcleo da parede, de forma a torná-la num só elemento monolítico, garantindo as ligações entre os diferentes panos da parede e maiores resistências às cargas aplicadas, sem alterar a morfologia inicial da parede (Baltazar *et al.*, 2013).

Embora a definição de *grout* aparente fácil caracterização e composição, a formulação deste produto tem sido alvo de um estudo e conhecimento científico nos últimos anos, pois requer características intrínsecas muito específicas de forma a executar com sucesso a injeção do *grout*. Esta técnica tem ainda particular atenção, pelo facto de ser irreversível e deste modo a sua aplicação confere um estudo muito intensivo das suas propriedades interiores da parede e aplicação, sendo que a sua inadequada aplicação não pode ser removida e causará danos irreversíveis (Luso & Lourenço, 2014).

2.2.1. Requisitos das caldas de injeção

Uma das grandes dificuldades no desenvolvimento da composição do *grout* é definir uma fluidez que se mantenha constante durante o período de injeção e que, após esse tempo, essa fluidez decresça rapidamente.

As propriedades de fluxo do *grout* são afetadas por um grande número de parâmetros, como o tipo e a composição da calda, o tipo de superplastificante e a dosagem e a relação água/ligante (a/l), bem como as condições ambientais (principalmente a humidade e a temperatura), a temperatura da água, o tempo de mistura, tipo de misturador e a sequência de mistura (Baltazar, *et al.*, 2012; Bras e Henriques, 2009).

A dosagem de superplastificante e a relação água/aglutinante são dos fatores com maior impacto na formulação da textura do *grout*. Assim, a melhor relação a/l para uma injeção ideal deve ser aquela que atende simultaneamente às seguintes condições: menor segregação, menor viscosidade plástica e baixa tensão. Todos estes parâmetros levam à formulação de um *grout* ótimo. A variação destes dois componentes pode determinar a viscosidade e o fluxo ideal para o sucesso ou insucesso da injeção do *grout* no interior das paredes (Baltazar *et al.*, 2013). Contudo nem só nas propriedades do *grout* se encontram fatores determinantes para o sucesso da injetabilidade, como refere Jorne *et al.*, (2016; 2015), o tipo de material constituinte do meio poroso e as suas características, como a porosidade, a quantidade de partículas finas e o nível de absorção de água por parte destas, pode definir o modo como decorrerá o processo de injeção.

A estabilidade é a capacidade de uma mistura, seja *grout* ou uma argamassa, para manter uma suspensão de partículas durante o processo de injeção e uma vez que todas as operações de injeção e colocação foram concluídas.

Como estudado por Bindal *et al.*, (1997), o resultado da injeção de *grout* pode ser definido perante três fatores, sendo eles, a resistência e a rigidez não homogêneas nas partes injetadas das paredes, a fraca penetração e a difusão dos novos materiais devido à difícil injetabilidade do próprio *grout*, mas também devido a uma fraca técnica de injeção, de segregação e de retração do *grout*, devido à alta absorção dos materiais originais, e, por último, a possível reação química e física entre o *grout* e os materiais existentes

Como estudado e referido por Baltazar, *et al.*, (2014) e Jorne, *et al.*, (2016), a temperatura é um dos fatores que influencia as propriedades frescas do *grout* e a injetabilidade deste, pois as altas temperaturas podem originar uma maior floculação entre as partículas. No entanto, as temperaturas abaixo dos 5 °C podem tornar-se nocivas para o *grout* devido à fraca agitação molecular entre partículas e causar mais facilmente a floculação (Bras, Henriques, & Cidade, 2010). A percentagem de peso substituído por SP pode ser um fator que defina a qualidade da injetabilidade devido à fluidez apresentada pelo *grout*.

Tabela 2.1 - Síntese dos requisitos de uma calda de injeção (adaptado de: (Luso, Lourenço, & Ferreira, 2007))

Requisitos Reológicos	<ul style="list-style-type: none">● Pretende-se fluidez durante o processo de injeção e capacidade de penetração uniforme, de modo que todos os vazios sejam preenchidos de igual forma (injetabilidade – propriedades caracterizadas pela homogeneidade, ausência de grumos, com granulometria inferior à dimensão dos vazios a preencher, baixa viscosidade.
Requisitos Químicos	<ul style="list-style-type: none">● Deverá ter características químicas estáveis no tempo, ou seja, ser capaz de formar ligações químicas fortes com o material existente, através de reações irreversíveis;● Deverá ser resistente aos sais de sulfato, de modo a evitar a formação de produtos expansivos e eflorescências.

Requisitos Físicos	<ul style="list-style-type: none"> ● O tempo de início de presa deverá ser adequado ao tempo necessário à execução da injeção; ● As propriedades higroscópicas deverão ser: insolubilidade em água e estabilidade volumétrica na presença de humidade; ● Pretende-se que a calda tenha uma retração baixa; ● Resistência à segregação (para evitar heterogeneidades); ● A exsudação deve ser mínima, para diminuir a presença de vazios quando a mistura estiver no estado endurecido.
Requisitos Mecânicos	<ul style="list-style-type: none"> ● As características de resistência mecânica e, essencialmente, de rigidez deverão ser similares aos materiais originais ou apenas ligeiramente superiores; ● As caldas e argamassas deverão ter boa e adequada aderência ao suporte para o bom funcionamento do conjunto.
Requisitos Térmicos	<ul style="list-style-type: none"> ● Pretende-se que a calda tenha baixo calor de hidratação para evitar o desenvolvimento de gradientes térmicos que possam prejudicar a aderência ao suporte.

2.2.2. Formulação dos *grouts* de injeção

A injeção de *grout* em alvenarias tem sido cada vez mais desenvolvida com o passar do tempo. Esta técnica consiste em introduzir material com uma certa viscosidade e fluidez, dotado de algumas características próprias.

O espaço de tempo entre a produção da mistura de *grout* e a sua aplicação é denominado por tempo de repouso, sendo este um dos fatores mais condicionantes da menor ou maior facilidade de injeção do *grout*. As propriedades reológicas dos *grouts* são suscetíveis a este fator, como demonstrado por Baltazar *et al.* (2014), onde o aumento da viscosidade do *grout* é linear com o tempo de repouso, o que origina tensões de cedência maiores.

Esta técnica foi desenvolvida com o principal objetivo de mitigar as discontinuidades entre materiais no interior da parede e os panos exteriores. O *grout* deve ser injetado e distribuído uniformemente sobre a alvenaria por forma preencher os vazios, aumentando a rigidez do núcleo e proporcionando uma melhor adesão entre os panos exteriores e o núcleo. A consolidação proporciona uma força de coesão interna melhorada da argamassa original, aumentando a rigidez do núcleo da alvenaria e, conseqüentemente, impedindo assim o encurvamento dos panos exteriores.

Devido a esta técnica ser intrusiva e irreversível, é necessário estudar e conhecer todos os materiais constituintes desta, de forma a executar uma composição de *grout* eficaz para o problema envolvido. Binda e outros desenvolveram algumas etapas básicas a cumprir, tais como: levantamento da secção de parede e amostragem dos materiais contidos na parte interna da parede; caracterização laboratorial dos materiais amostrados, caracterização dos tipos de argamassa; preparação de modelos físicos que representem o interior da parede a ser injectada; injeção dos modelos e posterior inspeção; testes em provetes injetados, escolha do tipo de ligante; teste nos pontos de injeção escolhidos nas paredes, injeção das paredes (Binda *et al.*, 1997). Assim, os *grouts* devem ser escolhidos de acordo com as propriedades da alvenaria e a dimensão dos vazios.

A injetabilidade de um *grout* depende, entre outros, da finura da dispersão das partículas aglutinantes na fase aquosa. A adição de estabilizadores e superplastificantes evita a coagulação e a segregação, mantendo uma fluidez constante durante o tempo de injeção e decresça rapidamente após a aplicação.

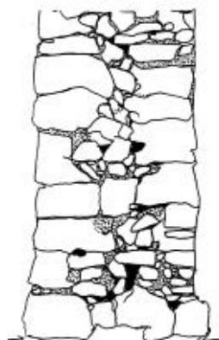


Figura 2.11 – Secção heterogênea com baixo conteúdo de vazios (Penazzi, *et al.*, 2001).

- Adições

A sílica de fumo e as cinzas volantes são das adições mais utilizadas na fabricação de *grouts* à base de ligantes hidráulicos, conferindo características específicas aos *grouts*, como a sílica de fumo, que permite a retenção de água ao longo do tempo de injeção, facilitando a injetabilidade do *grout* e a sua estabilidade durante o processo (Biçer-s, *et al.*, 2009). A adição destes produtos tem como finalidade o aumento das resistências mecânicas dos *grouts* no estado endurecido bem como a melhoria das condições reológicas, no entanto, como referido por alguns autores, a introdução destes elementos apenas é benéfico em conjunto com a adição de superplastificante, caso contrário poderá revelar-se uma má solução para as características reológicas do *grout*. Por vezes, a adição destes elementos não contribui de forma positiva para as propriedades no estado fresco do *grout* devido ao aumento da superfície específica, mas, até uma certa percentagem, pode ser aceitável, visto sofrer uma alteração insignificante nestas propriedades (Baltazar *et al.*, 2013).

- Rácio de água/ligante

Este é um dos parâmetros mais importantes e influentes da formulação de um *grout*. Esta relação permite definir a viscosidade e o fluxo do *grout* para condições de injetabilidade, quanto menor for esse fator mais fluída e aquosa é a mistura para injetar. Em consequência disso, vai enfraquecer as características mecânicas no estado endurecido devido à elevada quantidade de água. No que diz respeito à operação de injeção, também é influenciada por este fator devido à heterogeneidade que é observada para uma relação de $a/l=0.6$, não garantindo assim o total preenchimento dos vazios no interior da parede (Bras & Henriques, 2012), aumentando assim a tendência de filtração, ou seja, existe uma grande probabilidade de o *grout* encontrar obstruções na passagem do fluxo. O tempo de carbonatação durante a reação é afetado pela relação a/l , sendo menor o tempo para menores relações a/l (Xu, Wang, & Sun, 2015).

- Adjuvantes – Superplastificantes

Existe uma vasta gama de superplastificantes, sendo que cada um tem uma propriedade específica. No âmbito da consolidação de alvenarias, bem como na indústria dos betões, o policarboxilato (PCE) e o naftaleno são os superplastificantes mais utilizados, devido à sua melhor performance, no entanto, o PCE é o que apresenta melhores resultados no comportamento reológico ao nível da tensão estática e viscosidade em relação ao naftaleno (Baltazar *et al.*, 2013).

Os superplastificantes são misturas dispersantes que aumentam a fluidez do *grout*, sem aumentar a quantidade de água, cuja ação é baseada em forças repulsivas. A ação de repulsão deste tipo de superplastificante (como o superplastificante de tipo policarboxilato) é uma combinação de efeitos eletrostáticos acoplados e repulsão estérica, conhecida como repulsão eletrostérica. Esta ação promovida pelo superplastificante vai permitir a desfloculação das partículas de aglutinante quando em contacto com fluidos, e originar uma mistura mais fluída e com melhor trabalhabilidade. No entanto, a dosagem tem de ser muito bem estudada em conjunto com a relação *a/l*, caso contrário, pode ter um efeito reverso e provocar fenómenos de instabilidade no *grout*, como segregação estática ou dinâmica (Baltazar *et al.*, 2013).

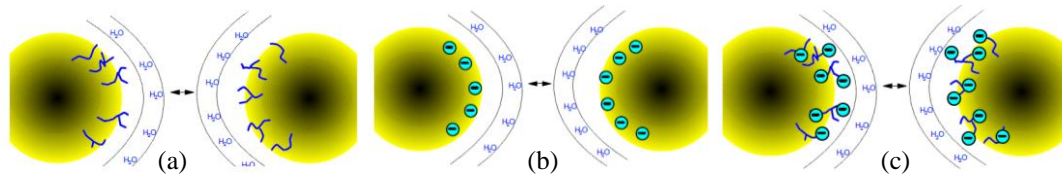


Figura 2.12 – Tipos de dispersão com SP. (a) Repulsão estérica; (b) Repulsão electroestática; (c) repulsão electro-estérica (adaptado de: (Leaflet, 2008))

O superplastificante de policarboxilato é um co-polímero tipo “pente” que é utilizado como agente redutor de água em betão e argamassas. Devido à estrutura química flexível, é fácil ajustar o comprimento das cadeias laterais, porque maximizam as propriedades direcionadas e criam propriedades específicas para várias aplicações. Infelizmente, mostrou que o atual PCE comercialmente disponível apresentou pouca eficácia com o nano-sílica, ou seja, o PCE comercial é incapaz de dispersar as nanopartículas sozinho quando diretamente adicionado à pasta de nano-sílica-cimento (Gu *et al.*, 2016). De forma a contornar esta dificuldade apresentada pelo superplastificante, é frequente recorrer à dispersão ultra-sónica ou a um tratamento superficial das nanopartículas de sílica, de maneira a facilitar e maximizar a dispersão homogênea das nanopartículas no meio aquoso.

2.2.3. Técnica de injeção

A execução desta técnica é realizada por pessoas especializadas, introduzindo nas juntas de argamassa umas mangueiras, com orifícios previamente realizados, por onde será injetado o *grout* até ao interior da parede, como é possível verificar na Figura 2.13. A execução pode ser feita por ação da gravidade ou sobre pressão, pois depende das condições anteriormente estudadas em relação às características da parede.

Os orifícios de injeção são perfurados nas juntas de argamassa apenas em um lado das paredes, seguindo um esquema de triângulos equiláteros. Os orifícios estão espaçados aproximadamente entre 25-30 cm, e neles são introduzidos tubos (com 9 mm de diâmetro interno). Durante a intervenção, apenas cerca de 70% desses buracos foram realmente injetados, os outros atuaram de forma muito útil como verificação de buracos, para controlar o caminho de difusão do *grout*. No *grout* quando aplicado sob pressão, a injeção deve ocorrer a baixa pressão (cerca de 0,5 a 1,5 bar) iniciando-se a partir do fundo das paredes (Valluzzi *et al.*, 2004).

A execução desta técnica é definida através de fatores como o limite de elasticidade e de retenção de água bem como pela taxa de injeção caracterizada pela viscosidade plástica e a fluidez do *grout* (Jorne *et al.*, 2016).



Figura 2.13 - Técnica de aplicação de injeção de *grouts* (adaptado de:(Almeida *et al.*, 2012) e (Sofia *et al.*, 2012))

2.3. Noções gerais de reologia

Como temos vindo a referir ao longo desta dissertação, os *grouts* são partículas suspensas numa solução fluída que exigem determinadas propriedades fundamentais para atingirem a sua melhor performance, sendo elas a viscosidade, a elasticidade e a plasticidade, características que são incorporantes dos parâmetros estudados pela reologia.

O termo reologia foi inventado em 1920 pelo Professor Eugene C. Bingham, que define o estudo da deformação do corpo e o fluxo de matéria submetido a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Estes corpos podem ser sólidos, líquidos ou gases. Como tal, seguiu-se o estudo das propriedades características dos fluidos, designando o tipo de comportamento do fluido em função do tipo de ações sujeitas externamente.

Fluidos ideais, tais como líquidos e gases, deformam-se irreversivelmente, eles escoam. A energia requerida para a deformação é dissipada sob a forma de calor e não pode ser recuperada pela remoção de tensão, embora os corpos reais não sejam nem sólidos ideais nem fluidos ideais (Santos, 2012).

A viscosidade, designada como a propriedade física e química de um líquido ao resistir ao fluxo induzido pelo corte, depende diretamente de seis parâmetros como a natureza físico-química de uma substância, da temperatura e pressão dessa substância, da taxa de deformação; do campo elétrico e, por fim, do tempo durante o qual a substância foi submetida a tensões de corte.

O escoamento laminar devido às tensões de corte em líquidos pode ocorrer de quatro formas diferentes. Embora para melhor percepção dos conceitos reológicos seja explicado através do método do escoamento entre duas placas paralelas (libertando uma e fixando a outra), os equipamentos que medem as propriedades viscoelásticas dos sólidos, semi-sólidos e fluidos são chamados de "reómetros e viscosímetros" (Santos, 2012).

Para a medição destes parâmetros, é criado um escoamento laminar em camadas, as quais lembram o deslocamento de um cartão individual num conjunto de cartões (carta de baralho). As condições permanecem similares quando a placa superior fica estática. O escoamento no espaço anelar entre dois cilindros coaxiais (um dos dois cilindros não se move, enquanto o outro pode girar). Esse escoamento pode ser entendido como o deslocamento de camadas concêntricas situadas umas dentro das outras. Um escoamento deste tipo é realizado, por exemplo, em rolamentos cilíndricos ou em reómetros rotacionais com cilindro coaxial como sistema de medição (Figura 2.14).

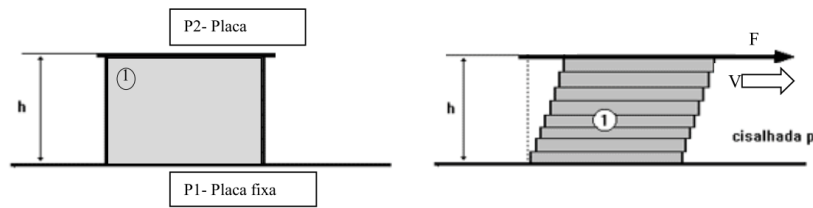


Figura 2.14 – Modelo conceitual de placas paralelas (Piotrowski & Cierniewski, 1982)

A correlação entre a tensão de corte e a taxa de deformação que define o comportamento de fluxo de um líquido é mostrada graficamente em um diagrama de (τ) na ordenada e $(\dot{\gamma})$ na abcissa. Este diagrama é chamado de "curva de escoamento", como demonstrado na Figura 2.15.

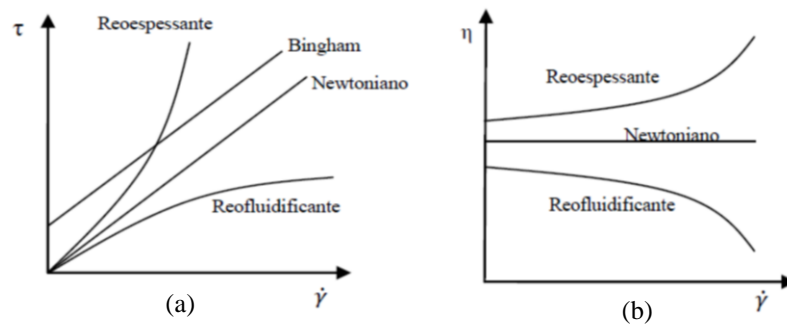


Figura 2.15 - Comportamento de fluidos ideais. (a) Curvas de fluxo de diferentes fluidos; (b) Curvas de viscosidade de diferentes fluidos (Barnes, *et al*, 1989)

DEFINIÇÕES

Nesta seção, serão definidas as propriedades físicas descritas anteriormente e, ainda, conceitos complementares, mais usuais em reologia, que servirão de base às temáticas abordadas ao longo deste capítulo.

(a) Tensão de corte

Uma força F é aplicada tangente a uma dada área A . A velocidade de escoamento pode ser mantida com uma força constante e controlada pela resistência interna do fluido, ou seja, pela sua viscosidade:

$$\tau = \frac{\text{Força } F}{\text{Área } A} \text{ [Pa]} \quad (2.9)$$

(b) Taxa de corte

A tensão de corte (τ) conduz o fluido para um perfil de escoamento especial. A velocidade máxima de escoamento (V_{\max}) encontra-se na camada superior. No escoamento laminar, uma camada infinitamente fina de fluido desliza sobre a outra, assim como ocorre com as cartas de um baralho. O gradiente de velocidade na amostra é chamado de taxa de deformação e é definido como uma diferencial (velocidade pela distância y).

$$\dot{\gamma} = \frac{\text{Velocidade } V}{\text{Distância } h} \text{ [s}^{-1}\text{]} \quad (2.10)$$

(c) *Viscosidade dinâmica*

É uma expressão que surge do desenvolvimento da equação da lei básica de Newton que mede a resistência dos corpos ao escoamento. Isso deve-se ao atrito interno entre partículas.

$$\eta = \frac{\text{Tensão de corte } \tau}{\text{Taxa de corte } \dot{\gamma}} \quad (2.11)$$

Pode-se verificar que todos os escoamentos desenvolvem alguma resistência devido à viscosidade. Pelas expressões anteriores, pode concluir-se que, para uma dada força, a velocidade de escoamento é maior, onde a viscosidade for menor.

Como é sabido, todos os fluidos apresentam características diferentes, quando sujeitos a diferentes ações, quer quando submetidos a solicitações exteriores, quer em função do tempo. O seguinte esquema mostra as diferentes classificações de um fluido segundo o seu comportamento reológico.

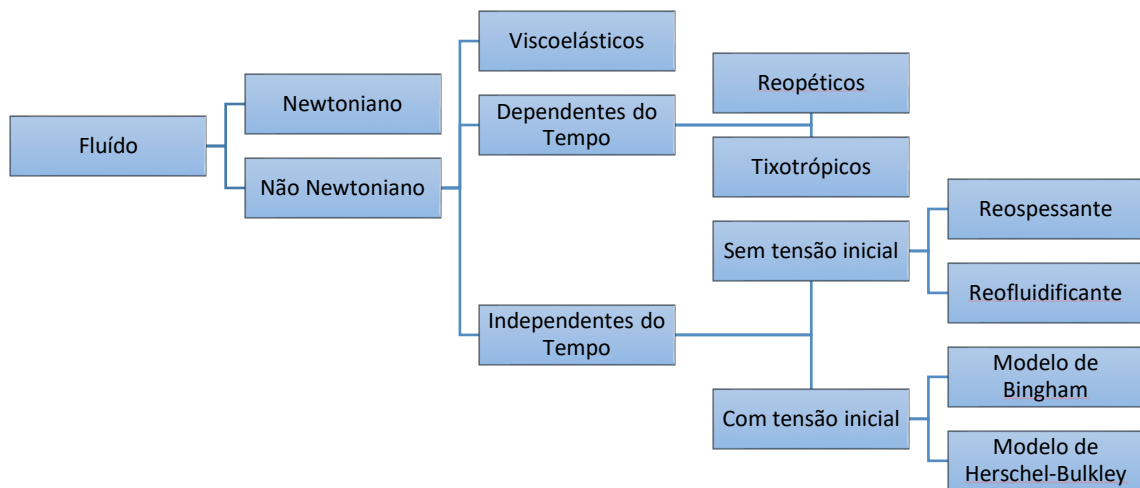


Figura 2.16 - Tipo de fluidos em função das suas propriedades (adaptado de (Ufsc, 2005))

- **Fluidos Newtonianos** – são fluidos onde a viscosidade é independente da taxa de corte, ou seja, existe proporcionalidade entre a taxa de corte e a tensão de corte o que leva a curva de escoamento a descrever uma trajetória em linha reta que passa na origem dos eixos ortogonais como demonstrado na Figura 2.15.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{constante} \quad (2.12)$$

Todos os restantes líquidos com diferentes comportamentos do “ideal” são considerados líquidos não-Newtonianos, que se podem dividir em dois grupos, os independentes e os dependentes do tempo.

- **Fluidos não-Newtonianos dependentes da solicitação**

Reofluidificantes – este tipo de fluidos exibe um decréscimo de viscosidade quando expostos a taxas de corte crescentes, pelo que, no âmbito da presente dissertação, os *grouts*, durante o processo de injeção, enquadrar-se-iam neste tipo de materiais devido à forma como as partículas se rearranjam durante a solicitação de uma força exterior.

$$\eta \neq \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{constante} \quad (2.13)$$

Segundo Barnes, (2000), a expressão matemática de Ostwald De Waele é a que descreve melhor o comportamento dos materiais reofluidificantes:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad (2.14)$$

- **Fluidos não-Newtonianos dependentes do tempo**

Tixotrópicos - esta classe de fluidos têm a sua viscosidade diminuída com o tempo de aplicação da tensão de corte, voltando a ficar mais viscosos quando esta é cessada. No caso dos *grouts*, embora a recuperação estrutural não seja total, o seu comportamento pode enquadrar-se num fluido tixotrópico, pois, quando cessada a força de deformação, ocorre uma recuperação da viscosidade inicial.

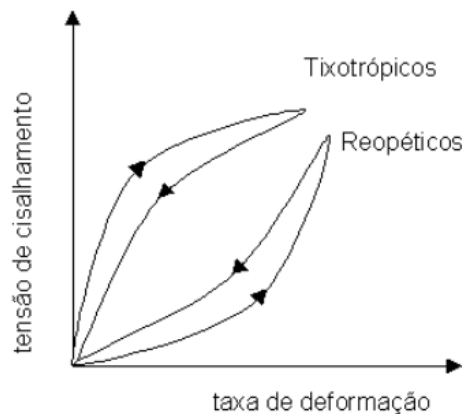


Figura 2.17 - Curva de fluxo de fluidos dependentes do tempo de tensão

Reopéticos - este tipo de fluido apresenta um comportamento inverso ao dos tixotrópicos. Desta forma, a viscosidade destes fluidos aumenta com o tempo de aplicação da tensão, retornando à viscosidade inicial quando esta força é cessada (Cardoso, 2015).

- **Fluido viscoplástico**

Estes fluidos são caracterizados pela necessidade de aplicação de uma tensão para que o escoamento ocorra, ou seja, aplicando uma força superior à de cedência inicial (τ_0), as forças intermoleculares entre as partículas em suspensão são partidas e o *grout* comporta-se como um fluido e escoar. Para valores inferiores, a τ_0 comporta-se como um sólido. A viscosidade do material só poderá ser medida se a tensão de corte aplicada ao fluido ultrapassar a tensão de cedência.

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

Os *grouts* de cal hidráulica podem ser vistos como um fluido viscoplástico, mostrando uma resposta plástica até que a tensão produz um comportamento viscoso para maiores níveis de tensão inferiores. O *grout* pode exibir a viscosidade Newtoniana (viscosidade aparente constante), redução do corte (ou seja, redução da viscosidade aparente com taxa de corte) ou comportamento viscoso ao aumento do corte (aumento da viscosidade aparente com a taxa de corte). Por outras palavras, conforme concluído por Roussel e por alguns autores, a tensão de corte corresponde à energia que deve ser aplicada ao sistema, a fim de quebrar uma rede de interação entre partículas. (Jorne *et al.*, 2016).

Como concluído por Cardoso, (2015), o comportamento reológico do *grout* depende diretamente da quantidade de água utilizada na amassadura, assim como um elevado rácio água/ligante promove um comportamento newtoniano às misturas. De outra forma, quando a quantidade de ligante sobe na mistura, os *grouts* comportam-se como fluidos reofluidificantes. Podemos concluir que o comportamento de um *grout* varia entre um reofluidificante e um fluido de Bingham.

Por outro lado, a viscosidade plástica Bingham representa a resistência ao escoamento, após o início deste. Levando em consideração o desempenho de inserção do *grout*, o nível de interações coloidais entre as partículas de suspensão deve ser baixo para obter uma baixa resistência ao escoamento e, portanto, o *grout* fluir facilmente (Jorne *et al.*, 2016). Na Figura 2.18, é possível verificar esse comportamento segundo os modelos de Bingham e Hershel-Bulkley em que existe uma primeira fase correspondente a um sólido com uma resistência superior à tensão de cedência. A segunda fase corresponde a um fluido, após as forças de corte serem superiores à tensão de cedência e originar um escoamento deste fluido.

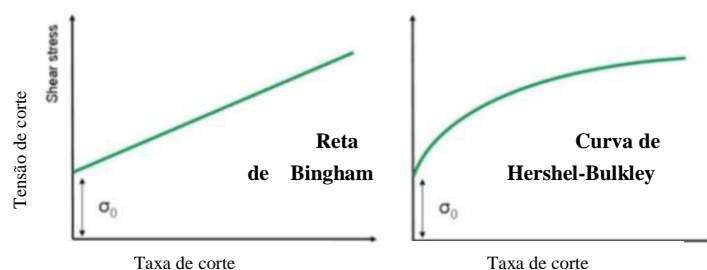


Figura 2.18 - Modelos de comportamento de um fluido viscoplástico (Cardoso, 2015)

Para a determinação dos parâmetros reológicos, existe uma grande variedade de procedimentos e equipamentos. O grau de precisão, a disponibilidade e o fim a que se destinam os resultados definem qual o método a utilizar para obter os parâmetros requeridos. Os indicadores de fluidez e a tensão de cedência podem ser obtidos indiretamente através de equipamento simples, ou por equipamentos mais desenvolvidos tecnologicamente, como reómetros rotacionais e viscosímetros. Estes aparelhos são capazes de fornecer dados mais específicos como a viscosidade em função da taxa de corte, da tensão normal e da tensão de corte.

Mais à frente, será descrito o processo de realização destes ensaios e os modelos utilizados para a caracterização da atividade experimental referente à dissertação.

2.4. Nanotecnologia

A nanotecnologia surge no desenvolvimento da criação de novos produtos de reduzidas dimensões com o objetivo de melhorar as características destes em relação aos produtos de dimensões na gama do micron. A nanotecnologia permite a introdução de materiais não detetáveis a olho nu dentro da estrutura de outros materiais, em que é possível melhorar as suas propriedades.

O uso adequado de nanomateriais ainda pode reduzir as dimensões e diminuir o peso da tecnologia gerando uma economia significativa no uso de recursos naturais, especialmente no que diz respeito ao consumo de cimento e, em alguns casos, de outros componentes, (aço, agregados e água), (Abreu *et al.*, 2017).

O sector da construção é uma das indústrias com mais expansão no mundo inteiro e, nos últimos anos, a nanotecnologia atraiu considerável interesse científico devido aos novos usos potenciais das partículas em escala nanométrica. A pesquisa avançada sobre nanomateriais e nanotecnologias destacou o uso potencial desses materiais em diferentes sectores como medicina, indústria automobilística, energia, telecomunicações, informática e também no campo da construção. Este sector desenvolve um patamar de sustentabilidade e um fator económico muito grande, contribuindo para um novo conhecimento e sofisticação, surgindo assim as nanotecnologias e os nanomateriais.

2.4.1. Nanopartículas

O uso da nanotecnologia pode melhorar significativamente a propriedade de vários tipos de materiais, como plásticos, metais ou fibras de carbono, por exemplo. O uso de nanomateriais permite o aumento do contato e a reatividade da superfície, promovendo a melhoria das propriedades dos materiais.

As nanotecnologias e os nanomateriais surgem como um elemento de estudo e desenvolvimento das características dos materiais na expectativa de poder reduzir a pegada energética e a poluição ambiental promovida pelo sector da construção, com o objetivo de aumentar a durabilidade e resistência dos materiais (Santosh & Madhavi, 2015). Devido à crescente substituição do clínquer por materiais complementares de cimento, o teor de clínquer no cimento está a diminuir gradualmente e, como resultado, as emissões de dióxido de carbono durante a produção de cimento (Abreu *et al.*, 2017).

A inclusão de nanopartículas promove também novas propriedades funcionais, como a propriedade fotocatalítica introduzida por nanopartículas de óxido de titânio, a piezoelétrica por nanotubos, também podem ser obtidas. Entre todas as nanopartículas, a nano-sílica tem sido investigada mais amplamente (Hou, *et al.*, 2015).

As nanopartículas surgem do desenvolvimento da nanotecnologia que é definida como a caracterização, produção e aplicação de estruturas, controlo de sistemas e dispositivos de forma e dimensão da nano escala. Perante o estudo de vários autores, os nanomateriais podem ser definidos como substâncias físicas com dimensões entre 1-150 nm ($1\text{ nm}=10^{-9}\text{ m}$). Devido à sua reduzida dimensão, as propriedades das nanopartículas podem ser muito diferentes dos materiais à escala micro (10^{-6} m) ou macro (10^{-3} m), sendo necessário recorrer a técnicas avançadas de imagem para o estudo do comportamento do material.

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

A compreensão e o desenvolvimento de estruturas nanométricas alteram o processo tradicional de produção e aplicação de materiais e elementos de construção. Como tal, foi necessário criar uma escala, Tabela 2.2, para perceber a dimensão das partículas comparativamente com outros elementos de escala (Ofori, 2007).

Tabela 2.2 - Escala vs. Volume visível (adaptado de: (Ofori, 2007))

Scales (m)	Relates Topics (not inclusive)
10^{-12}	Quantum Mechanics
10^{-9}	Molecular Dynamics Nanomechanics Molecular Biology Biophysics
10^{-6}	Elasticity Plasticity Dislocation
10^{-3}	Mechanics of Materials
10^0	Structural Analysis

Ao longo dos últimos anos, muitos tipos de nanopartículas, como nano-sílica (nanoSiO₂), nano-óxido de alumínio (nanoAl₂O₃), nano-óxido de ferro (nanoFe₂O₃), nano-carbonato de cálcio (nanoCaCO₃), nano-dióxido de titânio (nanoTiO₂) e nano areia, foram estudados para modificar o desempenho de materiais à base de cimento, dos quais a nano-sílica foi mais comumente usado e mostrou um potencial muito alto para alterar e sintonizar as propriedades do cimento e do betão.

As potenciais melhorias obtidas pelo uso de nanopartículas, nanotubos de carbono e nano fibras, para aumentar a força e a durabilidade dos compósitos de cimento, têm cada vez mais sido um alvo de pesquisa (Duran, *et al.*, 2014).

2.4.2. Nano-materiais para a Construção

A melhoria do desempenho dos materiais de cimento foi atribuída principalmente a três mecanismos possíveis: o primeiro é o efeito de retração em que a nano-sílica absorve ou reage com iões de cálcio libertados pelo cimento que dissolve para formar locais de nucleação CSH, que, por sua vez, originam o processo de hidratação, acelerando a hidratação do cimento. Em segundo lugar, o efeito de enchimento com nanopartículas de sílica pode preencher vazios entre partículas de cimento ou cal, bem como preencher os poros capilares no estado de endurecimento. Por último, a reação pozolânica com hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂) na matriz de produtos de hidratação produz CSH, o que reduz o tamanho e a quantidade de Ca(OH)₂, tornando a estrutura em massa mais densa. No entanto, também houve algumas conclusões controversas de que nano-sílica não apresentou melhorias significativas nas propriedades mecânicas da pasta de cimento, e quase todos os resultados da pesquisa foram atribuídos aos fenómenos de aglomeração (Gu *et al.*, 2016).

Atualmente, o uso de nano-materiais em componentes ligadas à engenharia civil é um tema muito recente e em desenvolvimento, sendo escassa a bibliografia existente em relação à cal hidráulica. Existem diversos fatores apontados por Olar, (2011) que levam à fraca aplicação dos nanomateriais no sector da construção, como a falta de conhecimento deste tipo de materiais em função do seu comportamento; a reduzida oferta de nano produtos para estudo, a falta de informação detalhada sobre a sua composição; os altos custos de produção, os riscos ambientais associados, entre outros. Para a utilização destes materiais, é

necessário proceder a uma pesquisa com o intuito de perceber quais os materiais com um potencial uso no sector e qual o seu desenvolvimento ao nível das características e comportamento final, sendo algumas delas direcionadas para o aço, vidro, betão e materiais de construção à prova de água (Santosh & Madhavi, 2015).

O uso de nano-materiais é viável em quatro grandes patamares de crescimento na construção, betão estrutural, monitoramento estrutural em tempo real, revestimentos, pinturas e isolamentos térmicos (Olar, 2011).

Em relação a revestimentos, apenas se conhecem alguns estudos ao nível das argamassas de cimento. Em relação às argamassas ou caldas à base de cal hidráulica natural ou somente de cal hidráulica, ainda são muito escassas.

Embora um material, seja caracterizado através de algumas características e já se apresente com um comportamento conhecido, as propriedades das nanopartículas podem ser muito diferentes dos materiais à escala micro (10^{-6}) ou macro (10^{-3}). O tamanho é um fator crítico, prejudicando e alterando a forma de atuar das macro e micropartículas, devido à alteração de algumas propriedades físicas como a força da gravidade atuante ser inferior às forças de interação electrostática entre as nanopartículas. Deste modo, aferiu-se que a influência da nanotecnologia pode levar à criação de novos processos e materiais (Ge & Gao, 2008). De seguida na Tabela 2.3, são apresentadas os diversos pontos de aplicação dos nanomateriais na construção.

Tabela 2.3 - Resumo de aplicação de nanomateriais na construção

Autores	Nano-materiais	Características	Benefício/vantagens	Onde é usado
(Mann, 2006); (Hou <i>et al.</i> 2015)	Nanotubos de carbono	Excelente força e propriedades elétricas únicas. Apresentam uma força muito superior à do aço.	Durabilidade mecânica, prevenção de fissuras no betão; boas características mecânicas, térmicas nos materiais cerâmicos; superfície menos permeável.	Tratamento de superfície
(Mann, 2006)	Nanopartículas de Dióxido de Titânio (TiO ₂)	Pigmento branco como revestimento reflexivo; material hidrófilo; capacidade fotolítica; preenchimento dos poros interiores das argamassas.	Quebra os poluentes orgânicos e membranas bacterianas através de reações fotolíticas; auto limpeza à superfície; mantém a cor branca no betão propriedades de esterilização; purificador do ar interior; aumento da resistência mecânica.	Betão; tintas; cimentos; plásticos e cerâmica
(Sadrmomtazi & Barzegar, 2010)	Nanopartículas de dióxido de sílica (SiO ₂)	Diminui o tempo de estabilização da argamassa comprado com a sílica de fumo (micro sílica); redução da segregação da água; melhora de coesão entre partículas; elevada superfície específica.	Aumento da resistência à compressão do betão com grande adição de cinzas volantes e partículas de cimento; diminuição da dosagem de ligante.	Argamassas e betão
(Olar, 2011)	Nanopartículas de óxido de zinco (ZnO)	Dupla propriedade piezoelétricas.	Melhora o tempo de produção do betão e resistência contra a água.	Plásticos; cerâmica; Vidro; cimento; Borracha; tintas; adesivos; selantes; pigmentos e retardadores de fogo.

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

Autores	Nano-materiais	Características	Benefício/vantagens	Onde é usado
(Www.nanosilver.com.my).	Nanopartículas de prata (Ag)	Inibição do crescimento e multiplicação de bactérias, vírus e fungos.	Não permite o desenvolvimento de infecções, odor e feridas.	Revestimento de superfícies de material
(Nazari <i>et al.</i> 2010)	Nanopartículas de óxido de alumínio (Al ₂ O ₃)	Quanto maior a área de superfície maior a taxa de reação pozolânicas.	Melhora as resistências de flexão do betão;	Em substituição do cimento na produção de betão
(Olar, 2011)	Nanopartículas de óxido de zircônio (ZrO ₂)	Boa estética (translúcido); praticamente inerte	Resistência física superior (dureza e flexibilidade); melhor resistência química e bom isolador.	-
(Olar, 2011)	Nanopartículas de óxido de Wolfram (Tungstênio) (WO ₃)	Permite definir a quantidade de calor e luz que passa	Alteração das propriedades de transmissão da luz.	Janelas eletrônicas ou inteligentes
(Costa, Veiga, & Faria, 2016)	Hidróxido de cálcio nanoestruturado (nanocal)	-	Consolidação de edifícios.	Dispersão estável em álcool
(Costa <i>et al.</i> 2016)	Óxido de grafeno nanoestruturado	Elevada superfície específica.	Diminuição da absorção de água; incrementa a dureza superficial do material.	Argamassas de cimento ou de cal hidráulica natural

Atualmente, algumas adições minerais são trituradas para atingir tamanhos de partículas de nano escala. A redução do tamanho das partículas pode melhorar as propriedades de materiais cimentícios, tais como o enchimento e os efeitos pozolânicos (Abreu *et al.*, 2017).

2.4.2.1. Sílica de fumo

Como referido no capítulo 2.2.2, a sílica de fumo pertence à categoria dos aditivos altamente pozolânicos, sendo considerada como uma das melhores adições mineral usada na produção de argamassas e betões. É constituída essencialmente por sílica em forma não cristalina, que, devido à sua elevada superfície específica, exibe uma excelente atividade pozolânica, atuando como preenchimento inerte e melhorando a estrutura física, promovendo uma boa hidratação dando origem a boas ligações entre o agregado e o ligante (Qing, Zenan, Deyu, & Rongshen, 2007).

A sílica de fumo é um subproduto da indústria de silício e ferro-silício, formado por condensação na fase de vapor de óxido de silício. Este produto apresenta-se sob a forma de esferas quase perfeitas com diâmetro cerca de 20-500 nm contendo entre 85% a 95% de sílica na sua composição, sílica no estado amorfo, bem como várias impurezas, como silício metálico e carbono. As esferas de sílica Figura 2.19(b) tendem a promover partículas de sílica, constituindo grandes aglomerados Figura 2.19(b), que apenas são dispersos com grande radiação de feixes de eletrões, capaz de destruir a força electroestática responsável por essa ligação. O fenómeno de aglomeração é exclusivo na sílica de fumo, em comparação com outros produtos testados da mesma maneira, não tendo apresentado qualquer tipo de atração entre as suas próprias partículas. Foi possível também observar que este comportamento verificado pela sílica de fumo não é denominado pelas suas propriedades, mas sim pela sua estrutura, devido à influência da presença de impurezas que pode revestir a superfície das esferas e conseqüentemente influenciar o comportamento de aglomeração e manuseio físico após fabricação. Por este motivo e devido aos aglomerados de partículas, têm conseqüências que influenciam diretamente no tempo decorrido das reações pozolânicas (Mitchell, *et al.*, 1998).

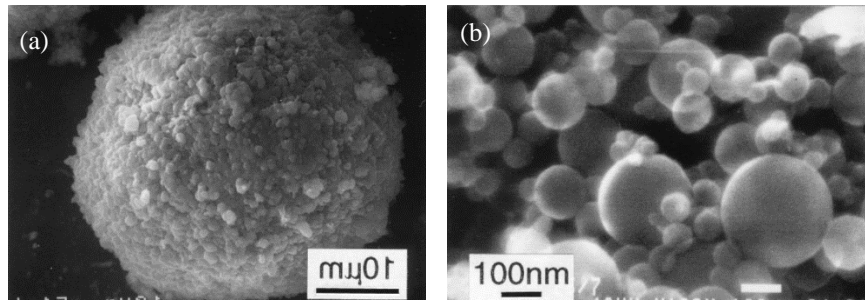


Figura 2.19 - Tamanho de partícula. (a) aglomerado sílica de fumo vs. (b) esferas de sílica de fumo. (Mitchell *et al.* 1998)

Como estudado por Qing *et al.* (2007), a atividade pozolânica por ação da sílica de fumo em idades iniciais é reduzida, em comparação com a reatividade exibida em idades mais avançadas (após o terceiro dia de hidratação), formando o seu principal hidrato CSH após 120 dias. No entanto, consoante o tempo de cura, assim se pode verificar a variação das resistências à compressão relativamente às misturas sem adição (Papadakis, 1999). Embora a sua atividade pozolânica seja elevada, foi concluído por outros autores que, apenas 75% da massa total de sílica de fumo introduzida na argamassa, foi consumida ao fim de 90 dias de hidratação.

A sílica coloidal é um composto caracteristicamente formado por partículas esféricas monodispersas que consistem em um núcleo de SiO_2 amorfo com uma superfície hidroxilada, que são pequenas o suficiente para permanecerem suspensas em meio fluido sem sedimentar. O fato de que a adição de nano-sílica na pasta resultou num ligeiro aumento da viscosidade revela que nem todos os aglomerados em nano-sílica podem atuar como enchimentos devido aos seus tamanhos de aglomerados relativamente maiores (cerca de vários microns) (Kong *et al.*, 2015).

2.4.2.2. Nano-sílica

Hoje em dia, a preocupação com o meio ambiente e a saúde ambiental é muito grande ao nível da produção das indústrias, pelo que, devido à sua recente aplicação, ainda não é conhecido qualquer tipo de perigo quanto à sua produção de nano-sílica, no entanto, é um produto que não é possível ser encontrado naturalmente sob a forma de nanopartículas, pelo que terá de ser obtido através de processos alternativos. Para solicitar esta transformação de matéria, é necessário recorrer a variados processos de transformação, que hoje em dia com o desenvolvimento destes nano-produtos, está associado um elevado consumo ao nível da energia e de produtos poluentes (Osterwalder, *et al.*, 2006). Por estes motivos e devido a existir um aumento significativo da procura deste nanoproduto, é essencial existir uma análise mais cuidadosa e dos requisitos de energia de forma a promover uma oferta ecológica e economicamente viável, evitando uma destruição ou poluição ambiental. Apesar de todos os problemas evidenciados anteriormente, a nano-sílica apresenta uma possível solução para a redução de ligante em elementos construtivos, como *grouts* e betões, fator pelo qual este tipo de produto é visto como um potencial estudo para contribuir para o desenvolvimento de estruturas e produtos inovadores sustentáveis.

Na bibliografia existente, a introdução de nano-sílica, como melhoria comportamental de elementos construtivos, tem sido desenvolvida apenas em argamassas com ligante à base de cimento, pelo que não é muito conhecida ao certo a sua interação e desenvolvimento com argamassas ou *grouts* à base de cal aérea

2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

ou hidráulica. Nos últimos anos, foi dada muita atenção às aplicações de nano-sílica em materiais à base de cimento para melhoria das propriedades.

Embora a incorporação dos nanomateriais seja uma matéria recente no sector da construção civil, anteriormente já alguns autores desenvolveram estudos baseados na introdução de partículas de sílica em formulações de produção de argamassas, betões e caldas. Houve necessidade de estudar o mesmo material em dimensões extremamente pequenas (escala nanométrica).

Já existem diversas aplicações da nano-sílica, na consolidação de argamassas de cal, proteção superficial contra *anti-bombing* (grafiti não artístico), auto-compactação do betão e aumento da performance do betão e argamassas. Como estudado e referenciado por Costa *et al.*, (2016), a nano-sílica promove uma elevada compatibilidade e durabilidade superficial, contribuindo para o ligeiro aumento da resistência mecânica. Devido à formação de uma membrana coloidal superficial, diminui significativamente a absorção de água por capilaridade, influenciando assim positivamente a secagem da superfície. Por outro lado, impõe um comportamento negativo quanto à permeabilidade ao vapor de água.

A adição de nano-sílica (NS) atraiu um interesse crescente por causa do efeito de enchimento, o que melhora a distribuição de tamanho de partícula, reduzindo a porosidade e a reação pozolânica entre NS e hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), produzindo hidratos de silicato de cálcio (CSH), (Fernández *et al.*, 2013).

Como mencionado no capítulo 2.2.2, a adição de outros compostos pode influenciar as propriedades no estado fresco das argamassas, e devido ao tamanho das partículas, ultrafinas, é natural que, para uma mesma dosagem micro-sílica, a superfície específica da nano-sílica seja muito superior, (Figura 2.20), provocando uma maior área de superfície livre e maior disponibilidade de reação química. Deste modo, é possível argumentar que a atividade pozolânica de nano-sílica em idades iniciais é superior à da sílica de fumo. A adição de partículas micro e nanométricas de materiais pozolânicos influencia a transformação de hidróxido de cálcio em silicato de cálcio hidratado de acordo com Abreu *et al.*, (2017). A incorporação de nano-sílica permitiu obter melhores resultados mecânicos, juntamente com outras adições. A incorporação do nano-sílica (NS) reduziu o período de endurecimento e aumentou a taxa de desenvolvimento de calor e a hidratação de cimento das pastas tornou-se significativamente maior. (Liu, *et al.*, 2016)

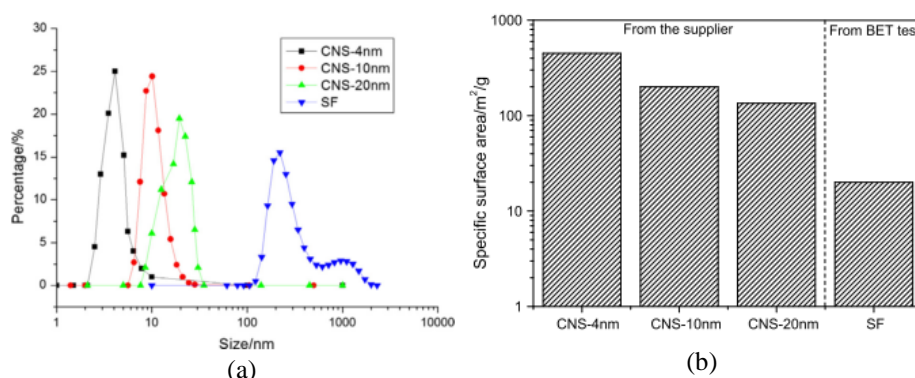


Figura 2.20 – Diferença do tamanho de partícula (a) e superfície específica (b) de NS vs. SF. (Hou *et al.* 2015)

Como observado por Qing *et al.* (2007), as características obtidas no estado endurecido com a adição de nano-sílica são superiores às obtidas com a introdução de sílica de fumo (micro-sílica) pelo que a sua atividade pozolânica é muito superior à da sílica de fumo.

A resistência aos agentes ambientais, como o gelo/degelo, compostos ambientais à base de sulfatos e variações de condições atmosféricas na incorporação de nano-sílica aumentou de forma notória a durabilidade das argamassas diante desses ciclos, devido à reduzida porosidade e absorção de água. Quanto maior a percentagem de nano-sílica, maior a resistência das argamassas, atrasando o ataque promovido por estes agentes (Duran *et al.*, 2014).

A imagem de morfologia dos produtos de hidratação pozolânica de nano-sílica é mostrada na Figura 2.21, comparada com a de sílica de fumo. Isso mostra que os hidratos de nano-sílica são mais compactos, enquanto a microestrutura dos hidratos de sílica de fumo é mais solta e porosa. A estrutura compacta dos hidratos de nano-sílica contribui para uma microestrutura densificada e durabilidade melhorada de materiais à base de cimento (Hou *et al.*, 2015).

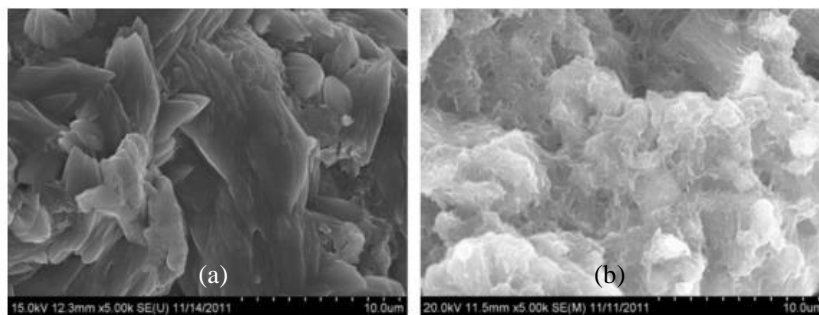


Figura 2.21 - Morfologia nano-sílica (a) vs. sílica de fumo; (b) (Mitchell *et al.* 1998)

De seguida, na Tabela 2.4, é apresentada uma síntese da diferença entre a adição de sílica de fumo e de nano-sílica nas propriedades frescas e endurecidas das misturas, de acordo com os autores referidos ao longo deste capítulo, atribuindo a nomenclatura a um aumento significativo (↑↑) e ligeiro aumento (↑) das propriedades.

Tabela 2.4 - Evolução das propriedades do grouts com SF e NS

Propriedades	Sílica de Fumo (SF)	Nano-sílica (NS)
Consistência	↓	↑
Tempo de preparação	↓	↓
Compressão (> 28 dias)	↑↑	↑
Reatividade Pozolânica	↑↑	↑
Ligações internas	↑↑	↑

Alguns autores avaliaram a capacidade de trabalhabilidade de pastas de cimento e verificou-se que percentagem acima de 1,5 % de nano-sílica em relação ao teor de cimento afetava diretamente a consistência do grout, devido às altas forças coesivas entre as partículas, (Abreu *et al.*, 2017).

De acordo com Abreu *et al.*, (2017), pode concluir-se que a nano-sílica pode regular a microestrutura e as propriedades dos materiais de cimento na escala menor, fazendo pleno uso do efeito sinérgico do efeito de preenchimento. Em geral, um efeito sinérgico é definido como uma melhoria híbrida que não pode ser alcançada por cada fase que trabalha sozinha, (Liu, *et al.*, 2011).

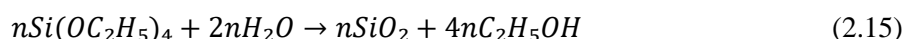
2. Consolidação de alvenarias antigas e a nanotecnologia

A nano-sílica reage rapidamente com o hidróxido de cálcio libertado durante hidratação de cimento, gerando compostos minerais semelhantes ao gel CSH, produzido por cimento. No que diz respeito ao uso de nano-sílica e sílica de fumo, os resultados do teste de penetração de cloreto no betão mostraram que a nano-sílica é mais eficiente do que o fumo de sílica nas mesmas condições. No entanto, quando combinados, um melhor desempenho foi alcançado.

A adição de nano-sílica nem sempre pode ser benéfica para as reações de hidratação, pois a sua presença pode comprometer a hidratação do aglutinante, não ocorrendo (ou ocorrendo tardiamente) uma total reação pozolânica, promovendo assim uma menor taxa de libertação de calor durante a reação. Por este motivo, as resistências mecânicas podem ser afetadas (Liu *et al.*, 2016).

Vários autores constataram que a porosidade dos provetes com nano-sílica é bastante modificada, bem como a sua microestrutura interna, em comparação com amostras de referência sem a incorporação desta. Desta forma, as evidências da zona de transição entre a interface do agregado e a pasta de cimento quase não existem, influenciando diretamente as suas resistências, (Abreu *et al.*, 2017; M. Liu *et al.*, 2016).

A nano-sílica é frequentemente produzida pelo método sol-gel, processo de hidrólise e condensação do trimetil-oxisilano ou tetraetoxisilano $Si(OC_2H_5)_4$ em solução de etanol (Eq.2.15). O seu tamanho de partícula é frequentemente inferior a 100 nm e pode ser usado para resumir o processo de síntese de nano-sílica, isto é, a hidrólise do precursor de TEOS em $Si_3O_4(OH)_{12}$ e finalmente SiO_2 em ambiente ácido ou alcalino (Hou *et al.*, 2015), tornando-se num processo pouco ecológica, principalmente a nível energético.



Como é caracterizado por Hou *et al.* (2015), as partículas de nano-sílica, consoante a solução aquosa onde são inseridas e em função dos agentes adicionados à solução, pode resultar numa maior ou menor coagulação destas. Para além disso, a morfologia das partículas (Figura 2.22) é uma propriedade relevante, pois pode definir a qualidade da homogeneização na solução e a dispersão no meio em que se encontra, como é demonstrada na Figura 2.22, revelando partículas individuais numa morfologia redonda, com pequenos aglomerados.

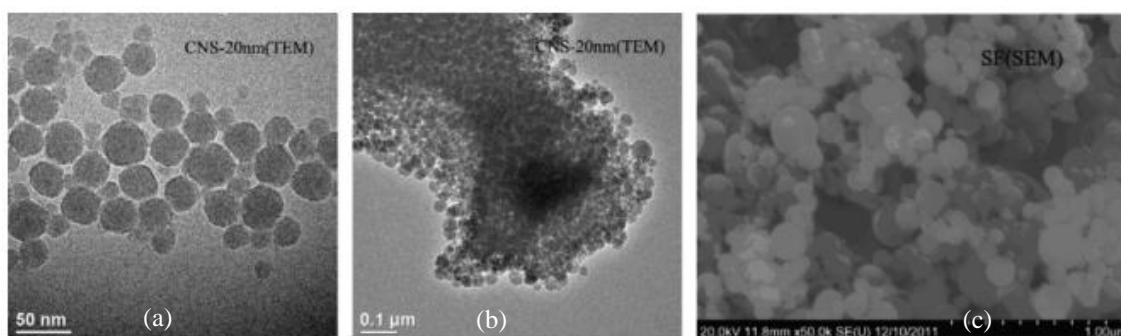


Figura 2.22 - Morfologia NS vs. SF. (a) NS 50nm; (b) NS 0.1µm; (c) SF 1.0µm (Hou *et al.* 2015)

Nos produtos à base de cimento, a microestrutura e a cristalinidade decorrida da hidratação têm influência nas resistências mecânicas, devido ao tamanho da partícula. Uma diferente dosagem pode distinguir uma relação cristal com o não-cristal, desenvolvendo um melhor ou pior comportamento, conforme a dosagem incrementada (Hou *et al.*, 2015).

Em diversos estudos foi comprovado o aumento do desempenho na introdução de nano-sílica nas argamassas, a dimensão das partículas de sílica pode definir o seu desempenho quanto à função a que se destina, tendo afetado vários parâmetros de ensaio, permeabilidade e processo de cura (Haruehansapong, *et al.*, 2017).

Definição e características da molécula

Existem dois tipos principais de nano-sílica que foram relatados na literatura, referido por Gu *et al.*, (2016).

- A nano-sílica sob a forma de pó, incluindo nano-sílica pirogênico precipitado, são aglomerados com tamanho de grão final variando de submicron a dezenas de microns.
- A nano-sílica coloidal com um tamanho de partícula esférico de 10 nm-100 nm são partículas mono dispersas na solução aquosa, ela formará polímeros quando reage com o íon cálcio a partir de soluções de poros de cimento, a quantidade de aglomerados depende da atividade do nano-sílica coloidal.

A dispersão é o problema-chave para a sua aplicação em materiais de cimento. As suas superfícies são terminadas com três tipos de hidroxilo silanol (silanol isolado, silanol vicinal, silanol germinal) que podem servir, convenientemente, como pontes para modificações químicas ou físicas, daí surgirem todos estes desenvolvimentos quanto às variadas aplicações da nano-sílica.

Na Tabela 2.5 é apresentada uma das grandes diferenças entre a nano-sílica e a sílica de fumo (micro-sílica), a composição mineralógica, como demonstrado em Qing *et al.*, (2007).

Tabela 2.5 - Propriedades mineralógicas NS vs. Sílica de fumo (Qing *et al.* 2007)

	Composições químicas (wt%)						Propriedades físicas			
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Diâmetro médio (nm)	Superfície específica (m ² /g)	Massa volúmica (g/cm ³)	Baridade (g/cm ³)
SF	92.1	2.04	1.08	0.45	0.58	0.44	180	21.5	2.22	0.21
NS	99.9	-	-	-	-	-	15	160	2.12	0.15

2.4.3. Processos de incorporação de nanopartículas

Embora a nano-sílica seja considerada uma adição na formulação de caldas de injeção, argamassas ou em betões, devido à sua dimensão e restantes propriedades têm a sua forma particular de ser introduzidas para assegurar uma boa homogeneidade na solução. Assim, são considerados dois métodos semelhantes de introdução das nano-sílica:

1º - Introdução de nano-sílica numa mistura composta por água e um agente superplastificante (durante 1-5 min) e em seguida adicionando esta mistura aos restantes componentes sólidos.

2º - Adicionar a nano-sílica no cimento juntamente com acetona, deixando secar no forno esta composição de forma a evaporar o solvente. Após esta etapa, adiciona-se aos restantes elementos.

Consoante o método de incorporação da nano-sílica nos elementos de estudo, assim são as características finas do produto. Um dos métodos mais utilizados em estudo é a utilização de dois tipos de dispersante, água e acetona, verificando que as resistências mecânicas à tração e compressão podem ser influenciados pelo meio onde são dissolvidos (Horszczaruk, *et al.*, 2014).

Um dos principais problemas da introdução deste tipo de material com dimensões extremamente reduzidas (entre 330 a 340 nm) é o aumento de superfície específica, pois, como mencionado no capítulo 2.4.2.2, pode provocar a diminuição da fluidez, onde o superplastificante tem como função ajudar a dispersar a nano-sílica uniformemente, para que não exista formação de aglomerados. Uma boa dispersão de materiais na nano escala é um fator essencial para a melhoria das propriedades das argamassas e betão (Abreu *et al.*, 2017).

3. Métodos e procedimentos experimentais

Neste capítulo pretende-se explicar, de forma clara, a metodologia experimental seguida ao longo de toda a campanha. Será feita uma descrição de todos os procedimentos experimentais, uma caracterização detalhada de todos os materiais e equipamentos utilizados, assim como o cuidado e o rigor tidos na sua utilização.

A campanha experimental decorreu nos Laboratórios de Construção do Departamento de Engenharia Civil (DEC) da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (FCT-UNL). À exceção do ensaio de estudo reológico, que conta com o auxílio de um programa de *software* dedicado, este foi realizado no Departamento de Ciências dos Materiais (DCM) e no CENIMAT/i3N da FCT, com vista à caracterização dos principais parâmetros reológicos.

Os testes laboratoriais são de extrema importância para o conhecimento da constituição do material utilizado na execução dos elementos arquitetónicos, pois os elementos exteriores, como as paredes, são diariamente expostos aos agentes ambientais agressivos entre outros, sendo o seu estado de degradação superior a outros elementos, desenvolvendo-se de uma maneira heterogénea. Deste modo, os testes laboratoriais, em caso de substituição de material ou mesmo de aplicação de alguns tratamentos, permitem identificar qual a melhor hipótese a realizar. Existe uma vasta gama de testes que nos permite obter uma caracterização detalhada do material, como testes mecânicos, físicos e químicos.

Na presente dissertação, realizaram-se testes laboratoriais mecânicos, que permitiram avaliar a resistência de carga das misturas, testes físicos, que determinaram a capacidade dos materiais e um teste de durabilidade relativo ao desempenho em contacto com agentes agressivos.

Os procedimentos experimentais estão divididos em dois grupos, o primeiro visa caracterizar as amostras de *grout* no estado fresco e o segundo grupo no estado endurecido. O primeiro inclui ensaio de retenção de água e medições reométricas. O segundo grupo incorpora o ensaio de massa volúmica; o ensaio de resistência mecânica (flexão e compressão); o ensaio de porosidade aberta e porometria; o ensaio de absorção de água por capilaridade, o ensaio de secagem; o ensaio de resistência ao ataque por cloretos e, por último, o ensaio termogravimétrico.

Com o objetivo de avaliar o comportamento mecânico e reológico da adição de nano-sílica em *grouts* de injeção, à base de cal hidráulica natural (NHL), realizaram-se sete formulações. Uma de referência sem qualquer tipo de adição de nano-sílica e cinco formulações variando apenas a percentagem do teor de nano-sílica. Nas restantes duas formulações, foi alterada a dosagem de superplastificante em comparação a duas das formulações anteriormente referenciadas.

3.1. Planificação da campanha experimental

A campanha experimental decorreu entre fevereiro e maio de 2017. Iniciou-se com os ensaios reológico e de retenção de água correspondentes ao estado fresco, seguido dos ensaios mecânicos e de durabilidade, característicos do estado endurecido dos *grouts*. Os ensaios mecânicos foram realizados aos 28 dias de cura (resistência à compressão e resistência à flexão por tração). Após os ensaios mecânicos, foram realizados os

3. Métodos e procedimentos experimentais

ensaios de durabilidade (ensaio de porosidade aberta e porometria, ensaio de absorção de água por capilaridade, ensaio de secagem e ensaio de resistência ao ataque por cloretos). Por último, foi realizado o ensaio termogravimétrico a partir da desfragmentação de um provete, respectivo de cada mistura, proveniente de uma metade resultante do ensaio de flexão. Na Figura 3.1 apresenta-se a planificação da campanha experimental em forma de esquema sequencial.

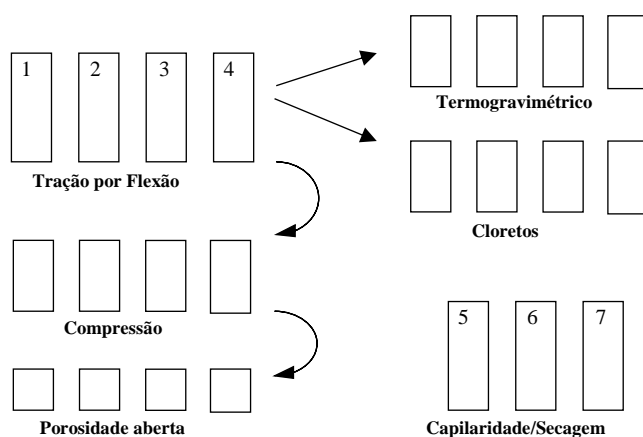


Figura 3.1 - Esquema sequencial de ensaios

3.2. Materiais

3.2.1. Cal Hidráulica natural

Para a elaboração dos *grouts* analisados no âmbito da presente dissertação, utilizou-se como ligante a cal hidráulica natural (NHL 5), produzida pela Secil Martingança (Figura 3.2), e que cumpre os requisitos da Norma Europeia EN 459-1 2011. Na Tabela 3.1 são apresentadas as características exigidas pela norma, de acordo com as informações dadas pelo fornecedor.

Tabela 3.1 - Características da cal hidráulica natural NHL 5 de acordo com o fornecedor

Requisitos		Valores	
Químicos	Cal livre	$\geq 3\%$	
	Sulfatos	$\leq 3\%$	
Resistências Mecânicas	Compressão 7 dias	≥ 2 MPa	
	Compressão 28 dias	≥ 5 MPa e ≤ 15 MPa	
Físicos	Finura (%)	900	≤ 15 μ m
		200	≤ 5 μ m
	Água livre	$\leq 2\%$	
	Expansibilidade	≤ 2 mm	
	Penetração	≤ 30 mm	
	Teor em ar	$\leq 4\%$	
	Tempo de presa	Início	> 1 h
		Fim	< 15 h
Superfície Específica de Blaine		9400 cm ² /g	



Figura 3.2 – Cal hidráulica NHL5 usada na elaboração dos *grouts*, Secil

3.2.2. Superplastificante

O superplastificante (SP), utilizado como adjuvante da mistura, pertence à família dos policarboxilato (PCE), comercialmente conhecido como ChysoFluid AG (Figura 3.3), que cumpre os requisitos da Norma Europeia EN 934-2 2009. Num capítulo anterior, foi abordado o tema dos superplastificantes e a sua influência no comportamento das misturas. Na Tabela 3.2, são apresentadas as suas características.

Tabela 3.2 - Características do superplastificante.

Características	Valores
Aspeto (cor)	castanho-escuro
Densidade (20 °C)	1,20 g/cm ³
Ponto de Congelação	-5 °C
Conteúdo de iões	Isento ($\leq 0,1\%$)
Alcalinos	$\leq 0,5\%$
pH	7



Figura 3.3 - Superplastificante usado na elaboração dos *grouts*, Chysofluid AG.

3.2.3. Nanopartículas de Sílica

Como já referido anteriormente, o tema essencial na elaboração desta dissertação foi a introdução adicional de nano-sílica (SiO_2) nos *grouts*, produzido por US Research Nanomaterials, Inc. (Figura 3.4). Num capítulo anterior, ponto 2.4.2.2, foi abordado o tema das adições e a sua influência no comportamento das misturas. Na

3. Métodos e procedimentos experimentais

Tabela 3.3, são apresentadas as suas características.

Tabela 3.3 - Características das nano-sílica.

Características	Valores
Aspeto (cor)	Branco
Dimensão	20-30 nm
Volume	130-600 m ² /g
Densidade aparente	<0,10 g/cm ³
Verdadeira densidade	2,4 g/cm ³

É de referir que esta nano-sílica contém um revestimento exterior hidrófilo (KH550) à base de polímeros, de forma a contribuir para a total dispersão no meio aquoso e não originar aglomerados de partículas que influenciem na textura e fluidez dos *grouts*. Na seguinte Tabela 3.4, são descritos os elementos constituintes deste material.

Tabela 3.4 - Elementos constituintes da nano-sílica.

Elementos constituintes	Valores
SiO ₂	96,3 wt%
KH550	3-4wt%
Ti	<120ppm
Ca	<20ppm
Na	<50ppm
Fe	<200ppm

KH550 é um agente de ligação à base de polímeros orgânicos, com enchimento inorgânico, caracterizado como um líquido transparente incolor. Este revestimento permite fortalecer a sua ligação e aumentar as propriedades mecânicas, elétricas, de resistência à água e anti-envelhecimento ao óxido de sílica.



Figura 3.4 - Nano-sílica usada na elaboração dos *grouts*.

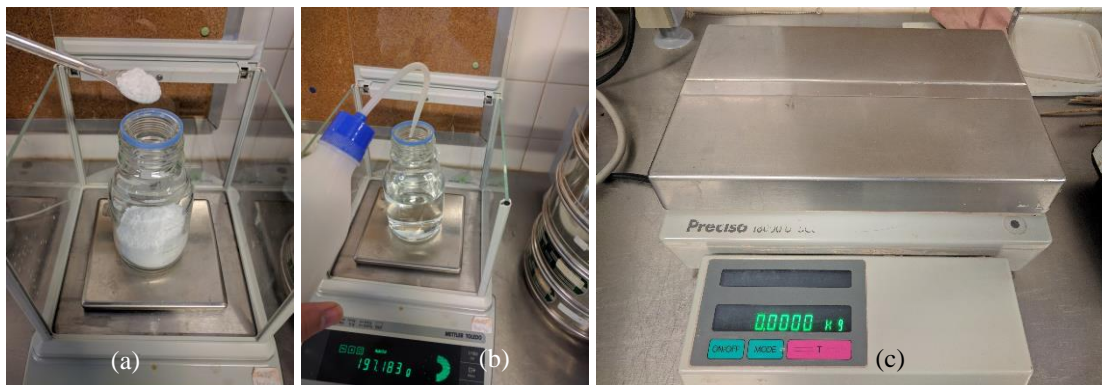
3.3. Procedimento de amassadura

No âmbito da campanha experimental, foram formuladas diferentes composições de *grout*, principalmente sujeitas a alterações na dosagem de nano-sílica, no entanto, também se produziram duas misturas com variação da dosagem de superplastificante.

Inicialmente foi pesada, com o auxílio da “balança 1”(Figura 3.5 c), a quantidade de cal hidráulica necessária à realização da mistura pretendida. Num processo à parte, a pesagem da água é executada de duas maneiras distintas, recorrendo a um recipiente e a uma proveta (Figura 3.5 b e d). É pesada inicialmente a massa de água correspondente a 70% da massa total e na proveta os restantes 30%. No recipiente correspondente à maior parcela de massa de água é introduzida a nano-sílica, como demonstrado no ponto seguinte deste capítulo. Após obter a solução aquosa com a introdução da nano-sílica, junta-se ao ligante previamente pesado. Na “balança 2”, Figura 3.5, (sendo esta a que oferece melhor precisão), é colocada a proveta correspondente aos 30% de massa de água tarada, de forma a pesar a quantidade de superplastificante descrita. Depois de humedecer previamente a haste e o balde da misturadora (Figura 3.5 f), é introduzida a quantidade de água respetiva a 70% de água, juntamente com a totalidade da massa de cal hidráulica. Esta calda inicial é misturada durante 2 minutos (Figura 3.5 e), período durante o qual se dissolve à parte o superplastificante nos 30% de água que sobram. Terminada esta ação, desliga-se a misturadora e, com o auxílio de uma espátula flexível, é verificado se existe formação de grumos ou qualquer aglomerado de partículas depositadas no fundo, de forma a tornar a mistura o mais homogénea possível. Esta etapa tem a duração variável, entre 1 a 2 minutos, conforme espessura homogénea apresentada pelo *grout*. Liga-se novamente a misturadora e adiciona-se a mistura de água, juntamente com o superplastificante durante os 30 segundos seguintes. Por último, o processo decorre durante mais 2 minutos, após esse tempo, a mistura está pronta para a realização dos ensaios.

É de referir que, devido ao bom aspeto e fluidez apresentado pela mistura, não foi necessário recorrer à peneiração através do peneiro nº 16 da série ASTM.

O procedimento de amassadura descrito foi adotado para todas as misturas, quer fossem destinadas a ensaios no estado fresco, quer no estado endurecido, sendo que a mesma mistura foi utilizada para realizar os ensaios frescos e endurecidos de forma a não promover qualquer alteração entre a mesma mistura. O objetivo é garantir uma preparação idêntica pelo mesmo operador em todas as misturas, de forma a eliminar qualquer tipo de erro que pudesse resultar deste processo, pois diferentes métodos têm interferência no resultado final.



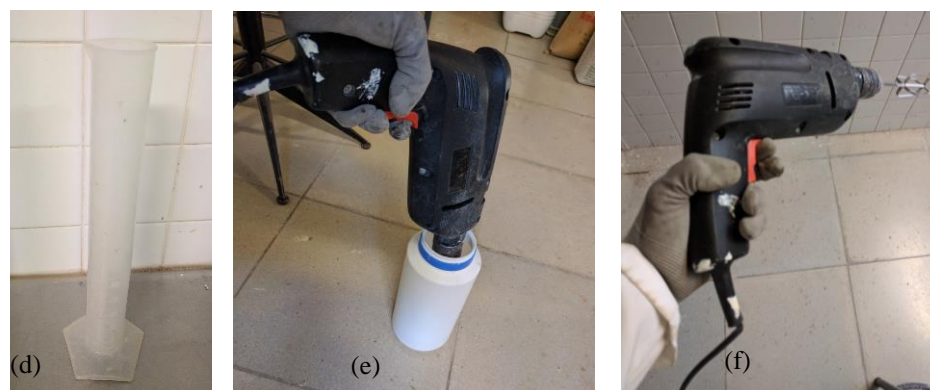


Figura 3.5 – Equipamento e material usado na conceção das misturas, (a) Pesagem da nano-sílica na balança 2; (b) Pesagem dos 70% água; (c) Balança 1; (d) Proveta usada para o SP e 30% água; (e) Mistura do grout; (f) Misturadora utilizada

A água de amassadura, utilizada para o efeito, foi retirada da rede pública do concelho de Almada, apresentando um pH entre os 7 e os 7,5.

3.3.1. Introdução da nano-sílica

De acordo com o capítulo 2.2.2, existem vários estudos em relação ao modo e técnicas de dispersão de nano-sílica em fluidos devido à sua grande atração molecular e aglomeração de partículas, o que promove uma solução não totalmente heterogénea. Por este motivo, a mistura decorreu no laboratório do Departamento de Materiais da FCT-UNL onde se recorreu a um sonicador (aparelho de mistura ultra sónica) com recurso a uma agulha de vibração. Após adicionar a nano-sílica no recipiente juntamente com os 70% de água, a dispersão da solução aquosa decorreu em dois tempos de 5 minutos, intervalados de 1 minuto de descanso, devido ao elevado aquecimento do recipiente provocado pela vibração da agulha. Após finalizar todo este processo, a solução foi novamente transportada para o DEC com a menor agitação possível de forma a não ocorrer qualquer deposição de partículas.

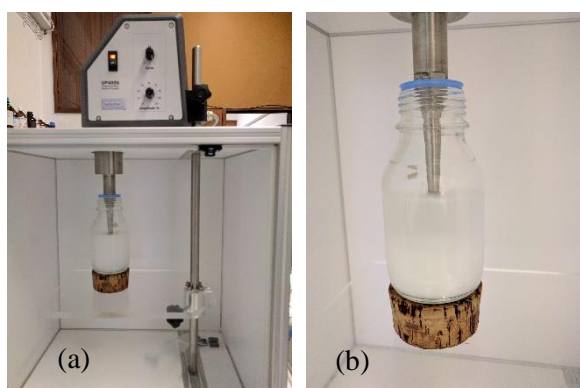


Figura 3.6 - Dispersão da nano-sílica - (a) sonicador; (b) Agulha vibratória ultra-sónica.

3.3.2. Constituição dos grouts

Como já referido anteriormente, os grouts são compostos por ligante, água da rede de abastecimento, superplastificante e nano-sílica. Numa primeira fase a dosagem de ligante, de água e de superplastificante foi mantida constante para todas as misturas. A quantidade de água é definida por um rácio a/l e o SP numa percentagem pré-definida também ela sobre o peso de ligante. Em todas as misturas, o único elemento variável é a adição da dosagem de nano-sílica que é definida através da variação crescente da percentagem,

sem qualquer tipo de substituição de outro elemento. Na segunda fase, em duas amostras, foram mantidas as dosagens de nano-sílica e alteradas as dosagens de superplastificante, uma sem qualquer adição e outra com o dobro da adição em peso de ligante. Na tabela seguinte, apresentam-se as várias misturas, elaboradas de acordo com os diversos parâmetros de composição dos *grouts*.

Tabela 3.5 - Formulação dos *grouts* contemplando as respectivas dosagens de nano-sílica, e respetivo a/l e SP

Mistura	NS (wt%)	$\frac{a}{l}$	Superplastificante (wt%)
Gref	-	0,5	0,8
G0,5NS	0,5		
G1,0NS	1		
G1,5NS	1,5		
G3,0NS	3		
G0,5NS0SP	0,5		-
G1,5NS1,6SP	1,5		1,6

Os rácios de a/l e a dosagem de SP foram definidos em 0,5 e 0,8, respetivamente como concluído por Baltazar *et al.*, (2014), correspondendo simultaneamente aos valores obtidos no melhor desempenho a nível do *grout* no estado fresco e das resistências mecânicas. Esta dosagem permite obter um equilíbrio judicioso entre estes dois parâmetros que definem as propriedades do *grout*, como descrito anteriormente.

A dosagem de nano-sílica foi estabelecida de acordo com os limites inferiores (10%) em que é garantido um melhor comportamento da argamassa no estado fresco, otimizando as características no estado endurecido (Baltazar *et al.*, 2013).

3.3.3. Provetes prismáticos

Concluída a caracterização dos *grouts* no estado fresco, procedeu-se à produção dos moldes, para produção de amostras no estado endurecido. Estes moldes foram construídos à base de contraplacado de madeira e elaborados com o maior rigor possível entre eles, de forma a não criar qualquer erro em ensaios futuros. De salientar que a mistura produzida para a caracterização dos ensaios no estado fresco e a mesma que é colocada nos provetes para avaliação dos ensaios mecânicos.

Para a execução dos provetes, foram utilizados moldes de madeira prismáticos, de dimensões $20 \times 20 \times 80$ [mm³], Figura 3.7, previamente montados e pincelados com óleo descofrante em todas as faces, com o objetivo de facilitar a *posteriori* a desmoldagem dos provetes. À medida que as misturas eram terminadas eram colocadas imediatamente nos moldes, de forma a evitar qualquer erro que decorresse do tempo de espera e, conseqüentemente, influenciasse os resultados finais.

Após a realização dos *grouts*, estes foram introduzidos nos moldes de cofragem, assegurando sempre a viabilidade do molde contra qualquer fuga ou desperdício de *grout*. O enchimento dos moldes ocorreu imediatamente após a execução do *grout* de forma a não promover quaisquer alterações no estado fresco e na composição química e física do *grout*.

3. Métodos e procedimentos experimentais



Figura 3.7 - Moldes de cofragem

Após o processo de mistura e obtenção da calda, descrito no capítulo 3.3.2, com auxílio de uma espátula verteu-se a mistura para dentro do molde de forma a preencher todo o espaço deste. Durante este processo, executaram-se ligeiros movimentos com uma vareta, garantindo uma compactação com o intuito de preencher o espaço total do molde em todas as direções. No fim desta ação, rasou-se o molde com uma espátula de modo a nivelar a superfície dos provetes (Figura 3.8). Ao fim de 7 dias da realização dos provetes, desmoldaram-se os provetes e colocaram-se sob as condições de cura descritas no ponto seguinte.

É de salientar que os provetes de ensaio foram definidos com menores dimensões em relação aos de dimensões standard ($40 \times 40 \times 160 \text{ mm}^3$), por motivos de quantidade de nano-sílica disponibilizada devido ao seu elevado custo monetário.



Figura 3.8 - Preenchimento dos moldes

- **Condições de cura**

Após desmoldados, os provetes foram deslocados para uma sala condicionada do DEC (Departamento de Engenharia Civil) da FCT-UNL, onde foram submetidos a condições de temperatura e humidade relativa controladas durante o período de cura. A temperatura de cura foi predefinida a $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e a humidade relativa (HR) de $65 \pm 5\%$ (Figura 3.9).

Procedeu-se então à criação de uma nomenclatura com o objetivo de identificar os diferentes *grouts* a ensaiar aos 28 dias. As nomenclaturas numéricas seguem uma ordem crescente relativa ao aumento de dosagem de nano-sílica, iniciando-se num provete de referência (Gref), sem adição de nano-sílica, seguindo para as diferentes dosagens de nano-sílica, primeiro G0.5NS, correspondente à adição mínima de nano-sílica e terminando G3.0NS (adição máxima de nano-sílica). Adicionalmente, a essa nomenclatura juntaram-se as designações de G0.5NS0SP (Sem adição SP) e G1.5NS1.6SP (elevada % SP), que permitiram identificar as misturas que sofreram alterações na dosagem de superplastificante, como detalhado no capítulo 3.4. No total, produziram-se cinquenta provetes prismáticos.

É de referir que a quantidade de mistura total produzida permitiu conceber três provetes para realização do ensaio de capilaridade e secagem e quatro provetes para os restantes ensaios de durabilidade e resistência, como esquematizado na Figura 3.1. Devido às suas pequenas dimensões e fragilidade, alguns não chegaram a ser ensaiados, variando, assim, um diferente número de provetes ensaiados nas diferentes misturas e ensaios.



Figura 3.9 - Condições de cura dos provetes

3.4. Ensaios realizados no estado fresco

Como referido no capítulo 2.2.1, uma das grandes dificuldades no desenvolvimento da composição do *grout* é definir uma fluidez que se mantenha constante durante o período de injeção e que, após esse tempo, essa fluidez decresça rapidamente.

Os ensaios realizados no estado fresco permitem avaliar os fatores ao nível da perda de água do *grout*, quando sujeita a diferentes forças de sucção, assim como a capacidade de reter a água utilizada na sua constituição, e as propriedades e características relacionadas com a sua viscosidade e tensão de corte quando sujeitas a diferentes forças de corte. Para a caracterização das propriedades no estado fresco, foram realizadas as medições reológicas e o ensaio de retenção de água.

3.4.1. Medições reológicas

O ensaio, realizado no CENIMAT/i3N, visa a aferição dos parâmetros reológicos das misturas, usando para o efeito, o reómetro da gama Bohlin Gemini HRnano, marca Malvern Instruments, equipado com uma geometria de placa com 40 mm de diâmetro. O reómetro está ligado a um computador que possui o *software* reológico Bohlin Rotational, onde são registados os dados dos ensaios. Nesta campanha experimental, as medições seguiram-se recorrendo à colagem de uma lixa para dotar a mesma geometria com uma face bastante mais rugosa, de forma a ultrapassar os efeitos do fenómeno de escorregamento. As misturas foram elaboradas no DEC da FCT-UNL, segundo o método de amassadura já descrito, tendo início o ensaio no laboratório de reologia do DCM, com 5 minutos de desfasamento. Um ensaio completo engloba apenas uma das misturas e produz uma medição reológica para o *gap* pré-definido de 2mm, tendo uma duração de 10 minutos. A terminologia *gap* provém do inglês e será utilizada para designar o afastamento entre pratos.



Figura 3.10 – Reómetro rotacional Bohlin Gemini HRnano, Malvern Instruments, (Gomes, 2016).

Como referido no capítulo 2.3, existem vários modelos matemáticos de interpretação do escoamento, que visam caracterizar o comportamento das suspensões durante este processo. As equações procuram descrever o escoamento dos *grouts* e ajustar da melhor forma as curvas de fluxo. Como tal, é necessário ter conhecimento do modo como a viscosidade está dependente da velocidade de deformação ou tensão.

Na comunidade científica não existe consenso sobre qual dos modelos existentes é o mais adequado para caraterizar este tipo de caldas. Seguidamente, apresentam-se em pormenor os modelos matemáticos definidos para a caracterização do escoamento dos *grouts* ao longo desta dissertação. Os modelos de Herschel & Bulkley, o modelo de Bingham modificado e o modelo de Power Law, pela sua simplicidade, são utilizados com maior frequência nos trabalhos de investigação.

- O Modelo de Herschel & Bulkley é capaz de descrever tanto o comportamento de líquidos reofluidificantes como de reospessantes, através da equação:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (3.1)$$

onde n é o índice da “lei de potência” característico de cada fluido, τ é a tensão de corte (Pa), τ_0 a tensão de cedência (Pa), K é o índice de consistência e $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s^{-1}).

- O Modelo de Bingham modificado (Baltazar *et al.*, 2013) permite o ajuste a curvas de escoamento que, durante o escoamento ou deformação induzida e após ser excedida a tensão de cedência, não apresentem um desenvolvimento exatamente linear. A equação que o define é a seguinte:

$$\tau = \tau_0 + \eta_p \cdot \dot{\gamma} + c \cdot \dot{\gamma}^2 \quad (3.2)$$

Onde τ é a tensão de corte (Pa), τ_0 a tensão de cedência (Pa), $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s^{-1}), c é uma constante sem significado físico e η_p é a viscosidade plástica de Bingham (em Pascal.sec).

A grande diferença entre os modelos de Bingham modificado e Herschel & Bulkley, é a sensibilidade do tratamento dos valores de tensão, sendo que um modelo os subestima enquanto outro sobrestima, respetivamente. O facto de o modelo de Herschel & Bulkley operar com uma relação não linear entre a tensão de corte e a taxa de deformação caracteriza uma das diferenças entre estes modelos, como verificado pelos gráficos apresentados na Figura 2.18.

- O Modelo de Power Law surge demonstrado como complemento ao modelo Bingham, pois sozinho não é suficiente para caracterizar completamente um comportamento de corte. Assim, este modelo foi utilizado para ajustar os dados experimentais e estimar o coeficiente de consistência e o índice da Power Law (Howard. A. Barnes, 2000).

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} \cdot n \quad (3.3)$$

Onde k é o coeficiente de consistência (em $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), n é o índice de “lei de potência” e $\dot{\gamma}$ a taxa de corte (s^{-1}).

- **Procedimento experimental**

Para estudar as propriedades reológicas do *grout*, as amostras foram analisadas 10 min após o final do processo de mistura. Em todas as medidas, o protocolo reológico adotado foi o seguinte: uma tensão de pré-corte de 60 s a uma taxa de corte de 1 s^{-1} seguido de 60 s em repouso. O pré-corte foi aplicado para homogeneizar a amostra e, portanto, garantir um estado inicial semelhante para todas as amostras. Então, a taxa de corte foi aumentada de 0 a 300 s^{-1} e uma redução análoga de 300 s^{-1} para o resto. A cada taxa de corte foi aplicado o tempo suficiente (ou seja, 6 s para taxas de corte de até 4 s^{-1} e 2 s para taxas de corte superiores a 4 s^{-1}) para garantir o atendimento do estado estacionário, antes das medições terem ocorrido. O ensaio decorreu a uma temperatura de $20 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$.

O procedimento possibilitou a determinação da tensão de escoamento, de viscosidade plástica, do índice de fluidez, consistência e área de floculação.

No equipamento de ensaio, foi colocada uma lixa na superfície de geometria do reômetro, de forma a mitigar a subestimação dos parâmetros reológicos, introduzidos pelo escorregamento.

3.4.2. Retenção de água

A capacidade de reter água, dentro da suspensão do *grout* durante o máximo de tempo possível, permitirá manter um bom comportamento reológico e a estabilidade do *grout* de forma a garantir uma injeção bem-sucedida. Este ensaio foi elaborado com base na norma EN 1015-8:1995 (CEN, 1995).

- **Procedimento experimental**

Para a medição da retenção de água, que tem como principal objetivo avaliar a perda de água do *grout*, quando sujeito a uma pressão de sucção durante um determinado período de tempo, o *grout* é introduzido sobre um papel de filtro absorvente humedecido num funil de Buckner, com capacidade de 50ml, que se encontra ligado a uma bomba de vácuo gerando um circuito interno. À medida que o processo decorre, a água é recolhida numa proveta graduada, registrando-se simultaneamente o tempo (em s) necessário à extração de uma quantidade de 2ml, 3ml e 4ml. As amostras são sujeitas a uma depressão controlada através de um manómetro digital, regulado por um valor que rondou os 95 KPa durante todo o ensaio. Este ensaio teve aproximadamente uma duração de 2 horas. Deste modo, foi possível classificar a mistura quanto a sua capacidade de retenção de água.

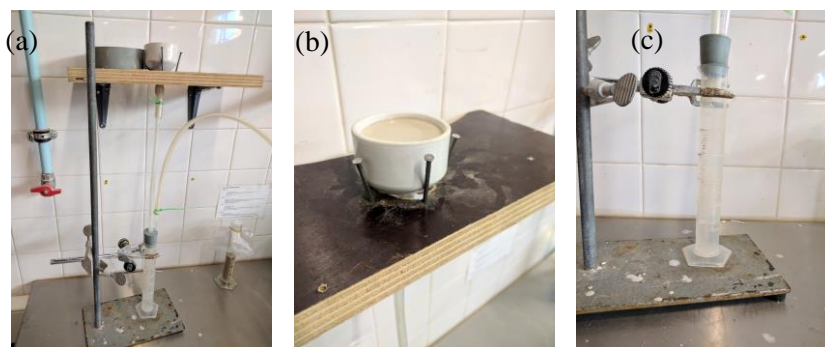


Figura 3.11 - Ensaio de retenção de água – (a) Material e equipamento; (b) *Grout* sujeito a força de sucção; (c) Água retirada da mistura.

É de realçar que o ensaio de estabilidade, com o objetivo de avaliar a segregação da mistura, não foi efetuado devido às reduzidas quantidades de *grout* produzido (por motivos referidos anteriormente), como tal, não seria possível visualizar qualquer instabilidade por parte do *grout*.

3.5. Ensaios realizados no estado endurecido

Os ensaios iniciaram-se aos 28 dias de cura, foram realizados entre março e maio de 2017 e efetuados pela seguinte ordem:

- Absorção de água por capilaridade
- Secagem
- Massa Volúmica
- Resistência à flexão por tração
- Resistência à compressão
- Porosidade aberta e porimetria
- Termogravimetria
- Resistência ao ataque por cloretos

3.5.1. Massa volúmica

O ensaio de massa volúmica decorreu nos termos descritos da norma NP EN 1936:2008 do IPQ (IPQ, 2008). A determinação da massa volúmica ocorreu após o período de 28 dias de cura e foi definida através da razão entre o peso de massa seca (M_1) de cada provete e a diferença entre a pesagem húmida (M_3) e a pesagem hidrostática (M_2) (Eq. 3.4).

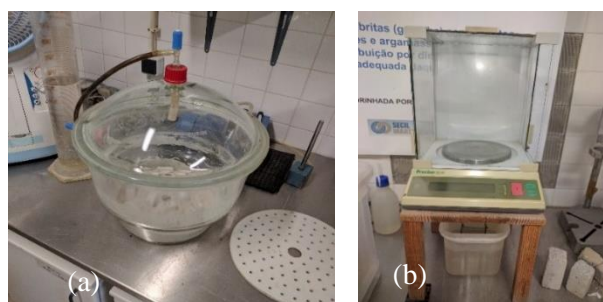


Figura 3.12 - Pesagem dos provetes, (a) Excicador; (b) Balança de pesagem hidrostática.

Para proceder às pesagens M_1 e M , colocaram-se os provetes num exsiccador. Com a ajuda de um dispositivo, diminuiu-se a pressão gradualmente até 2667 Pa e manteve-se constante durante 24 horas. De seguida, mantendo-se a mesma pressão, introduziu-se água da rede até à imersão total dos provetes durante outras 24 horas. Após esse procedimento, foi retirada a pressão instalada e submeteu-se os provetes à pressão atmosférica durante 24 horas. A pesagem hidrostática é realizada após estes três ciclos com recurso a uma balança e um recipiente com água onde é efetuada a pesagem. A pesagem húmida é realizada após a hidrostática, retirando, com um pano húmido, o excesso de água acumulada na superfície do provete e pesada como M_1

$$\text{Massa Volúmica} = \frac{M_1}{M_3 - M_2} \text{ (Kg/m}^3\text{)} \quad (3.4)$$

Em que, M_1 , M_2 , M_3 são, respetivamente, a massa seca, a massa hidrostática e a massa saturada, registadas em gramas

3.5.2. Porosidade Aberta

A porosidade é um dos fatores mais importantes, senão o mais importante, no comportamento dos *grouts* e desempenha um papel determinante na sua durabilidade, uma vez que o valor de porosidade influencia de forma direta diversas propriedades e comportamentos, como a absorção de água, a permeabilidade, a suscetibilidade às degradações e as resistências mecânicas (Jorne, Henriques, & Baltazar, 2012).

Este ensaio foi realizado com as partes dos provetes resultantes do ensaio de compressão, com base na norma NP EN 1936:2008 do IPQ (IPQ, 2008), definida para pedras naturais.

Deu-se início ao ensaio com a colocação dos provetes numa estufa a 60 ± 5 °C durante 24 horas. Em seguida, procedeu-se à limpeza, para retirar material granular solto e à medição de massa (M_1). O ensaio teve a duração de 72 horas. Nas primeiras 24 horas, os provetes ficaram no exsiccador com a bomba de vácuo acionada, para se retirar o ar. Findas as 24 horas, adiciona-se água através de uma mangueira, até todos os provetes estarem submersos, mantendo-se o vácuo (sem abrir o exsiccador e mantendo a bomba ligada). A entrada de água deu-se de forma lenta, com uma duração superior a 15 minutos. Os provetes são sujeitos a estas condições por mais 24 horas. Nas últimas 24 horas, retira-se o vácuo, sendo os provetes mantidos à pressão ambiente.

No fim do ensaio (após as últimas 24 horas à pressão ambiente), os provetes foram retirados do exsiccador e realizaram-se duas pesagens: primeiramente a pesagem hidrostática (M_2), com o provete imerso sobre um cesto de rede suspenso numa balança, de seguida, realizou-se a pesagem saturada (M_3), tendo o provete sido limpo com um pano húmido para remover a água em excesso.

Na expressão 3.5, é demonstrada a fórmula de obtenção dos valores de porosidade aberta. Os resultados são apresentados em percentagem.

$$\text{Porosidade aberta} = \frac{M_3 - M_1}{M_3 - M_2} \times 100 \text{ (\%)} \quad (3.5)$$

3. Métodos e procedimentos experimentais

M_1 , M_2 , M_3 são, respetivamente, a massa seca, a massa hidrostática e a massa saturada, pesadas em gramas.

Na Figura 3.13, observa-se o procedimento de ensaio.

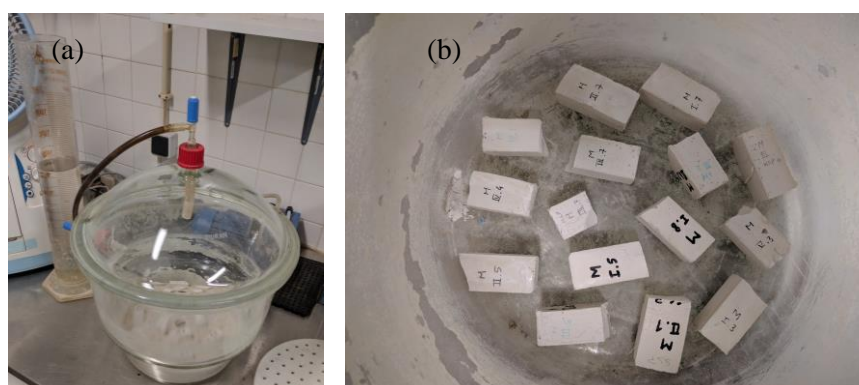


Figura 3.13 - Ensaio de porosidade aberta – (a) Excicador; (b) Provetes imersos em água.

3.5.3. Absorção de água por capilaridade

Para este ensaio foram utilizados provetes inteiros e foi seguida a norma EN 1015-18:2002 (CEN, 2002).

Antes do início do ensaio, os provetes foram colocados numa estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas para garantir a completa secagem aquando do início do ensaio e medida a secção (S) da base dos provetes em contacto com a água, nas dimensões ortogonais da respetiva base. Em seguida, foram pesados (M_0) e impermeabilizados com uma mistura de pés de louro e resina de abelha. Os dois componentes são aquecidos num recipiente em quantidades iguais (traço 1:1, em massa) até formarem uma calda uniforme. Posteriormente, os provetes são pincelados em todas as faces laterais. Na Figura 3.14(a), observa-se a preparação da impermeabilização. O recurso à impermeabilização serve para que a ascensão da água ocorra numa única direção pela face inferior do provete, que irá estar em contacto com a água. Durante o decorrer do tempo de ensaio, os provetes estão em contacto permanente com a lâmina de água.

O ensaio decorreu em sala condicionada com temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $65 \pm 5\%$. Para o início do ensaio, foi preparada uma caixa estanque com o ambiente húmido através de uma massa de água. O tabuleiro, onde decorreu o ensaio, nivelado através de dois suportes, continha uma lâmina de água com 2 mm e uma rede de borracha para permitir a entrada de água através da base. Esta lâmina foi verificada ao longo do ensaio com o auxílio de uma régua.

O ensaio foi iniciado com a medição da massa seca dos provetes (M_0), depois foram medidas as massas (M_1) em contacto com água na base aos 5, 10, 15, 30 minutos e 1 hora. A partir daí, foram medidas as massas de hora a hora durante 6 horas. Finalmente, as massas foram medidas de 24 em 24 horas, até a variação de massa entre pesagens consecutivas ser inferior a 2%.

Na Figura 3.14 Figura 3.15, observa-se a realização do ensaio. É de referir que a aplicação da cera como impermeabilizante nas faces laterais dos provetes não promove qualquer rigidez ou alteração química ou física nos provetes.

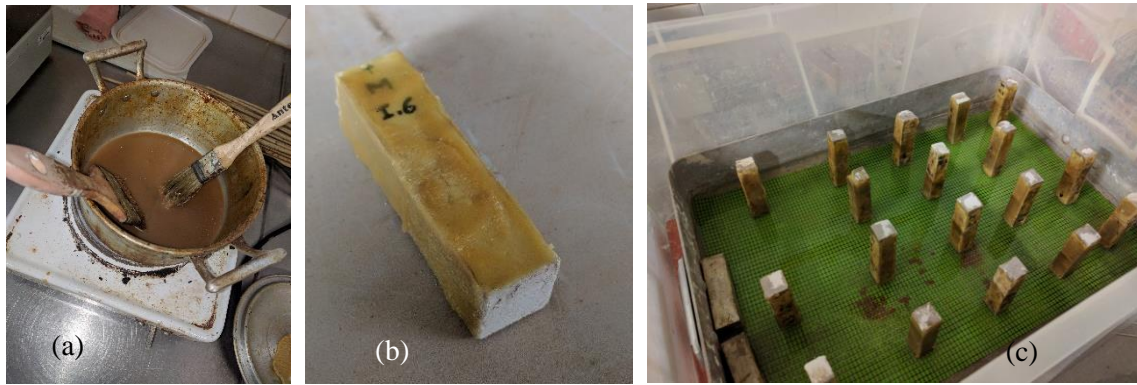


Figura 3.14 - Ensaio de absorção de água por capilaridade – (a) Solução impermeabilizante; (b) Impermeabilização das faces com cera; (c) Caixa estanque

Os provetes a ensaiar foram divididos em dois grupos de 7 provetes, de modo a respeitar os tempos de ensaio. Foi tida em conta a representatividade da amostra, tentando obter-se nos dois grupos uma amostra de cada mistura. A pesagem dos provetes foi feita cuidadosamente para evitar a queda de gotículas de água sobre outros provetes, e o mais rápido possível garantindo que a caixa esteja aberta o menos tempo possível. Após as pesagens e sabendo o peso do provete seco, através da equação (3.6), retirar-se a capacidade de absorção de água, demonstrando deste modo num gráfico a respetiva evolução de cada mistura.

$$M = \frac{m_i - m_0}{S} \text{ (Kg/m}^2\text{)} \quad (3.6)$$

Em que:

m_i – massa do provete no instante i [Kg];

m_0 – massa do provete no instante inicial [Kg];

S – área da secção do provete em contacto com a água.

3.5.4. Secagem

O ensaio de secagem foi realizado no seguimento do ensaio de capilaridade, com base na norma europeia EN 16322:2013 (CEN, 2013) que decorreu na sala condicionada com temperatura de $20 \pm 3^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $65 \pm 5\%$.

O ensaio tem como objetivo a avaliação do comportamento dos vários *grouts* à quantidade de água perdida ao longo do tempo, desde o estado saturado. A última medição do ensaio de capilaridade corresponde à primeira medição do ensaio de secagem. Os provetes foram vedados na base em contacto com a lâmina de água, através de película aderente e um elástico para garantir a secagem unidirecional e colocados numa bancada impermeável. Ou seja, a face, que durante o ensaio de capilaridade tinha sido sujeita ao contacto com água, fica isolada. Posteriormente as medições seguiram-se num intervalo diário considerando-se terminado quando atingida a massa constante entre pesagens consecutivas (Eq. 3.7). Na Figura 3.15, observa-se a pesagem do provete apenas com uma face livre.

$$1,0 \geq \frac{m_0 - m_{i-1}}{m_0 - m_i} \geq 0,9 \quad (3.7)$$



Figura 3.15 - Pesagem dos provetes relativa ao ensaio de secagem

Por norma, é um ensaio mais lento do que o ensaio de capilaridade.

As sucessivas pesagens diárias permitem construir a curva de secagem, de forma a acompanhar este processo ao longo do tempo. A curva de secagem relaciona a massa de água retida [kg/m^2] em função do tempo [h]. A massa de água retida é obtida através da equação 3.8

$$m = \frac{m_i - m_0}{A_s} \quad (3.8)$$

Em que:

m_i – massa do provete no instante i [Kg];

m_0 – massa do provete no instante inicial [Kg];

A_s – área da secção do provete em contacto com a água.

De forma a avaliar o comportamento das misturas ao processo de secagem é calculada a taxa de secagem (TS), correspondente ao declive inicial da curva de secagem, que traduz a velocidade de secagem inicial de cada provete. De seguida, em complemento do comportamento total de secagem, é calculado o índice de secagem (IS), que traduz a evolução global do processo de secagem, através da equação 3.9.

$$IS = \frac{\sum_{i=1}^n [(t_i - t_{i-1}) \times (\frac{w_{i-1} + w_i}{2})]}{w_{max} \times t_f} \quad (3.9)$$

Em que:

t_i – tempo de ensaio i [h];

t_f – tempo de ensaio final [h];

w_i – teor de água do provete no instante i [%];

w_{max} – teor de água máximo, no início do ensaio [%].

3.5.5. Resistência ao ataque por cloretos

Este ensaio foi realizado com base na norma portuguesa NP EN 12370:2001. Apesar de na norma estar preconizado o uso de uma solução de sulfato de sódio decahidratado, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio, por este se encontrar imediatamente disponível no laboratório e não comprometer o calendário da campanha experimental. Nesta solução, foi utilizada uma concentração de 6,17% de cloreto de sódio, igualmente correspondente à solução de concentração indicada na norma, de 14%.

Após o ensaio de secagem e de porosidade aberta, os provetes resultantes foram colocados numa estufa a $60 \pm 5^\circ\text{C}$ durante 24 horas. Aos provetes provenientes do ensaio de secagem, foi necessário remover a película de impermeabilização aplicada para os ensaios anteriores. Foi preparada a solução de cloreto de sódio e colocada num recipiente estanque, tentando manter-se este tapado, sempre que possível, para evitar a evaporação. Os provetes foram pesados e imersos dentro do recipiente durante 2 horas. Dentro deste, foi deixado um espaçamento não inferior a 10 mm entre provetes e uma distância não inferior a 20 mm até às paredes do recipiente. Após a imersão, estes foram colocados numa estufa com a $105 \pm 5^\circ\text{C}$, durante no mínimo 20 horas, arrefecidos durante 2 horas e novamente pesados. Repetiu-se este procedimento 15 ciclos. Quando a massa do provete era reduzida a cerca de metade da massa inicial ou apresentasse uma total desagregação, esse provete era retirado do ensaio. Na Figura 3.16, observa-se a realização do ensaio.

Para avaliar a resistência das amostras após os ciclos de envelhecimento, foi considerado apenas um dos dois parâmetros estabelecidos em Duran *et al.*, (2014), que se classificou perante uma avaliação qualitativa baseada na aparência visual. A avaliação qualitativa foi determinada visualmente, usando um critério previamente relatado, que atribui:

- **Grau 1** - para amostras com um ligeiro grau de deterioração (algumas fissuras finas, curtas e pouco profundas na superfície dos provetes).
- **Grau 2** - para amostras alteradas, mostrando várias fissuras mais profundas.
- **Grau 3** - para provetes fortemente alterados que apresentam fissuras profundas e um certo grau de inchaço.
- **Grau 4** - para amostras com decadência severa, rachaduras profundas, perda parcial de peso e grande inchaço.
- **Grau 5** - para amostras completamente destruídas, com apenas algumas peças restantes.



Figura 3.16 - Ensaio de resistência aos cloretos – (a) Estufa e equipamentos utilizados; (b) Provetes em solução aquosa de cloretos.

3.5.6. Termogravimetria

O ensaio termogravimétrico permite analisar três fases distintas, decorrentes de perda de massa, sendo cada uma delas representada por um pico no gráfico (ver Fig 3.17). A primeira perda de massa, localizada entre 100 e 180 °C, é o resultado de reações de desidratação de vários hidratos (CSH , etringite, etc.), a segunda maior perda de massa e a mais importante que iremos analisar, decorre entre os 450-580 °C, corresponde à desidroxilação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a terceira perda de amostras de massa a 850-1000°C, que corresponde à descarbonatação de CaCO_3 .

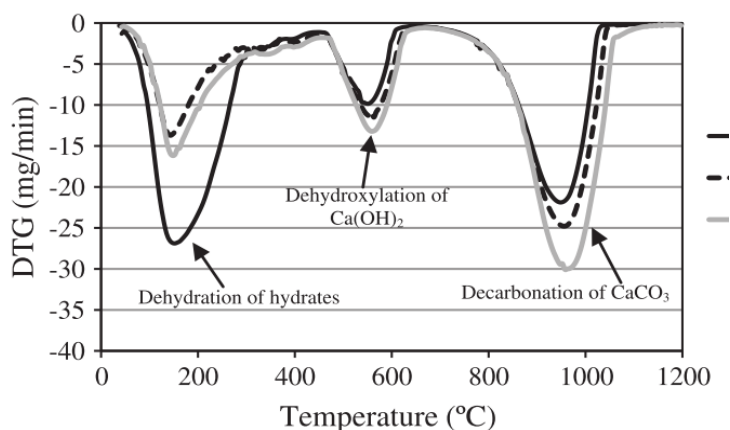


Figura 3.17 - Fases no ensaio termogravimétrico (Baltazar et al. 2014)

A termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) foram utilizadas como ferramentas para avaliar o efeito da temperatura sobre a cinética de hidratação. As análises TG foram realizadas utilizando um analisador termogravimétrico NETZSCH 449 F3 Jupiter Figura 3.18(a). As condições experimentais foram: atmosfera dinâmica de gás N_2 (40ml/min), taxa de aquecimento ($15^\circ\text{C}/\text{min}$) durante três horas e um recipiente aberto em alumina. As amostras a utilizar foram retiradas do interior do provete, imediatamente antes do ensaio para evitar a carbonatação. Estas foram moídas com o auxílio de um almofariz. De seguida, foram aquecidas na gama de 40-1200 °C a uma velocidade constante. O hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) e o carbonato de cálcio (CaCO_3) foram estimados a partir da perda de massa medida na curva TG entre a temperatura inicial e a temperatura final do pico DTG correspondente. O teste TG foi realizado na idade de maturidade de 28 dias. Cada amostra foi mantida em atmosfera controlada à temperatura desejada de $20 \pm 2^\circ\text{C}$ e humidade relativa de $60 \pm 5\%$. Utilizou-se uma amostra de 4 g em todos os testes realizados. Nas Figura 3.18(b) e (c), observa-se o procedimento de ensaio, desde a preparação da amostra ao ensaio no equipamento.

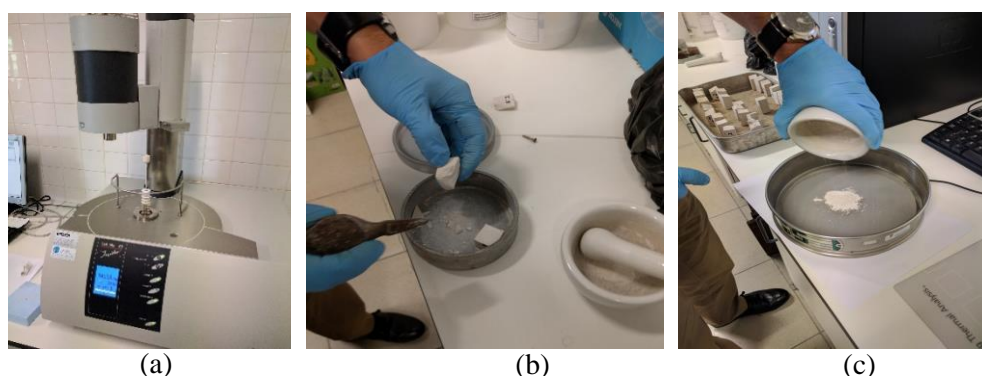


Figura 3.18 - Execução do ensaio termogravimétrico - (a) Equipamento NETZSCH 449 F3 Jupiter; (b) Retirada amostra do provete; (c) Amostra de ensaio

3.5.7. Resistência mecânica

3.5.7.1. Resistência à tração por flexão

O ensaio foi realizado com recurso a uma prensa hidráulica, ZWICK Z050 equipado com uma célula de carga de 2 KN e foi executado com base na norma EN 1015-11:1999a (CEN, 1999). Este ensaio reside na aplicação de uma carga equidistante dos apoios, onde a face superior é comprimida e a inferior tracionada. A rutura ocorre quando se atinge a carga última na zona tracionada, de onde resultam duas metades.

O provete, com dimensões 20×20×80 mm, foi colocado horizontalmente entre os dois apoios, espaçados 5 cm. Foi necessário ter o cuidado de a face livre no molde não ficar em contacto com os apoios nem com a célula de carga. O carregamento aumentou de forma constante, à taxa de 0,2 mm/min até ocorrer a rutura. O *software* regista um gráfico força-deslocamento de onde é retirado o valor associado ao rompimento do provete. Pela análise do referido gráfico, a carga última de rutura é aquela que corresponde a um pico (valor mais elevado) e a que lhe está adjacente uma descida brusca, no que diz respeito aos valores de força imposta. Na Figura 3.19(a), observa-se o equipamento para a realização deste ensaio, assim como um provete depois de ser ensaiado.

O ensaio de resistência à tração por flexão (R_t) permite determinar a resistência à fendilhação e ao desgaste de um *grout* para consolidação de revestimento. O valor de R_t é calculado através da equação 3.10 a 3.13

$$R_t = \frac{M \times d}{I} \quad (3.10)$$

onde:

R_t – Resistência à tração [MPa = N/mm²]

M – Momento produzido pela carga aplicada [N.mm]

I – Inércia do provete [mm⁴]

d – Altura do provete [mm]

Devido à secção do provete ser quadrada, considera-se um modelo simplesmente apoiado, dando origem à equação 3.11, que traduz o cálculo do momento formado pela carga aplicada em função da inércia do provete:

$$M = \frac{F_t \times l}{4} \quad (3.11)$$

onde:

M – Momento produzido pela carga aplicada [N.mm]

F_t – Força última aplicada a meio vão [N]

l – Distância entre apoios [mm]

3. Métodos e procedimentos experimentais

O momento de inércia de uma secção quadrada é dado pela equação 3.12

$$I = \frac{b \times d^3}{12} \quad (3.12)$$

onde:

I – Inércia do provete [mm^4]

b – Largura do provete [mm]

d – Altura do provete [mm]

Simplificando as expressões acima descritas, a resistência à tração por flexão pode ser calcula pela equação 3.13

$$R_t = \frac{3 \times F_t \times l}{2 \times b \times d^2} \quad (3.13)$$

onde:

R_t – Resistência à tração [$\text{MPa} = \text{N}/\text{mm}^2$]

F_t – Carga da última tração por flexão [N]

l – Distância entre apoios [mm]

b – Largura do provete [mm]

d^2 – Altura do provete [mm]

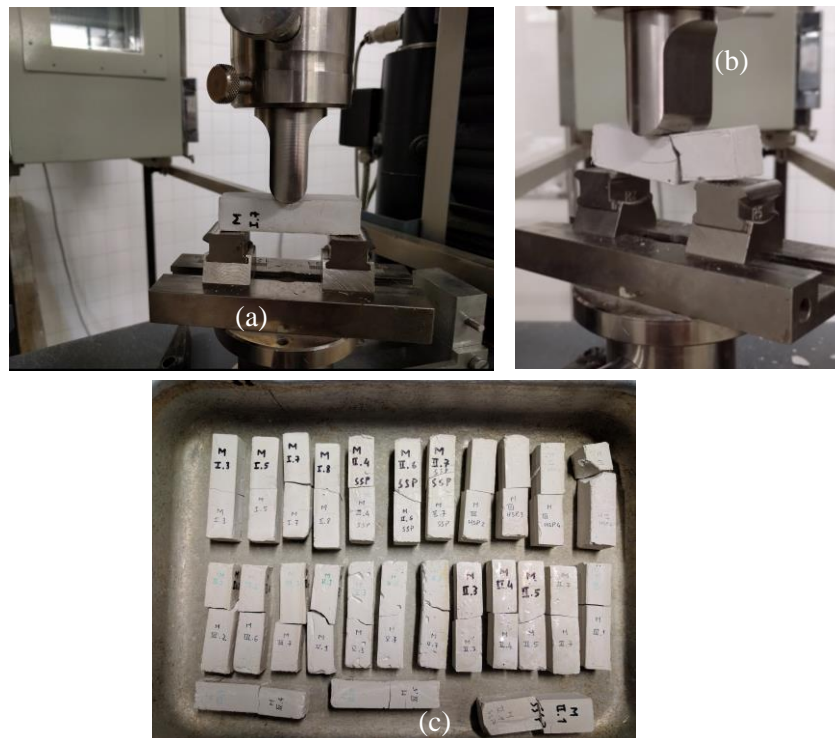


Figura 3.19 - Ensaio de flexão – (a) Execução do ensaio; (b) Rutura do provete; (c) Provetes finais ensaiados

3.5.7.2. Resistência à compressão

Este ensaio foi realizado com uma metade do provete usada no ensaio de tração e foi utilizado o mesmo equipamento, a ZWICK Z050. Teve-se por base a norma EN 1015-11:1999a (CEN, 1999).

Cada metade de provete foi colocada num acessório para garantir que a área de contacto é de $20 \times 20 \text{ mm}^2$ e, posteriormente, foi colocada entre dois pratos de prensa na ZWICK. Mais uma vez, teve-se o cuidado de a face livre no molde não ficar em contacto com o acessório. O carregamento aumentou, de forma constante, à taxa de $0,7 \text{ mm/min}$ até ocorrer a rutura. O *software* regista um gráfico força-deslocamento de onde é retirado o valor associado ao rompimento do provete. Na Figura 3.20(b), observa-se um provete após a realização do ensaio.

Analogamente ao ensaio de tração por flexão, no instante em que o provete rompe, está diretamente associada uma força máxima de compressão, seguida de um decréscimo brusco imediatamente após a rutura do provete. Para obter os valores de resistência à compressão, realiza-se o quociente entre a força máxima de compressão (F) pela correspondente área de aplicação (A_p) do carregamento.

$$\sigma = \frac{F}{A_p} \quad (3.14)$$

onde:

σ – Tensão de cedência [MPa]

F – Força de aplicação [N]

A_p – Área de aplicação [mm^2]

Para o cálculo deste ensaio, foi necessário saber a medida de uma das direções da peça de compressão atuante no provete durante o ensaio e a medida na perpendicular a esta, correspondente no provete. A partir destas, é possível saber a área atuante, aplicada na expressão 3.14, para obter o valor da tensão.

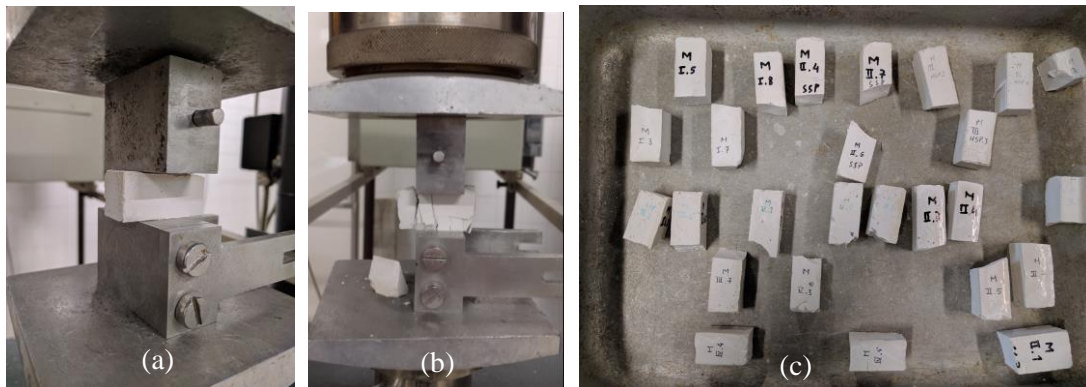


Figura 3.20 - Ensaio de resistência à compressão – (a) Execução do ensaio; (b) Rutura do provete; (c) Provetes finais ensaiados

4. Apresentação e discussão de resultados

No presente capítulo, são apresentados os resultados obtidos dos ensaios realizados durante a campanha experimental, descritos no capítulo 3. À medida que estes são apresentados, serão comparados com trabalhos realizados sobre a mesma temática, a influência da adição de nano-sílica em *grout* de injeção.

Devido às reduzidas dimensões e à maior fragilidade apresentada pelos provetes, alguns deles partiram-se antes de serem ensaiados. Por esse motivo, nem todos os ensaios se procederam com o mesmo número de amostras de cada mistura, no entanto, os valores, aqui apresentados, são obtidos através da média dos resultados referentes aos vários provetes de cada mistura.

É de referir que, nos gráficos de barras, os resultados vão ser apresentados com três cores distintas, de forma a diferenciar a série principal das misturas alteradas em termos da dosagem de superplastificante em relação à respetiva dosagem de nano-sílica:

- Série principal (variação da dosagem de nano-sílica, nas condições de 0,8 % SP e 0.5 a/l)
- G0.5NS0SP
- G1.5NS1.6SP

4.1. Caracterização dos *grouts* no estado fresco

4.1.1. Ensaios Reológicos

Antes de analisar os resultados provenientes do ensaio reológico, é preciso referir que, à exceção da mistura sem SP, após a produção das misturas, todas apresentaram um comportamento característico de *grout*, ou seja, uma suspensão fluida, apresentando os parâmetros mínimos de trabalhabilidade de forma a que se pudesse dar continuidade ao processo de enchimento dos moldes destinados aos provetes. Este comportamento das misturas com nano-sílica, face ao comportamento da mistura G0.5NS0SP (sem adição de SP), demonstra uma dispersão eficaz por parte do agente dispersante, como referido por Abreu *et al.* (2017).

Como seria expectável, existe um decréscimo da viscosidade das caldas quando a taxa de corte aumenta, comportando-se como um sólido até atingir a tensão de cedência e como um fluido após ocorrer a cedência. Este comportamento reofluidificante pode ser observado na Figura 4.1. Na mesma figura, é também demonstrada a correlação entre os diferentes modelos utilizados neste trabalho, notando-se uma maior aproximação aos valores experimentais através do modelo de Herschel Bulkley. O modelo de Power Law descreve uma curva, o mais aproximada possível, tendo por base o modelo de Bingham.

4. Apresentação e discussão de resultados

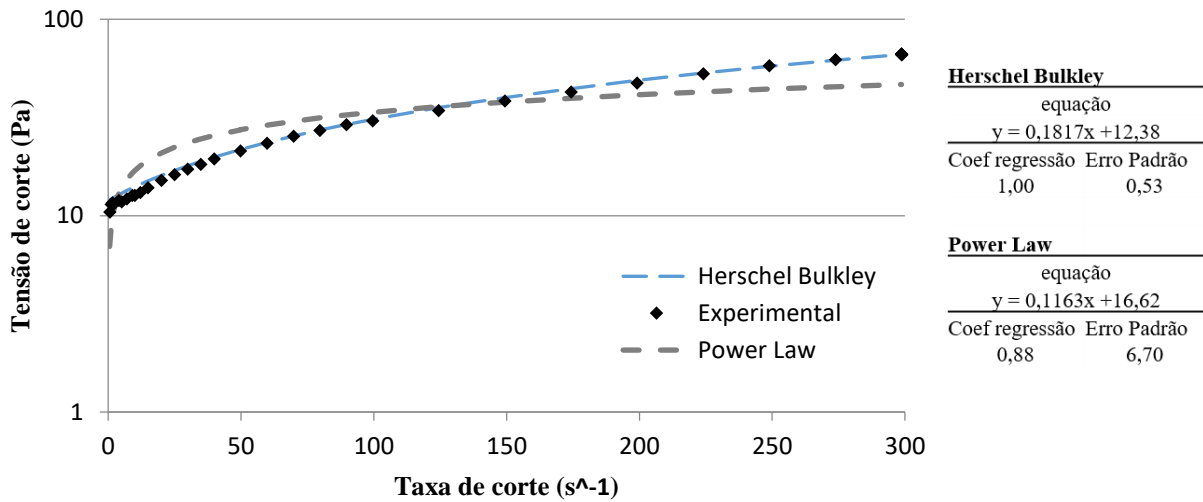


Figura 4.1 - Comparação de resultados dos modelos Herschel Bulkley e Power Law

Como referido no ponto 3.4.1, através dos modelos reológicos utilizados e das curvas de fluxo apresentadas na Figura 4.2, é possível obter vários parâmetros, a tensão de cedência (Figura 4.3), o coeficiente de viscosidade plástica (Figura 4.4), e o índice de fluidez e consistência (Figura 4.5). Esses parâmetros são apresentados de seguida em gráficos de barras, de forma a comparar com os valores das restantes composições em estudo.

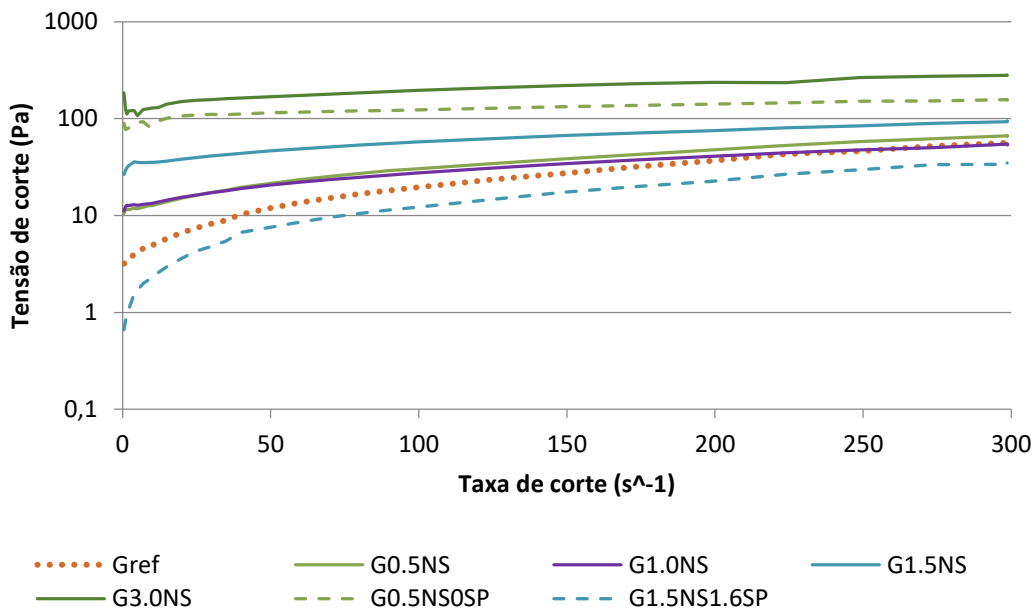


Figura 4.2 - Curvas de fluxo (modelo de Herschel Bulkley)

Como é possível analisar nos gráficos da Figura 4.3, representativos da tensão de cedência, os valores obtidos através dos diferentes modelos apresentam a mesma linha de tendência, sendo que, à medida que a percentagem de nano-sílica aumenta, existe um aumento progressivo da tensão de cedência. A simples adição

de 0.5 e 1.0 e 1.5%NS à mistura promoveu valores de tensão de cedência até dez vezes superiores ao do provete de referência. Já a adição de 3.0% destacou-se substancialmente das restantes misturas.

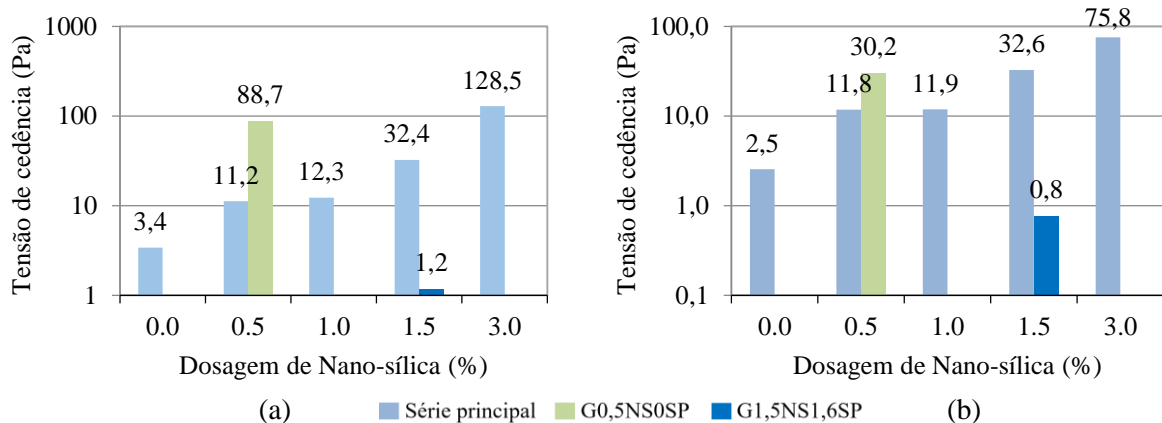


Figura 4.3 - Valores da tensão de cedência – (a) modelo de Bingham modificado; (b) modelo de Herschel Bulkley)

Comparativamente aos ensaios da Figura 4.4 que nos descrevem a evolução das misturas em função da viscosidade plástica, verifica-se que os *grouts* com maior percentagem de nano-sílica são acompanhados de uma crescente viscosidade plástica, pelo que era um resultado esperado, devido à adição de partículas com uma superfície específica muito maior, relacionando-se perfeitamente com os valores anteriormente analisados, como demonstrado por vários estudos presentes na bibliografia.

Embora os resultados da Figura 4.4 sejam relativos ao mesmo parâmetro (viscosidade plástica), apresentam valores muito distantes entre eles. Isto deve-se ao facto de serem calculados através de diferentes modelos e as suas respetivas ideologias por base de diferentes parâmetros e expressões.

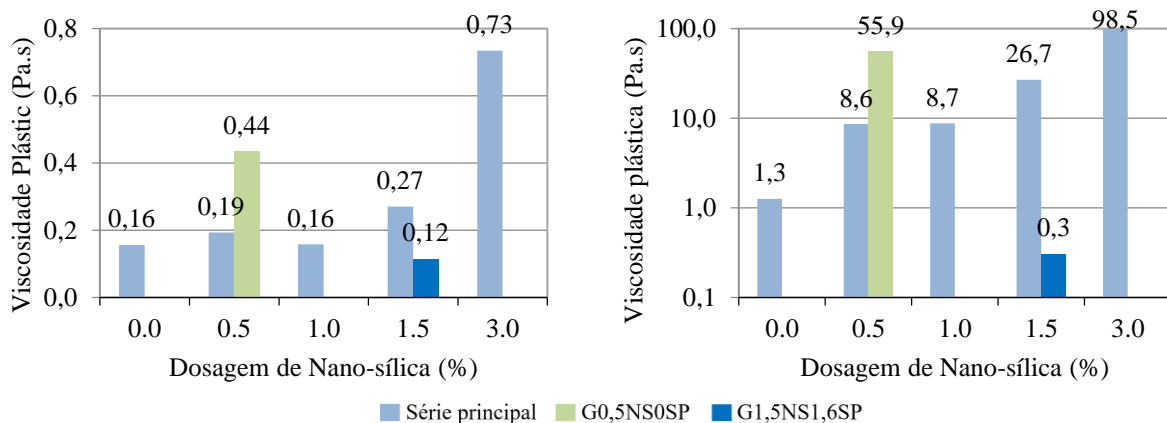


Figura 4.4 - Valores da viscosidade plástica segundo, modelo de Bingham modificado e modelo de Power Law

Em comparação aos resultados obtidos por Matos (2013), para as mesmas condições de SP e a/l , observa-se que a viscosidade plástica é superior e a tensão de cedência ocorre para valores mais baixos. É de notar que o aumento de SP com adição de 1.5%NS atinge valores de cedência muito inferiores relativamente à mistura do autor com micro-sílica de 1.2%SP. Olhando para a viscosidade plástica, pode aferir-se que a introdução de 0.5%NS sem adição de SP apresenta uma maior viscosidade em comparação com o *grout* com adição de SP, o que reflete bem a ação dispersante efetuada pelo superplastificante. Tal

4. Apresentação e discussão de resultados

facto deve-se ao aumento da superfície específica e, conseqüentemente à maior “captação” de água livre, originando uma redução do índice de fluidez, como verificado por Duran *et al.* (2014).

Com base no estudo de Baltazar *et al.*, (2014), os valores obtidos são superiores aos obtidos por introdução de micro-sílica. Perante isto, verifica-se que a menor dimensão dos poros e a alta superfície específica influenciam em grande escala as medições reológicas.

A tensão de cedência caracteriza-se por ser a tensão mínima necessária para que se inicie o escoamento, pelo que se relaciona com a capacidade do *grout* escoar ao longo de um revestimento. A velocidade desse escoamento está diretamente ligada com a viscosidade plástica presente na calda injetada. Assim, as condições reológicas necessárias para uma boa aplicação do *grout* são valores baixos de tensão de cedência e de viscosidade, levando a uma injeção com baixa pressão e fluida.

Os valores obtidos para a tensão de cedência, na mistura de referência, são menores, já para as misturas com 0.5 e 1.0%NS são ligeiramente superiores aos valores obtidos por Cardoso, (2015), em condições semelhantes. No entanto, os valores de viscosidade plástica, até 1.5%NS, assumem um intervalo de valores idênticos aos do mesmo. Por sua vez, os valores obtidos por Teixeira (2013), apenas são superados pelos provetes com percentagem superior a 3.0 NS. Em comparação aos resultados obtidos por Baltazar, *et al.* (2015), em *grouts* com menor e maior percentagem de SP e micro-sílica respetivamente, obtiveram-se valores mais elevados que os do autor para a tensão de cedência e viscosidade plástica, em relação à mistura G0,5NS, pelo que é possível observar as alterações promovidas pela introdução da nano-sílica.

Pelos resultados descritos anteriormente revelarem uma maior viscosidade plástica e tensão de cedência, de forma a iniciar o escoamento, é necessário incrementar a pressão de injeção para se iniciar o escoamento. Baltazar, *et al.*, (2014) referiram um intervalo de pressão adequável ao processo de injeção entre os 0,5 e 1,0 bar, já aplicado por Jorne *et al.* (2015; 2016) em estudos recentes, embora com uma dosagem de SP superior e sem introdução de qualquer adição, o que promove uma menor tensão de cedência e viscosidade. Além disso, verificou-se uma boa injetabilidade para um meio poroso grosso, no entanto, um insucesso quanto ao meio poroso mais fino, pelo que nos leva a especular quanto ao sucesso destes *grouts*, consequência da sua maior viscosidade plástica, que dificilmente conseguiram penetrar nos vazios do meio poroso. Desta forma, a mistura G1,5NS1,6SP é a que apresenta possivelmente uma relação de valores mais adequada para uma injeção bem sucedida, em comparação com outras aqui apresentadas.

Em relação às misturas com diferentes percentagens de SP, é observável que ambos têm um comportamento completamente distinto um do outro, como seria expectável, tendo em conta a sua diferente composição em termos de elemento dispersante, originando resultados opostos quanto aos parâmetros reológicos aqui apresentados. Como seria de esperar, as misturas correspondentes à alteração do teor de SP apresentam valores muito dispersos, como verificado por Senff, *et al.*, (2010), motivando características dos *grouts* bastantes diferentes. A maior influência do SP é verificada no índice de fluidez, como é perceptível no gráfico da Figura 4.5, sendo que a diferença entre o dobro de SP é mais significativa do que a ausência de SP.

Como complemento aos parâmetros anteriormente analisados, o índice de fluidez e a consistência obtida podem ajudar a descrever o comportamento dos *grouts* no estado fresco. Na Figura 4.5, verifica-se que, na evolução dos gráficos, a consistência é inversamente proporcional ao índice de fluidez. Analisando mais pormenorizadamente, a mistura contendo uma percentagem de nano-sílica superior a 3%, relata uma

gama de valores muito superior e destacada em relação às outras misturas, mostrando uma elevada consistência e, conseqüentemente, uma elevada viscosidade plástica, atingindo valores semelhantes aos *grouts* cimentícios.

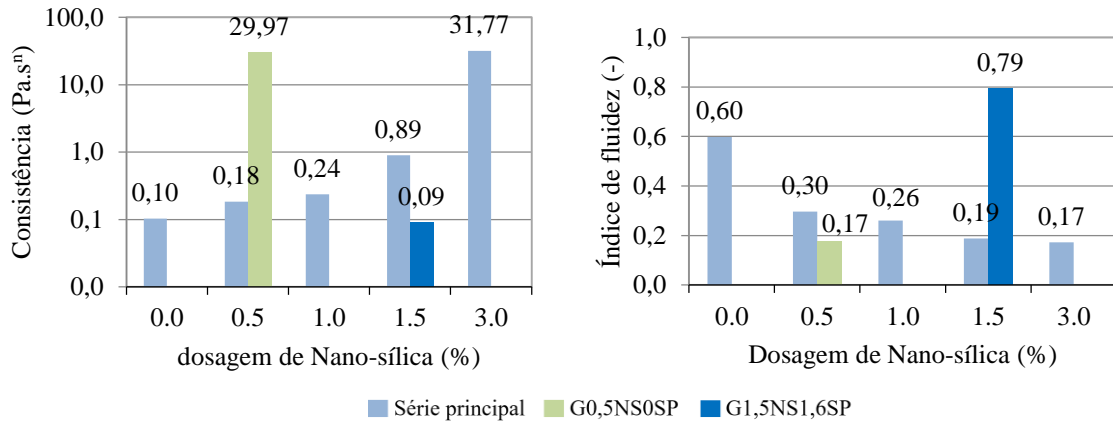


Figura 4.5 - Gráficos de consistência e índice de fluidez das misturas

Perante os valores recolhidos, verifica-se que a dosagem de 1,0% NS é a composição mais apropriada, da série principal, para a injeção de caldas, promovendo uma boa viscosidade, ou seja, uma boa velocidade de escoamento sem aplicação de pressões muito altas ao *grout*, garantindo assim um melhor desempenho em todo o processo de injeção.

4.1.2. Retenção de água

A retenção de água é uma das propriedades reológicas mais estudadas nos *grouts*, de forma a avaliar a capacidade de uma mistura preservar parte dessa água durante o processo de injeção, garantindo um bom fluxo de escoamento.

No gráfico da Figura 4.6, é possível observar um linha de tendência, ou seja, quanto maior a percentagem de nano-sílica introduzida, mais demorado é esse processo e maior a quantidade de água retida na mistura, assim, é maior a taxa de retenção de água, pelo que se torna benéfico não ocorrendo qualquer tipo de obstrução à passagem do *grout* no meio poroso, como referem Baltazar *et al.*, (2012). É bem visível, na Figura 4.7, que o provete de referência tem um comportamento bem distante das misturas com nano-sílica, apresentando uma perda de água acentuada na primeira hora e meia de ensaio, pelo que mais facilmente ocorre uma libertação de água num tempo muito reduzido. Como referenciado por Abreu *et al.*, (2017), uma eficiente dispersão da nano-sílica pode estar na base destes resultados, devido à retenção de água por parte das partículas e ao envolvimento de toda a superfície específica.

Pormenorizadamente, é de notar que existe um patamar de estabilização a partir de 1 hora nas misturas G1,5NS e G3,0NS e de hora e meia na mistura G0,5NS, devido ao maior consumo de água.

4. Apresentação e discussão de resultados

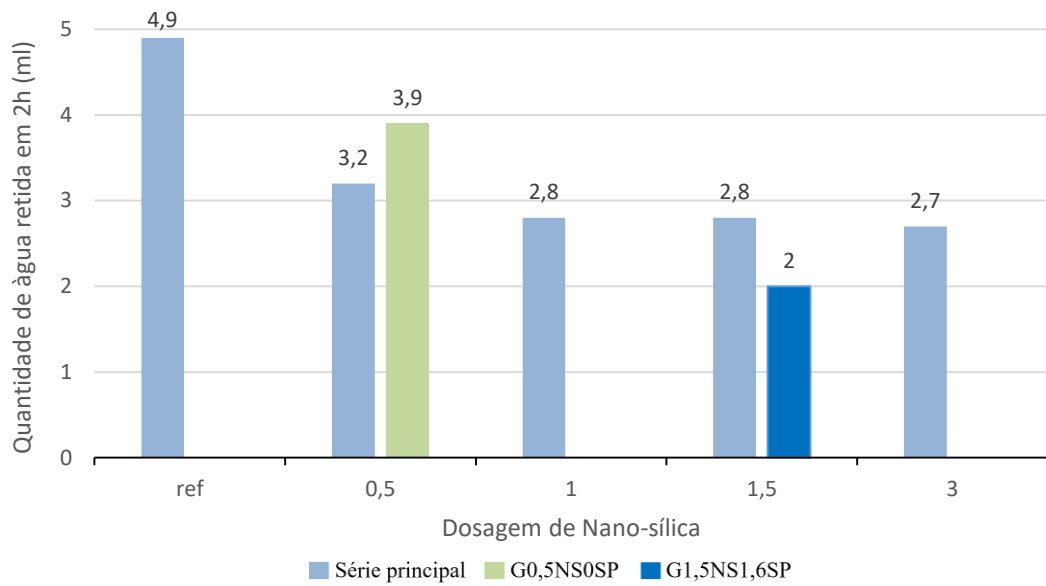


Figura 4.6 – Resultados do ensaio de retenção de água

Na Figura 4.7, é possível observar o comportamento díspar entre os *grouts* com diferente percentagem de SP. De acordo com Jorne *et al.*, (2016), este comportamento já seria esperado para G1.5NS1.6SP, visto que uma maior percentagem de SP promove uma maior dispersão de partículas e, conseqüentemente, maior área de absorção de água, resultando uma menor quantidade de água disposta a sair. Já, pelo contrário, essa falta de dispersão leva a um menor consumo de água por parte da superfície das nano-sílica e, conseqüentemente, maior quantidade de água disponível para evaporar no processo de endurecimento do *grout*. Por motivos desta boa dispersão e devido a não se observar qualquer tipo de exsudação, não se realizou o ensaio de segregação.

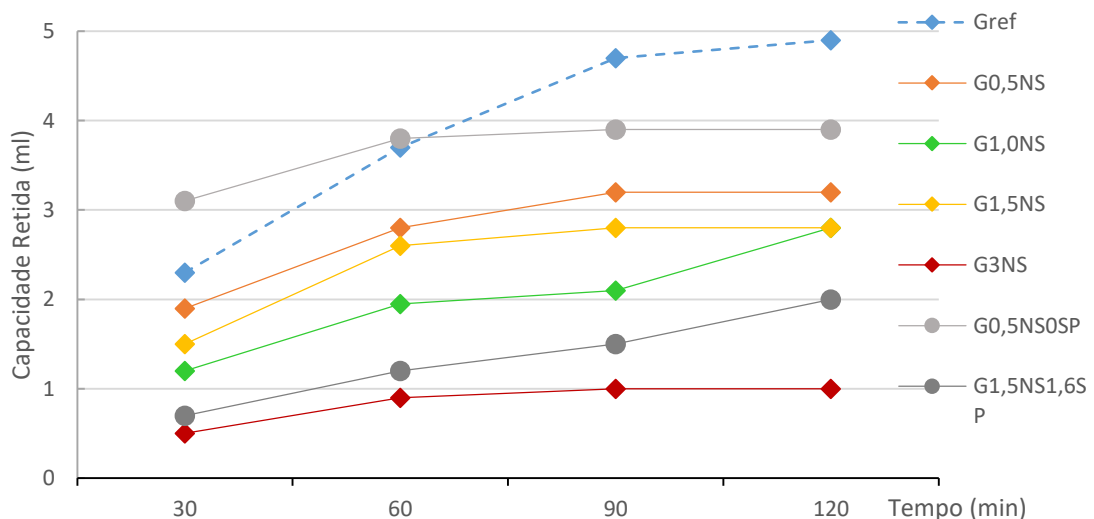


Figura 4.7 - Retenção de água a cada 30 min

4.2. Caracterização dos *grouts* no estado endurecido

4.2.1. Massa volúmica

A realização deste ensaio teve como objetivo avaliar o efeito produzido, pela introdução de diferentes percentagens com nano-sílica, na massa volúmica dos *grouts*.

No gráfico da Figura 4.8, pode observar-se uma massa volúmica muito semelhante entre a amostra de referência e as amostras de nano-sílica. Apesar da sua proximidade de valores, notou-se um ligeiro aumento com a introdução de nano-sílica nas misturas a partir de 1.5%NS. Contrariamente ao esperado, a mistura com 3.0%NS decresce na sua massa, fugindo à linha de tendência analisada e expectável. Embora os valores de ensaio não sejam muito explícitos quanto ao desenvolvimento de nano-sílica introduzida nas misturas, o que pode dever-se à diminuta diferença entre as dosagens de nano-sílica nas diferentes misturas.

Comparando com os resultados obtidos por Jorne *et al* (2012), para condições semelhantes e com adição de micro-sílica, é possível verificar uma maior massa volúmica para as misturas com nano-sílica. Esta relação pode ser explicada pela finura do material e pela elevada reatividade, originando uma estrutura interna mais densa e compacta.

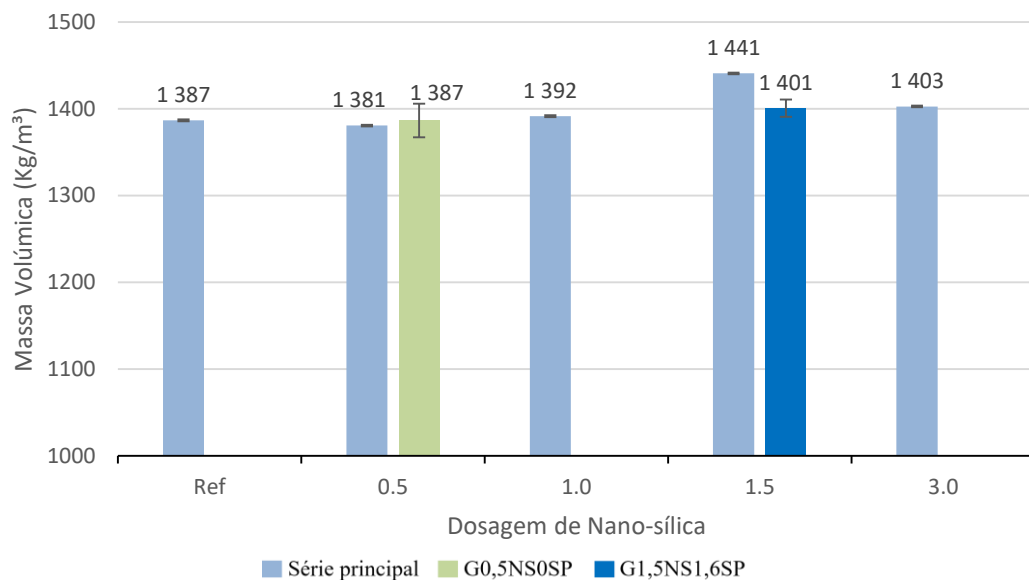


Figura 4.8 – Resultados de massa volúmica

4.2.2. Porosidade aberta

Esta porosidade resulta do espaço ocupado pela água durante o processo de amassadura, que evapora durante as condições de cura, criando, assim, ligações ao exterior do *grout*. Após esta explicação, entende-se por que motivo a quantidade de água é determinante no grau de porosidade de um *grout*. O ensaio de porosidade aberta permite calcular, em percentagem, o volume de poros abertos ao exterior. Desta forma, é possível quantificar a compactidade e a sua capacidade de absorção de água.

Através do gráfico da Figura 4.9, é visível que a introdução de nano-sílica incute uma redução na percentagem de vazios, em relação à amostra de referência e com diferente percentagem de SP. Tais resultados vão ao encontro dos obtidos na massa volúmica entre as misturas com e sem nano-sílica. Nas

4. Apresentação e discussão de resultados

amostras contendo nano-sílica, é possível analisar uma ligeira tendência entre elas, sendo que a porosidade é menor em função da maior dosagem de nano-sílica, à exceção do provete com 1,5% que atinge um valor inferior. Quanto maior for o teor de nano-sílica, mais água de amassadura será “consumida” no processo de hidratação dos ligantes, pois a nano-sílica, além de ser fortemente reativa, é um ligante com uma finura superior. Com um maior “gasto” de água, existirá uma menor quantidade de água livre do processo de amassadura, logo o volume de espaços ocupados anteriormente com este excesso de água é menor, dando origem ao menor volume de poros dentro da micro estrutura, como concluído por Jorne *et al.* (2012), criando assim ligações internas CSH mais densas, (Abreu *et al.*, 2017).

Ambas as misturas com alteração de SP reportaram um maior grau de porosidade em relação às misturas de igual dosagem de nano-sílica, o que demonstra uma elevada fluidez e grande dispersão entre as partículas, havendo mais água livre. Em consequência disso, surge uma maior evaporação criando maior porosidade e maior ligação ao exterior. Na dosagem de 0.5%NS0SP, a falta de agente dispersante promove a floculação da nano-sílica, originando uma maior porosidade devido à menor superfície específica e ao menor consumo de água para as reações pozolânicas (Kong *et al.*, 2015).

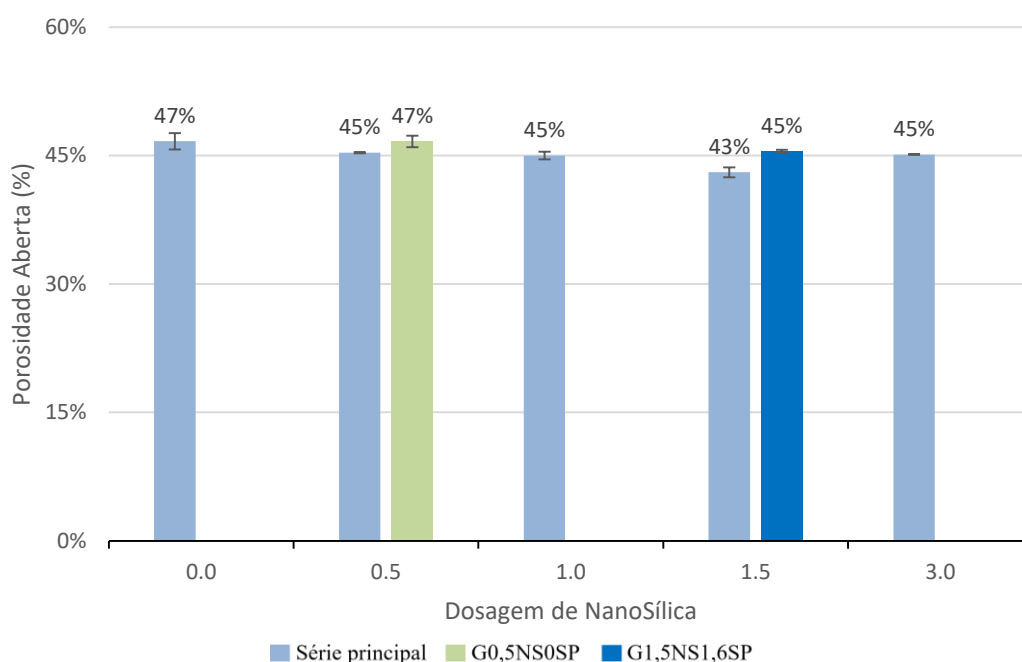


Figura 4.9 - Resultados de porosidade aberta

Em comparação com os resultados obtidos por Jorne *et al.*, (2012), o *grout* de referência apresenta uma porosidade menor que a do autor, no entanto, existiu uma grande evolução para as misturas que contêm nano-sílica, que apresentam uma redução da porosidade aproximadamente de 15%, em condições semelhantes às referidas pelo autor.

4.2.3. Absorção de água por capilaridade

Como já referido no capítulo 2.1.4, a água é um dos fatores mais prejudiciais à integridade dos materiais porosos. Face a isso, o ensaio de capilaridade tem como objetivo caracterizar o *grout* quanto à sua absorção em função do tempo. Esta absorção é diretamente influenciável pela porosidade aberta e dimensão dos poros (Jorne *et al.* 2012).

Na Figura 4.10, observa-se a curva de absorção capilar, construída até cerca das 144 horas de ensaio (6 dias), com a raiz do tempo em abcissas e a absorção capilar em ordenadas. A partir da Figura 4.10, constata-se que os provetes com adição de nano-sílica, na primeira fase, têm uma curva de absorção de água menos acentuada, caracterizando-se por um menor coeficiente de capilaridade, como demonstrado na Figura 4.11.

Estes valores são apoiados pelo ensaio de porosidade aberta, à exceção da mistura G1.5NS1.6SP, sendo que uma maior porosidade está associada às misturas com maior coeficiente de capilaridade. A progressão de ensaio é semelhante, em relação à adição de micro-sílica, por Jorne *et al.* (2012) e Baltazar, *et al.* (2017), no entanto, ambos obtiveram maiores valores de capilaridade para a micro-sílica, pelo que demonstra que a nano-sílica conduz a uma menor absorção capilar devido à menor porosidade. Já Baltazar obteve valores idênticos aos aqui apresentados para micro-sílica com agente redutor hidrofóbico. É de salientar, que a partir da composição de 1.0%NS, os ganhos deixam de ser consideráveis, como se pode verificar na Figura 4.11.

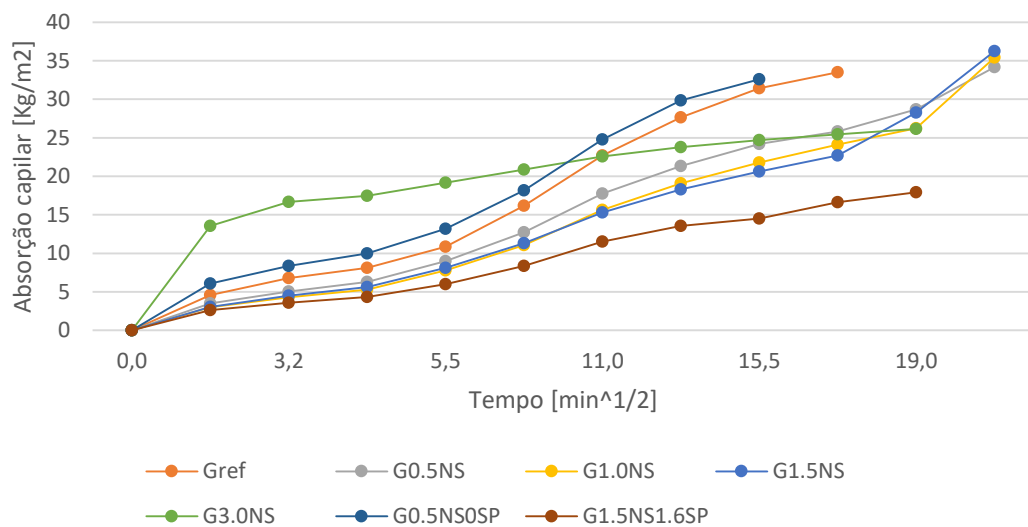


Figura 4.10 - Gráfico de absorção capilar das misturas

Também é possível verificar que as misturas, com e sem SP, exprimem comportamentos muito opostos, à semelhança de outros ensaios. Estes valores surgem em consenso com os obtidos pelo ensaio de porosidade aberta, relatando estas diferenças em função do agente desfloculante (SP). A inexistência de SP não promove a dispersão das partículas, criando-se aglomerados de micro-sílica, o que não permite uma reação pozolânica completa e tardia. Desta forma, a estrutura interna não é tão densa, atingindo uma maior porosidade e, conseqüentemente, uma maior absorção capilar. Já, pelo contrário, a mistura com elevado teor de nano-sílica tem uma maior reatividade pozolânica, uma maior dispersão de partículas e ligações CSH mais densas, promovendo uma reduzida porosidade.

Como é bem visível, a mistura G3.0NS descreve um comportamento atípico, resultando num coeficiente de capilaridade bastante superior às misturas antecedentes, o que não era esperado, pelo que leva a crer existir qualquer erro de ensaio. A partir de G1.0NS, não se evidencia qualquer ganho relevante.

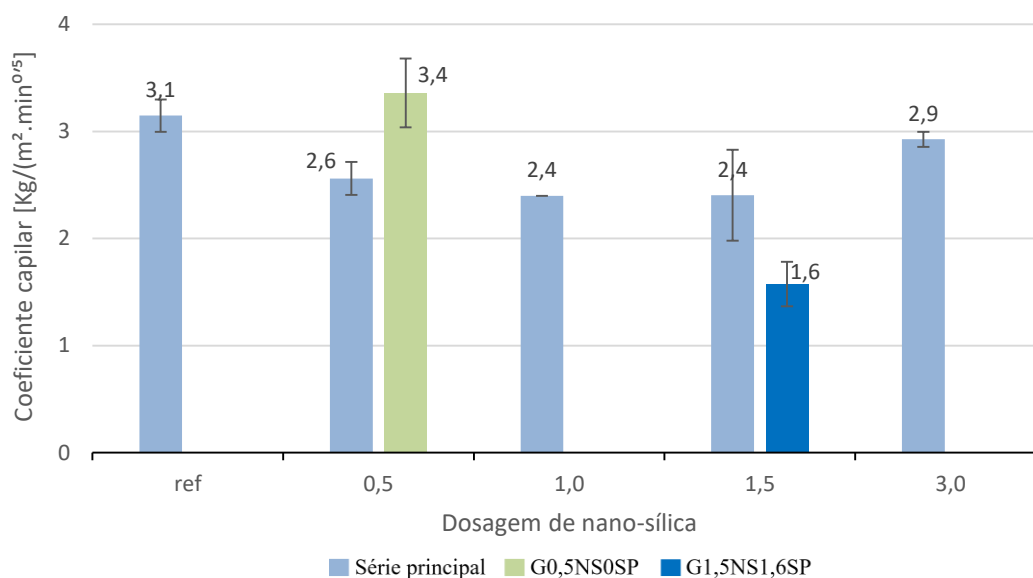


Figura 4.11 - Coeficiente de absorção capilar

4.2.4. Resistência à compressão

O ensaio de resistência à compressão é o ensaio de carga mais representativo, principalmente nos *grouts*, devido às condições e função a que se destinam na alvenaria reabilitada. Pelos gráficos apresentados na Figura 4.12, é possível verificar o incremento de resistência nas misturas com adição de nano-sílica em relação à mistura de referência, à exceção da mistura G0,5NS0SP, que apresenta valores abaixo da mistura de referência. Contrariamente os resultados obtidos, com micro-sílica, por Duran *et al.*, (2014), Qing *et al.*, (2007) e Baltazar *et al.*, (2014) são semelhantes aos obtidos por nano-sílica. A mistura com elevada percentagem de SP (G1,5NS1,6SP) apresenta uma maior resistência do que qualquer outra mistura. Apesar de não ser compreendido este valor, em relação aos dados obtidos da porosidade aberta, também apresenta um grande desvio-padrão entre os resultados da mesma mistura, podendo não corresponder à verdade total. Pode ainda aferir-se que as misturas, a partir da dosagem de 1,5% de nano-sílica, expressam ganhos de resistência que já não são muito significativos, contrariando assim Fernández *et al.*, (2013). Em comparação com a adição de micro-sílica, obtiveram-se resistências muito superiores às apresentadas no estudo de Jorne *et al.*, (2012). Qualquer um dos valores apresentados no gráfico é superior aos obtidos para caldas formuladas em laboratório à base de cal hidráulica, apresentadas por Mestre, (2013).

Em comparação com os resultados obtidos na porosidade aberta, verifica-se que a maioria deles se complementa, visto que uma maior resistência é caracterizada por uma menor porosidade. Este comportamento resulta do facto de a nano-sílica levar a reações acentuadamente pozolânicas por meio da reação com $\text{Ca}(\text{OH})_2$, resultando na formação de estruturas adicionais de silicato de cálcio hidratado (CSH), obtendo assim uma estrutura mais compacta (microestrutura) e, por conseguinte, maiores resistências à compressão.

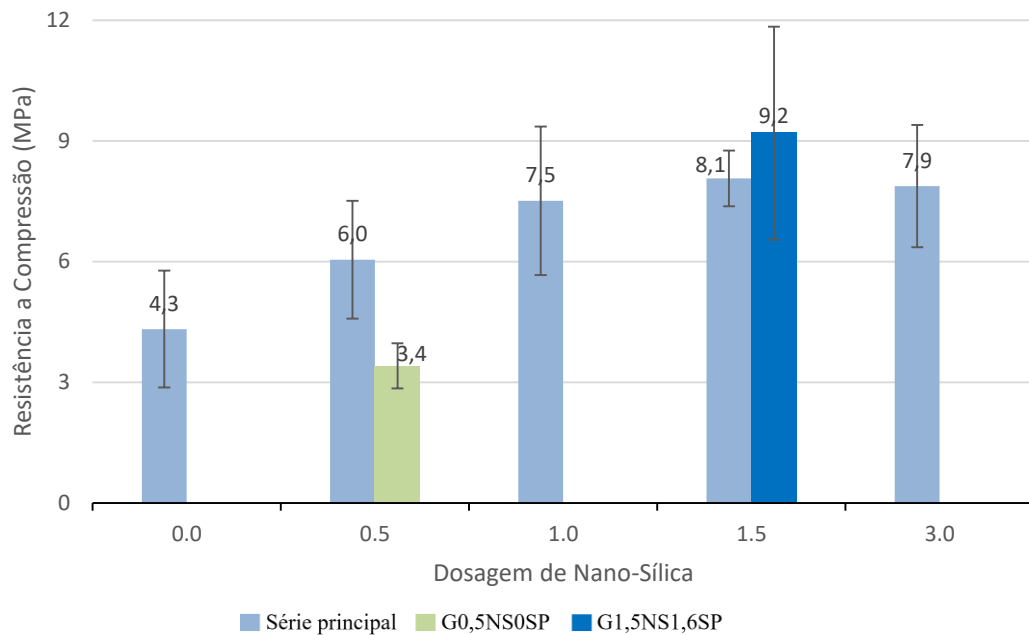


Figura 4.12 - Resultados de ensaio à compressão

Relativamente às misturas, que apresentam diferentes dosagem de SP, é observável que a ausência de SP, no caso de G0,5NS0SP, foi prejudicial ao desenvolvimento da resistência mecânica, verificando-se que a falta de SP na dosagem de 0.5NS reflete uma menor resistência mecânica que a mistura de referência. Desta forma, pode analisar-se que o efeito de nano-sílica não teve uma influência direta sem a operação conjunta do superplastificante. Por seu turno, o dobro da dosagem de SP, aplicada às misturas normais, elevou inesperadamente a resistência, algo que já vinha a ser observado por Fernández *et al.*, (2013).

4.2.5. Resistência à tração por flexão

O ensaio de resistência à tração por flexão permite determinar a resistência à fendilhação e ao desgaste de um *grout* para consolidação de revestimento.

Os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão não permitem tirar qualquer conclusão ou obter uma correlação possível com outros ensaios ou autores. Este incidente pode resultar das dimensões reduzidas dos provetes de ensaio, sendo necessário recorrer a peças de ajuste de máquina, ou a qualquer erro em fase anterior a esta.

De qualquer maneira, são apresentados, na seguinte Figura, os resultados obtidos para o ensaio de tração por flexão.

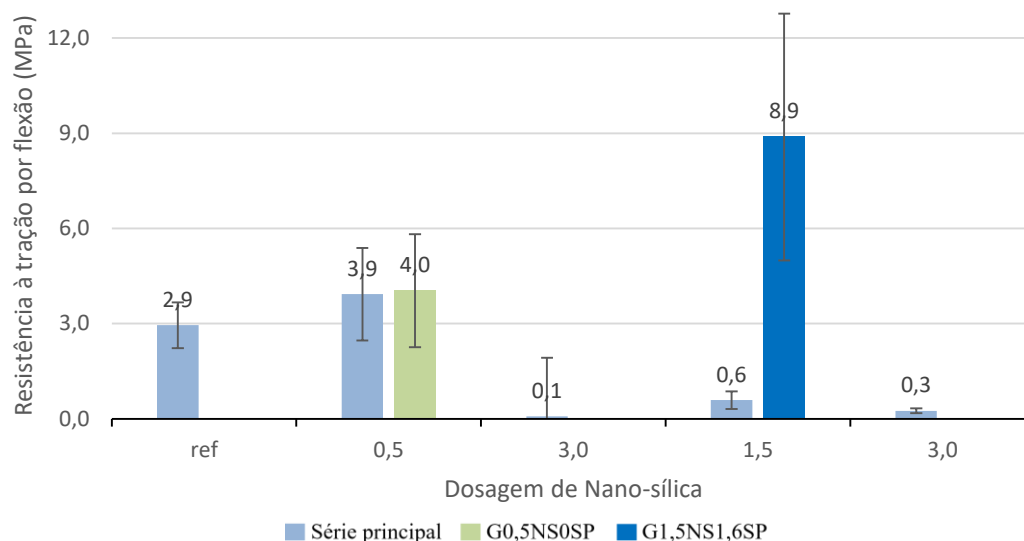


Figura 4.13 - Resultados de ensaio à flexão

4.2.6. Secagem

O ensaio de secagem tem como objetivo estudar a quantidade de água perdida pelos provetes após o ensaio de capilaridade, em função do tempo e de condições ambientes controladas. O processo de secagem pode ser repartido em três fases distintas: na primeira fase, o material é considerado saturado, com o início da secagem, a água líquida é transportada até à superfície do material (frente de secagem) devido maioritariamente a forças de capilaridade, iniciando-se a evaporação da água, na segunda fase, a frente de secagem recua para o interior do material, levando a um maior percurso da difusão de vapor e originando a diminuição da taxa de secagem. Esta fase começa quando deixa de existir água líquida, à superfície do provete, embora a frente de secagem continue a existir mais recuada, no interior do provete. A terceira fase é de carácter higroscópico, sendo a primeira de carácter capilar e a segunda de carácter capilar e higroscópico. Na terceira fase, a taxa de secagem diminui lentamente até ao equilíbrio higroscópico (Gomes, 2016).

Na Figura 4.14, são apresentadas as curvas de secagem para todos os *grouts*, onde se relaciona a massa de água retida em cada instante, em função do tempo. Pela sua análise, é observável que todas as misturas apresentem um comportamento semelhante, não existindo qualquer queda brusca na massa de água retidas. Embora o ensaio tenha decorrido durante vários dias, não se verificou um patamar de estabilização, mas sim uma tendência para tal.

No gráfico da Figura 4.15, é apresentada a taxa de secagem em função da dosagem de nano-sílica, pelo que traduz a rápida perda de água das misturas nos instantes iniciais (24 horas), em contacto com o meio ambiente controlado. Este fator é calculado através do declive do troço correspondente às primeiras 24 horas. Pela observação gráfica, é possível verificar que existe uma progressão inversa entre o aumento da dosagem de nano-sílica e a taxa de secagem, caracterizando uma menor permeabilidade, equiparando-se ao comportamento de argamassas cimentícias.

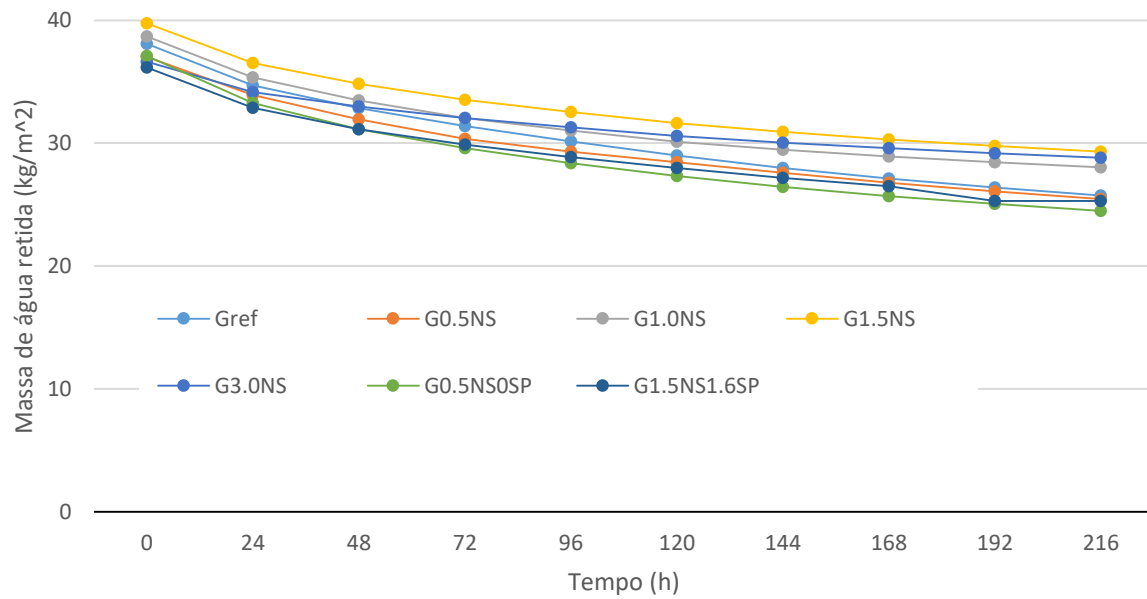


Figura 4.14 - Curvas de secagem

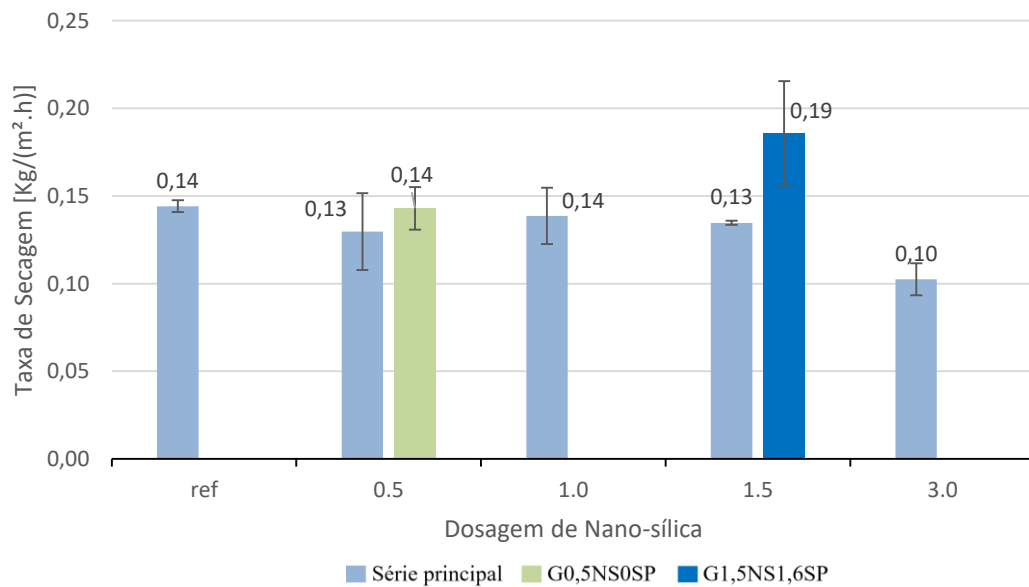


Figura 4.15 - Taxa de secagem

A Figura 4.16 exibe o índice de secagem, obtido ao longo de todo o processo de secagem, permitindo caracterizar as misturas em função da secagem. É de notar que existe uma tendência para o valor do índice de secagem aumentar com o aumento da dosagem de nano-silica. Desta forma, pode aferir-se que a nano-silica induz uma pior secagem instantânea aos *grouts* e aumentam globalmente o tempo de secagem. Estes valores aqui apresentados não eram os esperados, aproximando-se de valores semelhantes aos obtidos por Alves, (2016) para argamassas cimentícias. No entanto, o facto de a nano-silica originar *grouts* menos porosos e com uma reduzida porometria pode levar a uma menor facilidade de secagem, seguindo por isso, um comportamento idêntico ao de uma argamassa de cimento, onde é difícil obter uma boa permeabilidade ao vapor de água, devido à sua compacidade.

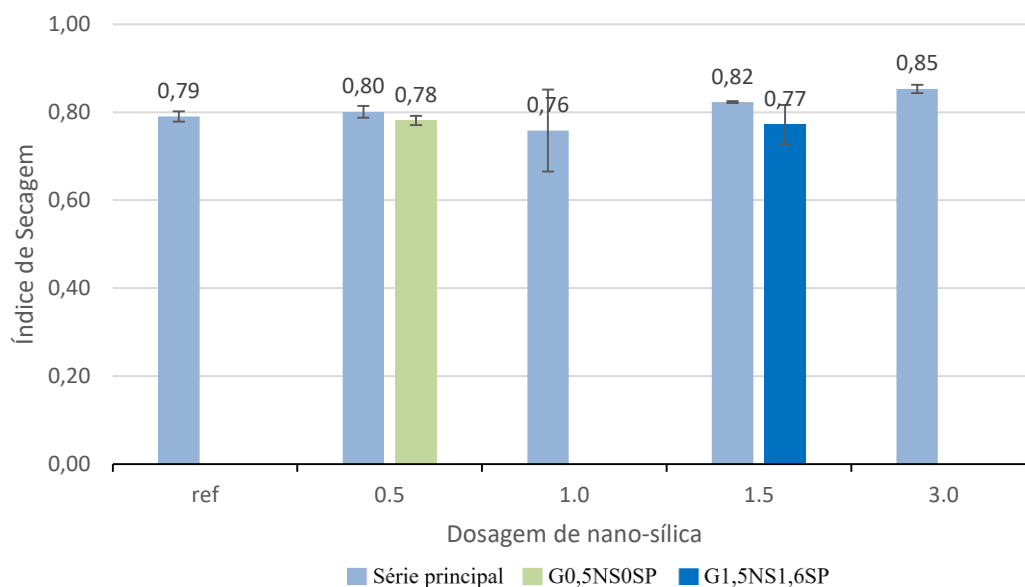


Figura 4.16 - Índice de secagem

4.2.7. Resistência ao ataque por cloretos

A resistência aos cloretos é um dos ensaios mais agressivos a que as amostras são sujeitas. Neste ensaio, determina-se a capacidade de resistências dos *grouts* à erosão, desgaste e empolamento promovido pela reação entre os silicatos e aluminatos presentes na estrutura juntamente com os cloretos. A avaliação deste ensaio processa-se através do aspeto visual após cada ciclo. Devido à dimensão reduzida das amostras, existe uma menor absorção de água destes, pelo que a sua degradação e expansão não se desenvolve tão rapidamente, como referenciado por Gomes, (2016), apresentando assim uma degradação em blocos. Desta forma, não foi viável avaliar a sua degradação quanto à perda de massa.

Como é possível ver na Figura 4.17, a evolução da dosagem de nano-sílica no desgaste dos provetes é positiva, ou seja, quanto maior a sua incorporação, menor é o desgaste das misturas à ação dos cloretos. No entanto, é bem visível que a mistura de referência tem uma grande capacidade de resistir a essa ação, desgastando-se menos em relação às misturas contendo nano-sílica.

Nos provetes com diferentes dosagens de SP, é possível avaliar pelo espetro que a adição do dobro de SP é muito prejudicial à mistura, precipitando rapidamente a destruição deste. Este resultado pode ser consequência de uma mistura mais fluida, em que vai existir uma maior retração inicial e mais facilmente penetram os sais dentro do provete. Pelo contrário, a inexistência de SP melhora a resistência a este agente, conferindo assim uma maior durabilidade.

A partir do 14º ciclo, pode comprovar-se que todas as misturas entraram em total estado de degradação e decomposição, não conferindo qualquer resistência.

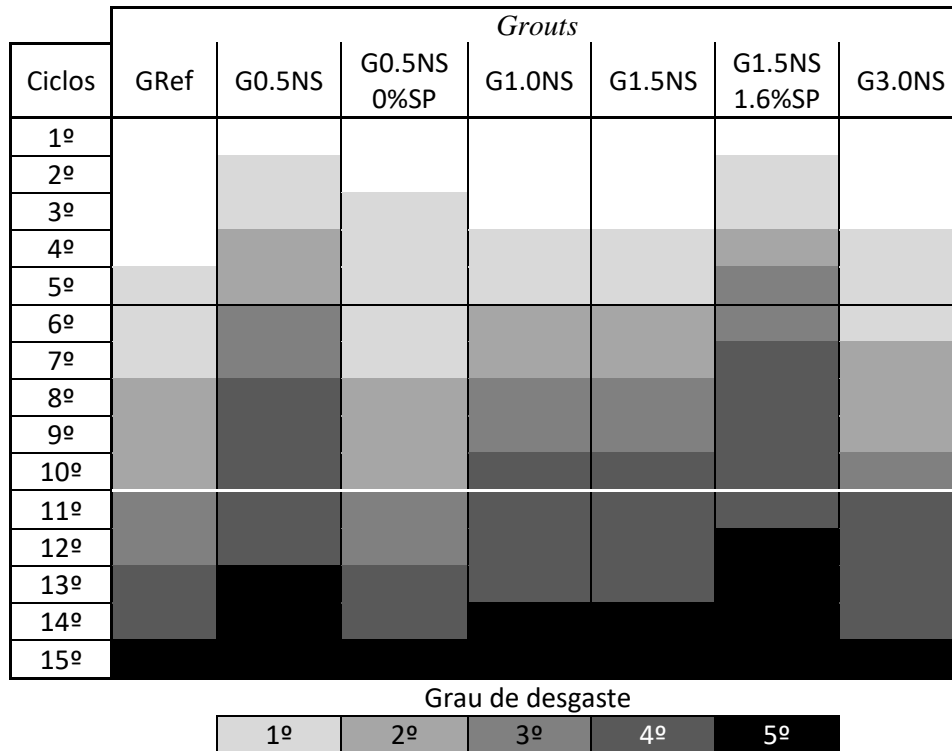


Figura 4.17 - Espectro de degradação das misturas em função do número de ciclos

Os cloretos, quando reagem com os aluminatos de cálcio hidratados da cal hidráulica, provocam reações expansivas, dando origem a uma deterioração do *grout* por perda de resistência e desagregação, como é possível ver na Figura 4.18. No entanto, o facto de a nano-sílica atuar com um elemento pozolânico vai desenvolver uma melhor durabilidade e resistência, como verificado por Flatt, (2004). Os mecanismos de transporte destes sais são condicionados pela resistência à penetração dos líquidos no meio poroso por forças de sucção capilar (Henriques, 2011), pelo que vai ao encontro dos resultados de porosidade aberta obtidos.

A resistência ao agente ambiental, como compostos à base de cloretos na incorporação de nano-sílica, aumentou de forma notória a durabilidade dos provetes diante desses ciclos, devido à reduzida porosidade e absorção de água. Quanto maior a percentagem de nano-sílica, na série principal, maior a resistência dos *grouts*, atrasando o ataque promovido por estes agentes, verificado também por Duran *et al.* (2014). Contudo é possível verificar que não existe qualquer melhoria significativa das misturas com nano-sílica face à mistura de referência.



Figura 4.18 – Evolução da deterioração dos provetes ao longo dos ciclos

4.2.8. Termogravimetria

Este ensaio tem como objetivo avaliar a evolução da massa do *grout* em função da temperatura. Para tal, as misturas são sujeitas a elevadas temperaturas e, à medida que esta evolui, parte da sua constituição interna vai-se alterando resultando na libertação de componentes voláteis. Perante os resultados obtidos, é possível identificar e quantificar quais os elementos constituintes dessa amostra, em função da perda de massa e temperatura alcançada.

Observando o gráfico da Figura 4.19, no segundo pico, correspondente à desidroxilação do hidróxido de cálcio, pode verificar-se que existe uma menor perda de massa nas misturas com o aumento da dosagem de nano-sílica. Este fenómeno pode ser explicado, devido à maior reatividade pozolânica entre a nano-sílica e os silicatos, o que leva a um maior “consumo” de compostos de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e, conseqüentemente, menor presença destes na sua constituição mineralógica, resultando numa menor perda de massa aos 500°C, como definido por Lanas *et al.*, (2004). A rápida reatividade da nano-sílica, devido à elevada atração entre os silicatos e a água livre, acelera desta forma o processo de hidratação da cal hidráulica natural, formando cristais e pequenos grupos homogêneos de CSH, como analisado por M. Liu *et al.*, (2016); Qing *et al.*, (2007).

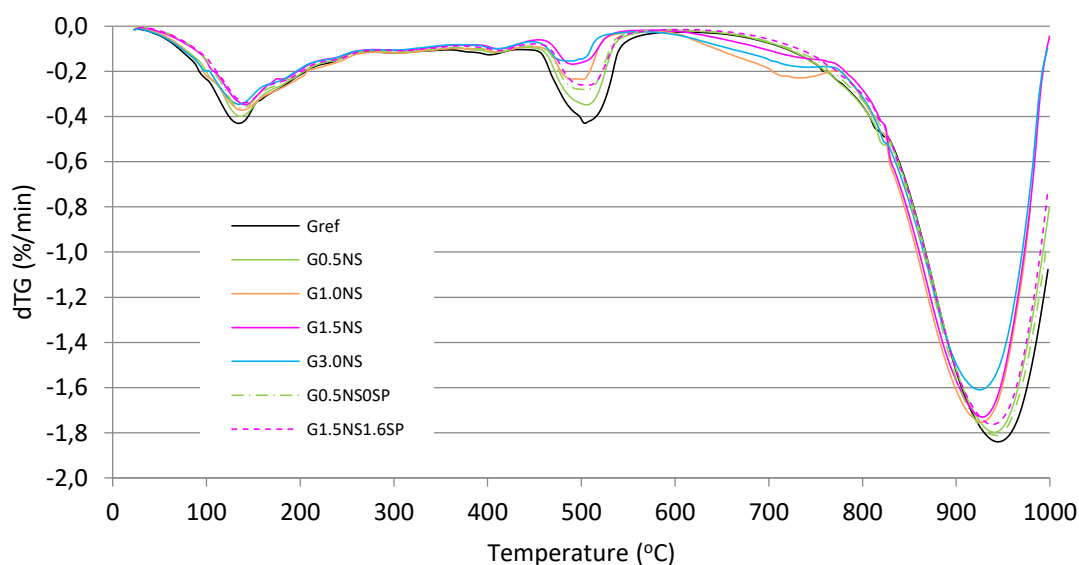


Figura 4.19 - Resultados do ensaio termogravimétrico

Segue-se a mesma linha de raciocínio, quanto ao processo de desenvolvimento do terceiro pico, correspondente à descarbonatação do carbonato de cálcio. Como é possível ver no gráfico da Figura 4.20, existe uma maior perda de massa por parte das misturas com menor percentagem de nano-sílica, devido à maior quantidade de água que origina o hidróxido de cálcio existente na mistura. Por conseguinte, menor reação com o dióxido de carbono proveniente da atmosfera. Por sua vez, a maior compacidade das amostras melhora a microestrutura interna, dificultando a entrada e a passagem de CO_2 no interior da mistura.

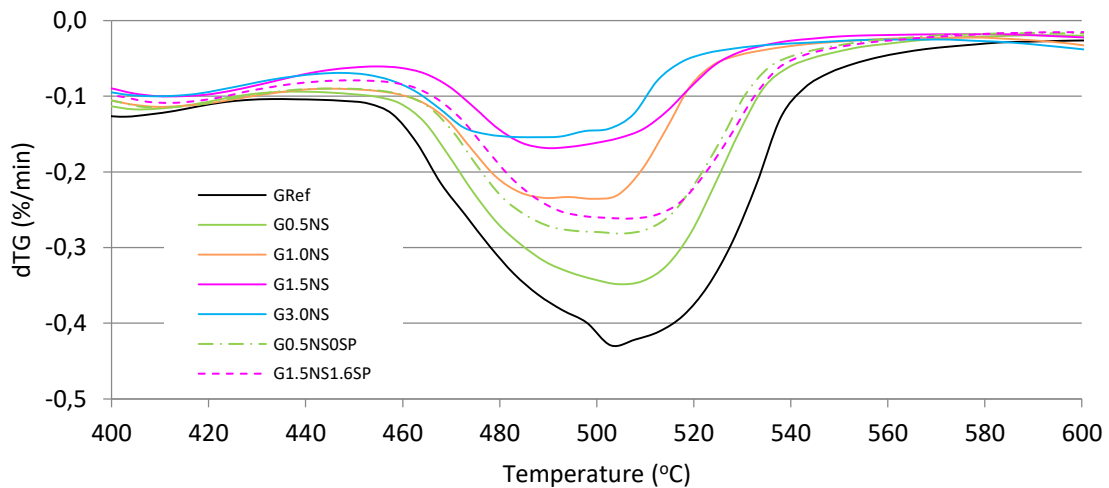


Figura 4.20 - Pormenor do pico de desidroxilação do hidróxido de cálcio

Baltazar *et al.*, (2014) descrevem um comportamento semelhante, com 2.0% sílica de fumo, ao observado pelas misturas acima de 1.0%NS.

Em comparação com os resultados obtidos por Matos, (2013), pode ver-se que os valores são semelhantes aos da amostra de referência, no entanto, verifica-se, no segundo pico, uma perda de massa muito superior para as amostras de Matos, o que leva a validar o raciocínio anteriormente descrito. Também é possível analisar que o pico de desidroxilação de hidróxido de cálcio tem um comportamento aos 91 dias igual à mistura com 1.0%NS. Em nova comparação com o mesmo autor, sem adição de SP, pode verificar-se que, durante o processo de descarbonatação do carbonato de cálcio, existe uma maior perda de massa, relativamente à adição de 0.5%NS, o que permite confirmar o processo de aceleração das reações pozolânicas por parte da nano-sílica, consumindo uma quantidade maior do material reativo.

4.3. Síntese geral dos resultados apresentados

Finalizada a apresentação, discussão e comparação dos resultados obtidos por cada ensaio, na Tabela 4.1, expõe-se uma síntese dos resultados obtidos.

Fazendo uma descrição, rápida e sucinta dos resultados explanados pela Tabela 4.1, designadamente em relação aos principais parâmetros do estado fresco e endurecido, na sua globalidade, a introdução de nano-sílica promove alterações, em relação ao habitual e normal comportamento dos *grouts*, utilizados na corrente área da construção.

No que diz respeito aos ensaios no estado fresco, observa-se uma evolução geral na consistência das misturas, com a introdução de nano-sílica, promovendo um aumento exponencial da tensão de cedência e na viscosidade, aproximadamente de 99% e 28%, respetivamente, originando uma redução do índice de fluidez na ordem dos 72%. Em consequência disso, existe uma menor perda de água por parte da mistura, reduzindo em cerca de 45%, a água perdida sob pressão.

4. Apresentação e discussão de resultados

Tabela 4.1 - Síntese global dos resultados obtidos nos ensaios realizados

Parâmetro de ensaio	<i>Grouts</i>							
	GRef	G0.5NS	G0.5NS 0%SP	G1.0NS	G1.5NS	G1.5NS 1.6%SP	G3.0NS	
Estado Fresco	τ_0 [Pa]	3,4	11,2	88,7	12,3	32,4	1,2	128,5
	η [Pa.s]	1,3	8,6	55,9	8,7	26,7	0,3	98,5
	IF [-]	0,6	0,3	0,17	0,26	0,19	0,79	0,17
	Retenção de água [ml]	4,9	3,2	3,9	2,8	2,8	2	2,7
Estado endurecido	MV [Kg/m ³]	1386,7	1380,7	1386,6	1391,6	1440,9	1400,6	1402,8
	P.A [%]	47	45	47	45	43	45	45
	CC [Kg/(m ² .min ^{0,5})]	3,15	2,56	3,36	2,4	2,4	1,57	2,93
	Rc [MPa]	4,3	6	3,4	7,5	8,1	9,2	7,9
	Rt [MPa]	2,9	3,9	4	0,1	0,6	8,9	0,3
	IS [-]	0,79	0,8	0,78	0,76	0,82	0,77	0,85
	TS [Kg/(m ² .h)]	0,144	0,13	0,143	0,139	0,135	0,186	0,102
	Resistência aos cloretos	Boa	Satisfatória	Boa	Satisfatória	Satisfatória	Péssima	Boa
	Termogravimetria (perda de massa a 500°C)	Extrema	Elevada	Grande	Média	Pequena	Pequena	Grande

Relativamente aos ensaios no estado endurecido, a massa volúmica não apresenta grande variação em relação à mistura de referência, tal como a porosidade aberta, que teve uma oscilação máxima de 4%, no entanto, embora curto esse intervalo, é possível verificar um interessante comportamento das misturas face à água, apresentando uma menor taxa de secagem e um respetivo índice de secagem superior, para uma maior dosagem de nano-sílica, demonstrando um processo desfavorável no incremento desta nano-sílica. Contrariamente ao ensaio de secagem, existe uma evolução favorável de 50% no coeficiente de capilaridade, garantido um bom comportamento quando em contacto direto com a água, devido à reduzida absorção de água por capilaridade. Desta forma, verifica-se que existe uma reduzida absorção de água, mas uma secagem mais lenta, em relação à mistura sem qualquer adição de nano-sílica.

A resistência à compressão é um dos parâmetros onde se verifica um aumento gradual e promissor, alcançando uma melhoria de 45%, pois a introdução de nano-sílica permitiu conceber uma estrutura interna mais compacta e, com isso, melhores resultados nas misturas em termos de compressão. Quanto à resistência oferecida pelas misturas, em condições adversas, expostas aos cloretos, embora com uma gama de resultados um pouco variável, é possível aferir que a adição de nano-sílica não assume qualquer tipo de melhoria ao ataque dos cloretos.

Em suma, pode aferir-se que a mistura G1.0NS assume os melhores resultados, quer nos parâmetros no estado fresco, quer nos endurecidos, uma vez que evidencia um aceitável comportamento reológico sem afetar os mecanismos de injeção, proporcionando a fluidez do fluxo de injeção a uma pressão aceitável e garantindo simultaneamente boas propriedades no estado endurecido. A sua estrutura interna também proporciona uma redução na porosidade e, conseqüentemente, uma influência geral positiva face ao comportamento em contacto com a água.

5. Conclusão e desenvolvimentos futuros

No presente capítulo, são apresentadas as considerações finais desenvolvidas ao longo desta investigação, avaliando de uma forma global e correlacionando todos os aspectos abordados. Por fim, são ainda apresentadas sugestões consideradas importantes para o desenvolvimento de futuros trabalhos no seguimento deste.

5.1. Conclusões gerais

Ao longo da presente dissertação, foram propostos objetivos, de forma a adquirir e a contribuir para um maior conhecimento da comunidade científica sobre *grouts* de cal hidráulica natural com a introdução de nano-sílica e o seu conseqüente efeito no desempenho dos *grouts*. Para isso, foram realizados ensaios no estado fresco e endurecido, observando o seu comportamento reológico, físico e mecânico. Estes resultados foram comparados entre si e com outros autores com estudos semelhantes à base de cal hidráulica natural.

5.1.1. Parâmetros reológicos e termogravimétrico

Na figura ilustrativa, Figura 5.1, é apresentada a evolução dos parâmetros reológicos, a tensão de cedência, viscosidade plástica e o índice de fluidez de todas as misturas à exceção de G0.5NS0SP e G1.5NS1.6SP. Como é possível observar na figura, todos os parâmetros têm uma progressão ascensional, um aumento da dosagem de nano-sílica. Inversamente proporcional aos parâmetros anteriores, o índice de fluidez decresce.

Avaliando conjuntamente a tensão de cedência e a viscosidade plástica, observa-se que ambos os parâmetros apresentam um crescimento significativo proporcional ao aumento da dosagem de nano-sílica introduzido na mistura. Devido ao aumento de nano-sílica na mistura, é natural existir um maior consumo de água no envolvimento destas, provocando a redução de água disponível. Em consequência disso, o índice de fluidez baixa e o *grout* assume uma maior consistência, refletindo-se numa maior viscosidade, como demonstrado no gráfico da Figura 5.1. Esses parâmetros têm uma grande influência no processo de injeção.

Como se pode constatar, a introdução de nano-sílica nas misturas promove uma alteração inicial de 50% no índice de fluidez, em relação à mistura de referência, apresentando uma menor diferença nas misturas seguintes. No que diz respeito ao quociente entre a tensão de cedência e a viscosidade plástica, verificamos que atinge um valor constante, o que ajuda a constatar que a nano-sílica tem uma influência direta e conjunta na tensão de cedência e na viscosidade plástica.

Tendo em conta os resultados provenientes dos ensaios reológicos, pode avaliar-se que, a partir da dosagem de 1.5%NS, os resultados obtidos não se adequam ao processo de injeção de caldas, em comparação com os estudos de Baltazar, *et al.*, (2014) e Jorne *et al.*, (2016), sendo necessário impor uma elevada pressão de injeção para obter um escoamento fluido com baixa velocidade de escoamento devido à grande viscosidade apresentada pelo *grout*, comprometendo assim todo o processo e segurança do meio injetado.

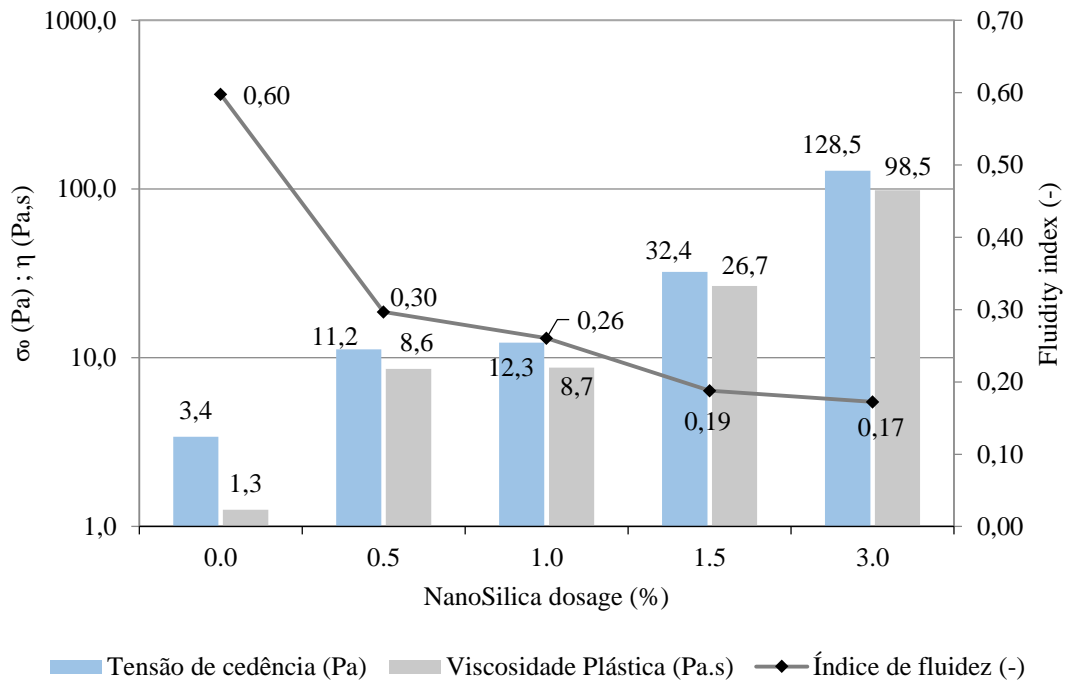


Figura 5.1 - Comparação entre σ_c , η , índice de fluidez

5.1.2. Parâmetros mecânicos e porosidade

Nas Figura 5.2 e Figura 5.3, apresenta-se a evolução da massa volúmica e da resistência à compressão em função do respetivo grau de porosidade. Analisando as figuras, observa-se que ambos os parâmetros sobem numa proporção indireta à porosidade, ou seja, quando a resistência à compressão e massa volúmica sobem, diminui o grau de porosidade.

No geral, a resistência à compressão apresenta um aumento gradual à medida que a percentagem de nano-sílica aumenta, já em termos de porosidade aberta e massa volúmica, não se refletem variações tão expressivas, como no parâmetro anterior, perante a substituição do ligante por nano-sílica, que contém uma superfície específica superior. Utilizando a mesma quantidade de água para a amassadura, durante a cura das misturas, o facto de existir uma menor quantidade de água livre, que vai diminuir a quantidade de água evaporada durante esse processo, resulta numa estrutura menos porosa. Como se pode observar no gráfico da Figura 5.3 todos os valores estão de acordo com a respetiva evolução dos parâmetros.

Ao nível da resistência mecânica, é possível observar que há uma dispersão muito grande em termos de resultados individuais, no entanto, existe uma melhoria aproximada de 50% numa diferença de 1.5% de nano-sílica, o que demonstra uma possível aptidão destas partículas para o incremento de resistência mecânica do meio injetado, em função do meio poroso e da injetabilidade do *grout*, de forma a garantir um total preenchimento de vazios e uma elevada compatibilidade de ligação entre os elementos constituintes. Analisando o gráfico da Figura 5.3 com os valores de resistência à compressão e da porosidade aberta, é perceptível a total complementaridade entre estes parâmetros, pois, como era esperado, uma menor porosidade, resultante de uma maior massa volúmica, origina uma maior resistência mecânica das misturas, decorrente de uma maior formação de ligações CSH na microestrutura interna, como já explicado anteriormente, que proporciona uma maior compactidade da mistura.

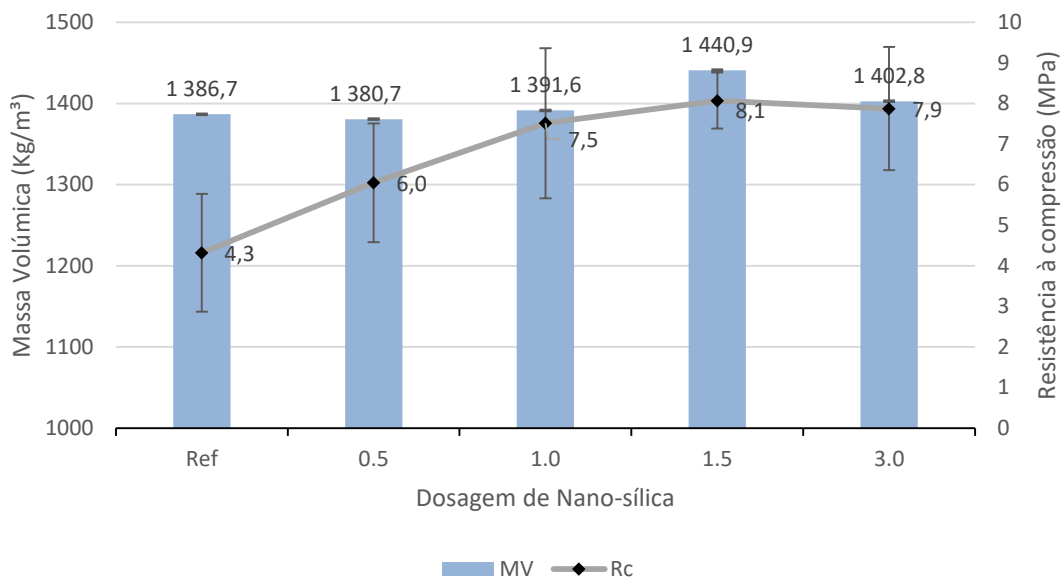


Figura 5.2 - Comparação entre MV, Rc

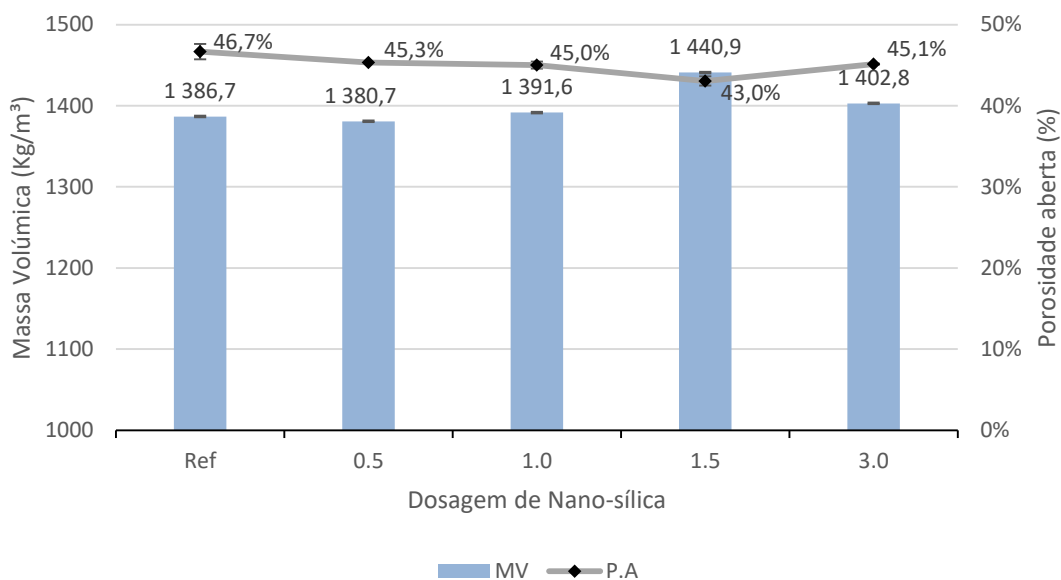


Figura 5.3 – Comparação entre MV e P.A

Assim, conclui-se que o aumento da dosagem de nano-sílica nas misturas introduz um acréscimo de resistência aos *grouts*, possibilitando uma maior carga aplicada sem obter qualquer tipo de deformação no interior da estrutura injetada.

5.1.3. Comportamento face à água

A avaliação do comportamento do *grout* face à água efetuou-se através de ensaios de absorção de água por capilaridade e de secagem. Na Figura 5.4, é apresentado um gráfico que relaciona três parâmetros importantes no que diz respeito à capacidade do *grout*, quando em contacto direto com a água ou em meios húmidos, sendo eles a capacidade de absorção de água por capilaridade, a porosidade aberta e o índice de secagem.

5. Conclusão

O índice de secagem, que representa a evolução geral nas misturas ao longo do processo de secagem, apresenta um crescimento gradual não muito expressivo, proporcional ao aumento de dosagem de nano-sílica, atingindo uma diferença máxima aproximada de 8%, em relação à mistura de referência. Este comportamento deve-se à reduzida porometria apresentada pelas misturas com nano-sílica, que dificultam essa secagem devido à diminuta comunicação dos poros com o exterior. Quanto ao coeficiente de capilaridade, assume um valor máximo no *grout* de referência e um progresso descendente, verificando uma diminuição aproximada de 23% para as misturas com 1.5%NS. Assim, observa-se que os *grouts* com nano-sílica caracterizam uma redução da capacidade de absorção de água, através da capilaridade. Como visto anteriormente, os valores calculados para a porosidade aberta, apresentam um decréscimo gradual, representando uma menor quantidade e disponibilidade dos poros para absorver água por meio das forças capilares. Este valor depois assume um patamar constante.

A partir deste conjunto de resultados, é possível observar que a introdução de nano-sílica constitui um comportamento positivo, no que diz respeito, à pequena capacidade de absorção de água por capilaridade, porém, apresenta um tempo de secagem muito lento quando sujeito às condições ambiente, em comparação com a mistura de referência. É possível afirmar que as misturas em estudo são passíveis de serem injetadas, no interior de paredes de alvenaria antiga, visto que a água apenas atingirá o interior deste elemento sob a forma de vapor de água, não estando diretamente em contacto com a água da chuva. Embora, existam outras formas de a água ter acesso ao interior deste elemento devido ao tipo e época de construção, a fraca secagem por parte do *grout* é compensada pela reduzida capilaridade. Assim pode-se garantir uma reduzida absorção capilar, favorecendo os parâmetros positivos e otimizando os negativos.

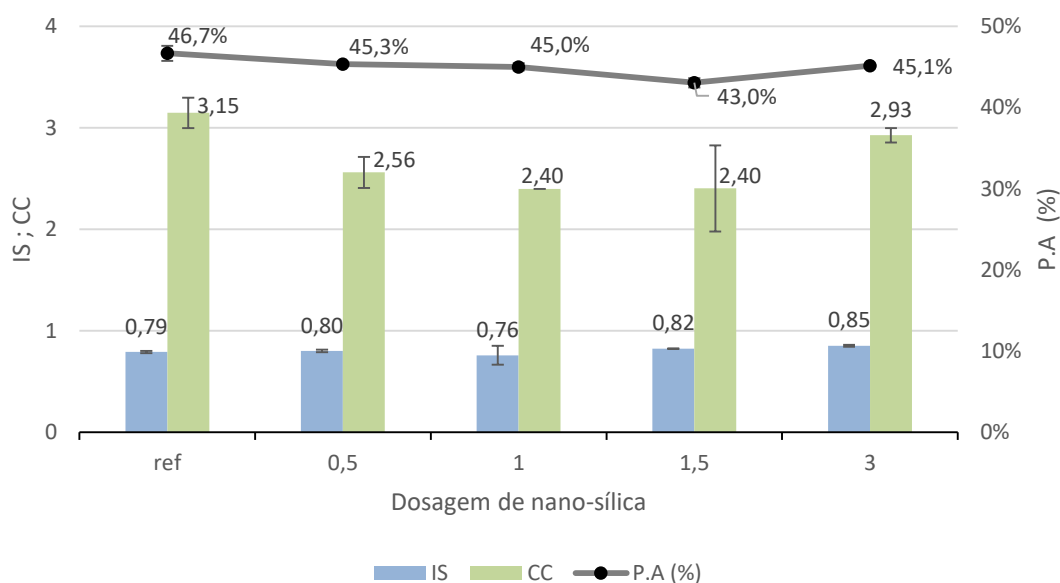


Figura 5.4 - Comparação entre IS, CC e P.A

Após demonstrados e analisados todos os resultados obtidos nos respectivos ensaios, e feita a sua correlação entre eles, na Tabela 5.1, é apresentado um resumo das principais alterações, promovidas pelo incremento de nano-sílica nos *grouts*, de forma a avaliar a sua evolução no respetivo ensaio. Na primeira coluna da Tabela 5.1, é apresentada a “evolução”, em termos quantitativos, de cada parâmetro ensaiado. Já na segunda coluna é exposto, de forma qualitativa, o “efeito” causado nos *grouts*, pela respetiva evolução.

Tabela 5.1 - Evolução dos parâmetros de ensaio promovido pela incorporação de nano-sílica

Parâmetros de ensaio	Evolução	Efeito
Viscosidade plástica [Pa.s]	↑	-
Índice de fluidez [-]	↓	-
Retenção de água [ml]	↑	+
Massa volúmica [Kg/m ³]	↑	+
Porosidade Aberta [%]	↓	+
Coefficiente de capilaridade [Kg/(m ² .min ^{0,5})]	↓	±
Resistência à compressão [MPa]	↑	+
Resistência à tração [MPa]	×	×
Índice de secagem [-]	↑	-
Taxa de secagem [Kg/(m ² .h)]	↓	-
Resistência aos cloretos	↑	×

Em que: ▪ (↑) - aumento; ▪ (↓) - Redução ▪ (+) - positivo ▪ (-) - negativo ▪ (×) – incerto

5.2. Considerações finais

O grande foco da presente dissertação foi avaliar o comportamento de *grouts*, à base de cal hidráulica natural com introdução de nano-sílica, de forma a avaliar e validar a sua viabilidade de utilização de nano-sílica como elemento de adição. Embora grande parte dos estudos desenvolvidos seja à base de cimento, existem alguns estudos no âmbito da incorporação de micropartículas e variação de superplastificante em *grouts* à base de cal hidráulica natural. Contudo, este estudo assume-se como um dos pioneiros na utilização de *grouts* para consolidação de alvenarias com nano-sílica.

A nano-sílica é um subproduto proveniente da indústria ferro-siliciosa, sujeito a um processo de moagem e tratamento de superfície, antes de adquirirem o formato final, de forma a ser possível a sua incorporação em injeção de *grouts*. Após esse processo, foram formuladas diferentes misturas, com um único fator variável, a percentagem de nano-sílica. Por seu turno, foram desenvolvidas duas misturas com diferentes dosagens de superplastificante, de modo a avaliar o seu comportamento em comparação com a mesma percentagem de nano-sílica. No fim, foram realizados os ensaios e obtidos os resultados já descritos e comentados anteriormente.

Após a realização do estudo, foi possível retirar algumas conclusões, Desde já, foi visível que o uso de nano-sílica provoca alterações significativas nas propriedades do *grout* fresco e endurecido.

Relativamente aos ensaios, de uma forma geral, os resultados obtidos foram ao encontro do que era expectável, também comprovado por estudos realizados por outros autores. Desta forma, é possível caracterizar a nano-sílica como uma adição viável a introduzir em *grouts*, para consolidação de alvenarias antigas. No entanto, é necessário desenvolver mais estudos posteriores que serão apontados no ponto seguinte.

Em relação às propriedades frescas, conclui-se que a adição de nano-sílica promove a alteração de alguns fatores positivos e negativos de injetabilidade, como a viscosidade plástica e a tensão de cedência.

No entanto, pode-se aferir que a adição ou remoção de superplastificante ajuda na obtenção das características dos *grouts* relativamente à sua função. Desta forma, a introdução de nano-sílica em caldas de injeção, garante o cumprimento dos requisitos apresentados ao longo desta dissertação para se efetuar a consolidação das paredes de alvenaria antiga.

Quanto às propriedades no estado endurecido, um aumento da presença de nano-sílica na composição do *grout* de cal hidráulica natural está associado a uma menor porosidade aberta e conseqüentemente obtém-se uma maior redução da exposição ao ataque dos cloretos. Em relação às resistências mecânicas, a elevada finura e reatividade da nano-sílica, combinada com a cal livre, permite uma cristalização adicional, resultando daí uma estrutura interna de cal hidráulica significativamente mais densa, dando origem a maiores resistências mecânicas. Face ao referido anteriormente, pode concluir-se que o aumento do teor de nano-sílica na composição dá origem a uma melhoria das propriedades de *grout* endurecido.

Em suma, considera-se que foram atingidos os objetivos que foram propostos no início da presente dissertação, iniciando desta forma um percurso de desenvolvimento desta componente em novos elementos e soluções construtivas.

5.3. Desenvolvimentos futuros

Com o fim da dissertação, é necessário concluir os estudos iniciados na presente dissertação. O campo de *grouts*, para a consolidação de alvenarias antigas com introdução de nano-sílica, ainda se encontra numa fase inicial, como comprovado pela pouca bibliografia existente. Assim, para uma melhor compreensão do tema abordado, sugerem-se os seguintes estudos:

- Caracterizar as misturas quanto à sua estabilidade de forma a analisar o seu comportamento face à sua homogeneidade.
- Avaliar a porometria através da técnica de porosimetria por intrusão de mercúrio, de forma a saber a dimensão dos poros e a influência da nano-sílica.
- Realizar ensaios de aderência, de forma a caracterizar os *grouts* com nano-sílica quanto à sua ligação com os restantes elementos constituintes do meio poroso.
- Avaliar as características oferecidas pela nano-sílica, nos diversos ensaios, de forma a avaliar a sua influência a longo prazo.
- Avaliar novas formulações de *grouts*, de a/l e SP, com o intuito de incorporar uma maior dosagem de nano-sílica e acompanhar o seu comportamento no estado endurecido.
- Estudar a influência de diferentes procedimentos de amassadura no comportamento de *grouts* com nano-sílica.
- Simular e desenvolver outros estudos na aplicação/injeção de *grouts* em modelos reduzidos que reproduzam as propriedades físicas e mecânicas de uma alvenaria antiga.
- Realizar testes em *grouts* com incorporações simultâneas de adições e adjuvantes, como por exemplo, hidrófugos, pozolanas e nano-sílica.

Referências bibliográficas

- A. Saisi, C. T. L. B. (2000). Investigation procedures for the diagnosis of historic masonries. *Construction and Building Materials*, *14*, 199–233.
- Abreu, G. B., Mota, S., Costa, M., Gumieri, A. G., Márcio, J., & Calixto, F. (2017). Mechanical properties and microstructure of high performance concrete containing stabilized nano-silica. *Revista Matéria*, 1517–7076.
- Almeida, C., Guedes, J. P., Arêde, A., Costa, C. Q., & Costa, A. (2012). Physical characterization and compression tests of one leaf stone masonry walls. *Construction and Building Materials*, *30*, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.11.043>
- Alves, R. M. (2016). Argamassas no Arquipélago da Madeira Caracterização da “Brita Lavada.” *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal*.
- Anzani, A., Binda, L., Fontana, A., & Henriques, J. P. (2004). An experimental investigation on multiple-leaf stone masonry. *13th International Brick and Block Masonry Conference Amsterdam*. Retrieved from <http://www.hms.civil.uminho.pt/ibmac/2004/185.pdf>
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M. A., & Jorne, F. (2012). Optimisation of flow behaviour and stability of superplasticized fresh hydraulic lime grouts through design of experiments. *Construction and Building Materials*, *35*, 838–845. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.04.084>
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M. A., Jorne, F., & Cidade, M. T. (2013). The use of rheology in the study of the composition effects on the fresh behaviour of hydraulic lime grouts for injection of masonry walls. *Rheol Acta*, *52*, 127–138. <https://doi.org/10.1007/s00397-013-0674-x>
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M. A., Jorne, F., & Cidade, M. T. (2014). Combined effect of superplasticizer, silica fume and temperature in the performance of natural hydraulic lime grouts. *Construction and Building Materials*, *50*, 584–597. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.005>
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M. A., Rocha, D., & Cidade, M. T. (2017). Experimental Characterization of Injection Grouts Incorporating Hydrophobic Silica Fume. *Journal of Materials in Civil Engineering*, *29*(10), 4017167. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002021](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002021)
- Baltazar, L. G., Henriques, F. M. A., & Teresa, M. (2015). Contribution to the design of hydraulic lime-based grouts for masonry consolidation. *Journal of Civil Engineering and Management*, *21*(6), 698–709. <https://doi.org/10.3846/13923730.2014.893918>
- Barnes, H. A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics - University of Wales. ISBN. <https://doi.org/10.1126/science.1201543>
- Barnes, H. A., Hutton, J. F., & Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. Rheology series, Elsevier, Amsterdam.
- Biçer-s, B., Griffin, I., Palazzo-Bertholon, B., & Rainer, L. (2009). Lime-based injection grouts for the conservation of architectural surfaces. *Reviews in Conservation*, *10*(September), 3–17. <https://doi.org/10.1179/sic.2010.55.Supplement-1.3>
- Binda, L., Modena, C., Baronial, G., & Abbaneol, S. (1997). Repair and investigation techniques for stone masonry walls. *Construction and Building Materials*, *11*(3), 133–142.
- Binda, L., Saisi, A., & Tiraboschi, C. (2000). Investigation procedures for the diagnosis of historic masonries. *Construction and Building Materials*, *14*, 199–233.

- Bras, A., & Henriques, F. M. A. (2009). The influence of the mixing procedures on the optimization of fresh grout properties. *Materials and Structures*, 42(10), 1423–1432. <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9461-z>
- Bras, A., & Henriques, F. M. A. (2012). Natural hydraulic lime based grouts – The selection of grout injection parameters for masonry consolidation. *Construction and Building Materials*, 26(1), 135–144. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.05.012>
- Bras, A., Henriques, F. M. A., & Cidade, M. T. (2010). Effect of environmental temperature and fly ash addition in hydraulic lime grout behaviour. *Construction and Building Materials*, 24(8), 1511–1517. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2010.02.001>
- Cardoso, T. (2015). Influência da exsudação e da perda de água nas propriedades reológicas de grouts. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal*.
- Carta de Atenas. (1931). *Conferência Internacional de Atenas Sobre O Restauro Dos Monumentos Serviço*, 1–35. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- Carta de Veneza. (1964). *IIº Congresso Internacional de Arquitectos E Técnicos de Monumentos Históricos*. Retrieved from <http://www.patrimoniocultural.gov.pt/media/uploads/cc/CartadeVeneza.pdf>
- Costa, J., Veiga, R., & Faria, P. (2016). Materiais nanoestruturados para aplicação em edifícios históricos. In *Congresso Ibero-Americano “Património, suas Matérias e Imatérias”* (pp. 131–132).
- Duran, A., Navarro-Blasco, I., Fernández, J. M., & Alvarez, J. I. (2014). Long-term mechanical resistance and durability of air lime mortars with large additions of nanosilica. *Construction and Building Materials*, 58, 147–158. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.030>
- Faria, P., Silva, V., Grilo, J., Carneiro, J., Branco, T., Mergulhão, D., & Antunes, R. (2011). Argamassas compatíveis com alvenarias históricas com base em cal hidráulica natural. In *Conferência Internacional sobre Reabilitação de Estruturas Antigas de Alvenaria*.
- Fernández, J. M., Duran, A., Navarro-Blasco, I., Lanás, J., Sirera, R., & Alvarez, J. I. (2013). Influence of nanosilica and a polycarboxylate ether superplasticizer on the performance of lime mortars. *Cement and Concrete Research*, 43(1), 12–24. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.10.007>
- Flatt, R. J. (2004). Towards a prediction of superplasticized concrete rheology. *Materials and Structures*, 37(5), 289–300. <https://doi.org/10.1007/BF02481674>
- Ge, Z., & Gao, Z. (2008). Applications of Nanotechnology and Nanomaterials in Construction. *First Internat. Conf.on Constr. In Develop. Countries (ICCIDC-I): “Advancing and Integrating Construction Education, Research & Practice”*, Karachi, Pakistan, 235–240.
- Gemert, D. Van, Ignoul, S., Brosens, K., & Toumbakari, E.-E. (2015). Consolidation and Strengthening of Historical Masonry by Means of Mineral Grouts: Grout Development. *Restoration of Buildings and Monuments*, 21(1), 29–45. <https://doi.org/10.1515/rbm-2015-0004>
- Gomes, J. (2016). Caracterização experimental do comportamento reológico e mecânico de grouts com hidrófugo vegetal. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal*.
- Gu, Y., Ran, Q., Shu, X., Yu, C., Chang, H., & Liu, J. (2016). Synthesis of nanoSiO₂@PCE core-shell nanoparticles and its effect on cement hydration at early age. *Construction and Building Materials*, 114, 673–680. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.093>
- Haruehansapong, S., Pulngern, T., & Chucheepsakul, S. (2017). Effect of Nanosilica Particle Size on the Water Permeability, Abrasion Resistance, Drying Shrinkage, and Repair Work Properties of Cement Mortar Containing Nano-SiO₂. *Research Article*, 2017, 1–12.

- Henriques, F. (2011). Humidade em Paredes. *LNEC, Laboratório Nacional de Engenharia Civil*.
- Horszczaruk, E., Mijowska, E., Cendrowski, K., Mijowska, S., & Sikora, P. (2014). Effect of incorporation route on dispersion of mesoporous silica nanospheres in cement mortar. *Construction and Building Materials*, 66, 418–421. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.061>
- Hou, P., Qian, J., Cheng, X., & Shah, S. P. (2015). Effects of the pozzolanic reactivity of nanoSiO₂ on cement-based materials. *Cement and Concrete Composites*, 55, 250–258. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.014>
- Jorne, F., & Henriques, F. M. A. (2016). Evaluation of the grout injectability and types of resistance to grout flow. *Construction and Building Materials*, 122, 171–183. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.06.032>
- Jorne, F., Henriques, F. M. A., & Baltazar, L. G. (2012). Análise das propriedades de grout endurecido. *4º Congresso de Patología Y Rehabilitación de Edificios*.
- Jorne, F., Henriques, F. M. A., & Baltazar, L. G. (2015). Evaluation of consolidation of different porous media with hydraulic lime grout injection. *Journal of Cultural Heritage*, 16, 438–451. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.10.005>
- Jorne, F., Henriques, F. M. A., & Baltazar, L. G. (2015). Influence of superplasticizer, temperature, resting time and injection pressure on hydraulic lime grout injectability. Correlation analysis between fresh grout parameters and grout injectability. *Journal of Building Engineering*, 4, 140–151. <https://doi.org/10.1016/j.jobe.2015.08.007>
- Jorne, F., Henriques, F. M. A., & Baltazar, L. G. (2015). Injection capacity of hydraulic lime grouts in different porous media. *Materials and Structures*, 48, 2211–2233. <https://doi.org/10.1016/j.culher.2014.10.005>
- Kong, D., Corr, D. J., Hou, P., Yang, Y., & Shah, S. P. (2015). Influence of colloidal silica sol on fresh properties of cement paste as compared to nano-silica powder with agglomerates in micron-scale. *Cement and Concrete Composites*, 63, 30–41. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.08.002>
- Lanas, J., Bernal, J. L. P., Bello, M. A., & Galindo, J. I. A. (2004). Mechanical properties of natural hydraulic lime-based mortars. *Cement and Concrete Research*, 34(12), 2191–2201. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.02.005>
- Leaflet, T. (2008). Mode of Action of Superplasticizers for cement based construction materials. *BASF, The Chemical Company, March*.
- Liu, H. Y., Wang, G. T., Mai, Y. W., & Zeng, Y. (2011). On fracture toughness of nano-particle modified epoxy. *Composites Part B: Engineering*, 42(8), 2170–2175. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.05.014>
- Liu, M., Zhou, Z., Zhang, X., Yang, X., & Cheng, X. (2016). The synergistic effect of nano-silica with blast furnace slag in cement based materials. *Construction and Building Materials*, 126, 624–631. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.078>
- Luso, E. C. (2012). Análise Experimental de Caldas à Base de Cal para Injeção de Alvenaria Antiga. *Tese de Doutorado, Universidade Do Minho, Escola de Engenharia*.
- Luso, E., & Lourenço, P. B. (2014). Formulação de Caldas à base de Cal para Injeção de Alvenaria Antiga. *9º Congresso Nacional de Mecânica Experimental, Aveiro, 15–17 Outubro*.
- Luso, E., Lourenço, P. B., & Ferreira, R. M. (2007). Injecções para consolidação de construções em terra. Revisão do conhecimento e métodos de ensaio.
- Martínez, I., Castillo, A., Martínez, E., & Castellote, M. (2013). Physico-chemical material characterization of historic unreinforced masonry buildings: The first step for a suitable intervention. *Construction and Building Materials*, 40, 352–360. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.09.091>

- Matias, G., Faria, P., Torres, I., Ferreira, T., & Duarte, T. (2012). Argamassas de cal aérea com resíduos de cerâmica - Análise experimental.
- Matos, J. P. (2013). Efeito da temperatura no comportamento de caldas de injeção à base de cal hidráulica natural na presença de policarboxilato. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.*
- Mestre, G. De. (2013). Caldas de Injeção Pré-Doseadas para Alvenarias Antigas Estudo da Capacidade de Injeção. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal.*
- Mitchell, D. R. G., Hinczak, I., & Day, R. A. (1998). Interaction of silica fume with calcium hydroxide solutions and hydrated cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 28(11), 1571–1584. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00133-1](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00133-1)
- Nazari, A., Riahi, S., Riahi, S., Shamekhi, S. F., & Khademno, A. (2010). Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete. *Journal of American Science*, 6(5), 6–9.
- Ofori, G. (2007). Construction in Developing Countries. *Construction Management and Economics*, 25(1), 1–6. <https://doi.org/10.1080/01446190601114134>
- Olar, R. (2011). Nanomaterials and Nanotechnologies for Civil Engineering. “*Bulletin of the Polytechnic Institute of Iasi - Construction. Architecture Section*, 61(4), 109–117.
- Oliveira, D. V., Silva, R. A., Garbin, E., & Lourenço, P. B. (2012). Strengthening of three-leaf stone masonry walls: an experimental research. *Materials and Structures*, 45(8), 1259–1276. <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9832-3>
- Osterwalder, N., Capello, C., Hungerbühler, K., & Stark, W. J. (2006). Energy consumption during nanoparticle production: How economic is dry synthesis? *Journal of Nanoparticle Research*, 8(1), 1–9. <https://doi.org/10.1007/s11051-005-8384-7>
- Papadakis, V. G. (1999). Experimental investigation and theoretical modeling of silica fume activity in concrete. *Cement and Concrete Research*, 29(1), 79–86. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(98\)00171-9](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(98)00171-9)
- Penazzi, D., Valluzi, M. R., Saisi, A., & Modena, C. (2001). Repair and Strengthening of Historic Masonry Buildings in Seismic Areas, *Archi* 2000, (January).
- Phan, T. H., Chaouche, M., & Moranville, M. (2006). Influence of organic admixtures on the rheological behaviour of cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 36(10), 1807–1813. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.05.028>
- Piotrowski, D., & Cierniewski, C. (1982). Introduction to rheology. *Acta Haematologica Polonica*, 13((3-4)), 177–186. <https://doi.org/http://doi.org/10.1007/s00234-003-1051-8>
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., & Rongshen, C. (2007). Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 21(3), 539–545. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>
- Rodrigues, P. F. (2004). Argamassas de revestimento para alvenarias antigas, Contribuição para o estudo da influência dos ligantes. *Tese Apresentada Para a Obtenção Do Grau Académico de Doutor Em Engenharia Civil Na Especialidade de Reabilitação Do Património Edificado Pela Universidade Nova de Lisboa, Faculdade de Ciências E Tecnologia, Portugal.*
- Sadromomtazi, A., & Barzegar, A. (2010). Assessment of the effect of Nano-SiO₂ on physical and mechanical properties of self-compacting concrete containing rice husk ash. *Second International Conference on Sustainable Materials and Technologies, March, Italy.*

- Santos, F. O. Dos. (2012). Efeito do escorregamento dos fluidos nas superfícies de medição do reómetro sobre a viscosidade. *Relatório Final Para Obtenção Do Grau de Mestre Em Engenharia Industrial, Escola Superior de Tecnologia E Gestão Instituto Politécnico de Bragança, Portugal Para*.
- Santosh, B. S., & Madhavi, T. P. (2015). Nanomaterials-Application and Techniques in Civil Engineering. *Journal of Civil Engineering and Environmental Technology*, 2(5), 456–460.
- Senff, L., Hotza, D., & Repette, W. . (2010). Comportamento reológico de pastas de cimento com adição de sílica ativa, nanossílica e dispersante policarboxílico. *Revista Matéria*, 15(1), 12–20.
- Sequeira, A. C., Frede, D., & Gonçalves, P. (2007). Cal Hidráulica – Um ligante para a reabilitação. *Martingança, Secil*.
- Sofia, L. (2012). Índice de secagem como parâmetro em serviço dos rebocos aplicados em paredes exteriores. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Instituto Superior Técnico, Portugal*.
- Teixeira, M. (2013). Estudo reológico de caldas hidráulicas para utilização na reabilitação do edificado. *Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Civil, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Portugal*.
- Ufsc. (2005). Apostila - Reologia dos Fluidos, 1–11. Retrieved from <http://enq.ufsc.br/disci/eqa5415/REOLOGIA DE FLUIDOS - apostila.pdf>
- Valluzzi, M. R., Porto, F. da, & Modena, C. (2004). Behavior and modeling of strengthened three-leaf stone masonry walls. *Materials and Structures*, Vol. 37, pp 184-192.
- Veiga, M. R., & Faria, P. (1990). Revestimentos de ligantes minerais e mistos com base em cimento, cal e resina sintética. *Curso de Especialização Sobre Revestimentos de Paredes. 1º Módulo*. Retrieved from <https://run.unl.pt/handle/10362/9943>
- Vintzileou, E. (2011). Three-Leaf Masonry in Compression, Before and After Grouting: A Review of Literature. *International Journal of Architectural Heritage*, 5, 513–538. <https://doi.org/10.1080/15583058.2011.557137>
- Welton, R. G., Cuthbert, S. J., McLean, R., Hursthouse, A., & Hughes, J. (2003). A preliminary study of the phycological degradation of natural stone masonry. *Environmental Geochemistry and Health*, 25(1), 139–145. <https://doi.org/10.1023/A:1021221603859>
- Xu, S., Wang, J., & Sun, Y. (2015). Effect of water binder ratio on the early hydration of natural hydraulic lime. *Materials and Structures*, 48, 3431–3441. <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0410-8>