



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA - UFSC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL
- PPGE**

FERNANDO PELISSER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO-POLÍMEROS**

Florianópolis, Fevereiro de 2010.

FERNANDO PELISSER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE
SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO-POLÍMEROS**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil – PPGEC do Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Civil, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientador: Philippe J. P. Gleize

Florianópolis
2010

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Philippe Jean Paul Gleize, pela oportunidade oferecida, por sua dedicação e pelo apoio como orientador.
- Ao Laboratório de Caracterização Microestrutural – LCM (EMC-UFSC), através da Patrícia, pela eficiência e agilidade no atendimento.
- Ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica – LCME (UFSC) e aos técnicos Eduardo, Luciano e, especialmente, ao pós doutorando Rene, pelas sugestões no desenvolvimento da pesquisa.
- A infra-estrutura oferecida pelo Laboratório de Propriedades Nanomecânicas – LABNANO (UFPR), aos colegas pesquisadores, Dr. Milton Domingues Michél e pós doutorando Alexandre Mikowski, pela realização dos ensaios e pelos esclarecimentos fundamentais e, em especial, ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lapienski, pelas sugestões e por ter possibilitado as análises.
- Ao colega de trabalho, Prof. Dr. Michael Peterson, pelas discussões pertinentes.
- Aos colegas da UFSC, Eduardo Batiston e Geovana Collodetti, pelo auxílio na preparação das amostras e pelo companheirismo.
- Ao CNPq, à FAPESC e à UNESC, pelo apoio financeiro no desenvolvimento desta pesquisa.
- À minha noiva, Jordana, pela paciência e dedicação.
- Aos meus pais, Nair e Paulo, pelo apoio e ensinamentos, fundamentais para minhas conquistas.
- A Deus... Muito Obrigado.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO-POLÍMEROS

Por

Fernando Pelisser

Tese julgada para a obtenção do título de **Doutor em Engenharia Civil**, área de Concentração em Construção Civil, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. PhD. – Philippe Jean Paul Gleize
Orientador

Prof^a. Dr^a. Janaíde Cavalcante de Rocha
Coordenadora

COMISSÃO EXAMINADORA

Banca Examinadora:

Dr. Dachamir Hotza

Dr. Herman Sander Mansur

Dr^a. Maria Alba Cincotto

Dr. Wellington Longuini Repette

Florianópolis, 08 de Fevereiro de 2010.

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer".

Albert Einstein

SUMÁRIO

RESUMO	ix
ABSTRACT	xi
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xx
LISTA DE SIGLAS	xxii
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	01
2. OBJETIVOS	04
3. REVISÃO DA LITERATURA	05
3.1. A Nanociência e Nanotecnologia do Cimento	05
<i>3.1.1. Melhorando a coesão e dominando a fluência</i>	05
<i>3.1.2. Evitando a fissuração nas primeiras idades</i>	06
<i>3.1.3. Aumentando a velocidade de ganho de resistência</i>	06
<i>3.1.4. Aumentando resistência e ductilidade ao mesmo tempo</i>	07
<i>3.1.5. Melhorando o rendimento do cimento</i>	07
3.2. Estrutura da Pasta de Cimento Portland Hidratada	08
<i>3.2.1. As fases sólidas</i>	08
<i>3.2.2. Os vazios</i>	12
<i>3.2.3. A água</i>	12
3.3. Estrutura e Origem da Coesão do C-S-H na Pasta de Cimento Portland	13
<i>3.3.1. Tipos e morfologias de C-S-H</i>	14
<i>3.3.2. Modelos de estrutura e origem da coesão do C-S-H</i>	18
<i>3.3.2.1. Primeiros modelos: Modelos de Powers e Brunauer e de Feldman e Sereda modificado por Sierra</i>	18
<i>3.3.2.2. A tobermorita: o C-S-H natural</i>	21
<i>3.3.2.3. Identificação da estrutura do C-S-H</i>	25
<i>3.3.2.4. Últimos avanços sobre a natureza da coesão do C-S-H</i>	29
3.4. Propriedades Nanomecânicas do C-S-H	35
3.5. Polímeros para Concretos e Argamassas	38
<i>3.5.1. Princípios da Modificação com Polímeros</i>	38
<i>3.5.2. Polímeros Solúveis em Água</i>	39
<i>3.5.2.1. Redutores de Água para Concreto</i>	39
<i>3.5.2.2. Poli(álcool vinílico) (PVA)</i>	42
3.5. Síntese de Nanocompósitos C-S-H/polímeros	43
<i>3.5.1. Nanocompósitos com matriz polimérica e cargas inorgânicas lamelares</i>	44

<i>3.5.2. Histórico dos Nanocompósitos C-S-H/Polímeros</i>	49
3.7. Síntese da Revisão Bibliográfica	55
4. MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1. Materiais Utilizados	56
4.2. Variáveis da Pesquisa	60
4.3. Processos de Síntese	61
<i>4.3.1. Síntese por Precipitação</i>	61
<i>4.3.2. Misturas</i>	61
4.4. Métodos de Caracterização da Nanoestrutura	64
<i>4.4.1. Difractometria de raios-X (DRX - utilizado a baixos ângulos)</i>	64
<i>4.4.2. Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	65
<i>4.4.3. Nanoindentação</i>	66
<i>4.4.3.1. Princípios</i>	66
<i>4.4.3.2. Determinação da rigidez e da área de contato</i>	69
<i>4.4.3.3. Dureza</i>	70
<i>4.4.3.4. Módulo de Elasticidade</i>	71
<i>4.4.3.5. Preparação da amostra</i>	71
<i>4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura – MEV</i>	73
<i>4.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET</i>	75
<i>4.4.6. Espectroscopia por Fluorescência de Raios X</i>	77
<i>4.4.7. Análise química elementar CHN</i>	77
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	78
5.1. Estrutura do C-S-H de Síntese	78
<i>5.1.1. Difractometria de raios-X</i>	78
<i>5.1.2. Espectroscopia de Infravermelho</i>	83
<i>5.1.3. Propriedades Nanomecânicas</i>	87
<i>5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	96
<i>5.1.5. Principais Conclusões</i>	99
5.2. O Efeito do Poli(cloreto de dialilmetilamonio) (PDC)	100
<i>5.2.1. Análise Físico-Química</i>	100
<i>5.2.2. Propriedades Nanomecânicas e Microscopia Eletrônica</i>	105
<i>5.2.3. Principais Conclusões</i>	115
5.3. O Efeito do Poli(ácido acrílico) (PAA)	116
<i>5.3.1. Análise Físico-Química</i>	116
<i>5.3.2. Propriedades Nanomecânicas e Microscopia Eletrônica</i>	121
<i>5.3.3. Principais Conclusões</i>	128
5.4. O Efeito do Poli(ácido metacrílico) de sódio (PMA)	129

<i>5.4.1. Análise Físico-Química</i>	129
<i>5.4.2. Propriedades Nanomecânicas e Microscopia Eletrônica</i>	132
<i>5.4.3. Principais Conclusões</i>	143
5.5. O Efeito do Poli(álcool vinílico) (PVA)	144
<i>5.5.1. Análise Físico-Química</i>	144
<i>5.5.2. Propriedades Nanomecânicas e Microscopia Eletrônica</i>	148
<i>5.5.3. Principais Conclusões</i>	159
6. SÍNTESE DOS RESULTADOS	160
7. CONCLUSÕES	163
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	164

RESUMO

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal fase do cimento Portland hidratado, é considerado um material lamelar, semicristalino, similar ao cristal de tobermorita, com estrutura complexa, principalmente em relação às forças de ligação, que apresenta um comportamento mecânico frágil e baixa resistência à tração. Suas características estruturais o tornam um excelente material para manipulação de sua nanoestrutura, através da intercalação de moléculas orgânicas, formando nanocompósitos C-S-H/polímero. O interesse pelo desenvolvimento de nanocompósitos utilizando silicato de cálcio hidratado e polímeros visa à melhoria das propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento, consideradas hoje como uma deficiência, como se pode citar a resistência à tração, a tenacidade e a ductilidade. Neste trabalho foi produzido C-S-H através do processo de síntese por precipitação, com a adição de polímeros orgânicos a fim de avaliar a possibilidade de intercalação dos polímeros na nanoestrutura. Inicialmente foi realizada uma análise das principais variáveis que influenciam na formação do C-S-H, como a relação molar cálcio/silica (C/S) (utilizando níveis de 0,7, 1,4 e 2,1), o tempo de hidratação (21, 35 e 56 dias) e temperatura de secagem (60, 100, e 300°C). Foram utilizados polímeros catiônicos, aniônicos e não-iônicos, apontados na literatura com potencial para intercalação no C-S-H, citados a seguir: o poli(cloreto de dialilmetilamonio) (PDC-catiônico), o poli(ácido acrílico) (PAA-aniônico), poli(ácido metacrílico) de sódio (PMA-aniônico) e poli(álcool vinílico) (PVAH-não iônico/alto peso molar e PVAL-não iônico/baixo peso molar). A caracterização nanoestrutural do C-S-H e C-S-H/polímeros foi realizada através da difratometria de raios-X (a baixos ângulos), da espectroscopia de infra-vermelho (FT-IR), da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), da microscopia eletrônica de transmissão (MET) e da nanoindentação. Os resultados obtidos permitem concluir que os polímeros de PDC, PVA e, principalmente, PAA propiciam alterações nanoestruturais no C-S-H, afetando a distância interplanar e o tipo de ligação na região de dreierketten e wollastonita. Esses resultados parecem ser fortemente influenciados pelo processo de síntese e pela arquitetura do polímero, que, somados às características de formação aleatória e irregular do C-S-

H, propiciam a intercalação parcial do polímero na nanoestrutura do C-S-H. Os nanocompósitos C-S-H/polímeros apresentaram diferenças morfológicas em relação ao C-S-H, formando uma distribuição de partículas de forma mais angulosa, propiciando alteração da nanoporosidade e influenciando a redução das propriedades nanomecânicas (módulo de elasticidade e dureza).

Palavra-Chave: C-S-H, nanoestrutura, nanocompósitos, nanoindentação.

ABSTRACT

Calcium silicate hydrate (C-S-H) which is the main phase of hydrated Portland cement has a great influence on most physical and mechanical properties of cement based materials. C-S-H is a lamellae and semi-crystalline material, with a complex structure - similar to tobermorite mineral -, mainly related to bond forces, that exhibits an intrinsic fragile behavior, with a low tensile or flexural strength. Its structural characteristics makes C-S-H an excellent material for the manipulation of its nanostructure, through the intercalation of organic molecules, forming nanocomposites C-S-H/polymers. The interest for the nanocomposites development using calcium silicate hydrate and polymeric groups is the improvement of some deficient mechanical properties of cement based materials, as for example, tensile strength, toughness and brittleness. In this research C-S-H was produced by precipitation synthesis process with the addition of polymers in order to assess to the possibility of polymer intercalation between C-S-H lamellae. Initially, it was achieved a previous analysis of the principal variables which influence the synthesis and formation of C-S-H, as calcium/silica (C/S) ratio (0.7, 1.4 and 2.1), hydration duration (21, 35 and 56 days) and drying temperature (60, 100, and 300°C). Cationic, anionic and non-ionic polymers, pointed by the literature as promoting a successful C-S-H intercalation were used: poly-diallyldimethylammonium chloride (cationic-PDC), poly-acrylic acid (anionic-PAA), poly-metacrylic acid with sodium (anionic-PMA), and Poly(Vinyl Alcohol) (PVAH-non-ionic/high molecular weight and PVAL-non-ionic/low molecular weight). The structure of C-S-H and C-S-H/polymers was characterized by X-Ray diffractometry (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM-FEG high resolution) and transmission electron microscopy (TEM). Mechanical properties were accessed through nanoindentation. Results allow to conclude that PDC, PVA and, mainly, PAA alter C-S-H nanostructure, by affecting the interlamellae distance and the dreierketten and wollastonite chains structures. These results seem to be strongly influenced by the synthesis process and the polymeric group's architecture, which, in conjunction to the intrinsic characteristic of randomly and irregular C-S-H formation, propitiate the partial intercalation of the polymers in the C-S-H nanostructure. The C-S-H/polymers nanocomposites show morphologic differences, as

compared to C-S-H, like disordered packing of nanocrystalline particles, altering porosity and leading to a reduction of the nanomechanical properties (elastic modulus and hardness).

Key-words: C-S-H, nanostructure, nanocomposites, nanoindentation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura dos C-S-H em diferentes escalas de observação (MINET, 2003)

Figura 2: Relações C/S do C-S-H em função da concentração de equilíbrio em íons cálcio em solução (MINET, 2003)

Figura 3: Repartição da água numa unidade estrutural do C-S-H (modelo de SIERRA, citado por REGOURD, 1982)

Figura 4: Modelo de Feldman e Sereda, que representa a estrutura do C-S-H como sendo composta por um arranjo aleatório, irregular e dobrado de folhas, de modo a formar espaços intersticiais de forma e tamanho diferentes (5 a 25 Å) (REGOURD, 1982)

Figura 5: Tipos de ligação possíveis entre as folhas de C-S-H – 1 a 5 pontes entre as camadas / 1 e 2 ligações ao longo das cadeias (SIERRA *apud* RAMACHANDRAN, 1984)

Figura 6: (a) Modelo simplificado dos movimentos de água na estrutura do C-S-H; a superfície “portante” (por contatos sólidos ou pontes de água) é progressivamente reduzida com a diminuição da pressão parcial de vapor de água. Isso explica a redução do módulo de elasticidade mostrada em (b) (REGOURD, 1982)

Figura 7: Vista tridimensional da estrutura da tobermorita. Os parâmetros de malha são $a/2=5,58 \text{ \AA}$, $b=7,39 \text{ \AA}$ e $c/2= 11,38 \text{ \AA}$. Os átomos de cálcio (em cinza) são distribuídos estatisticamente (HAMID *apud* GMIRA, 2003)

Figura 8: Diferentes conexões entre os tetraedros de SiO_4 (GMIRA, 2003)

Figura 9: Estrutura da tobermorita 14 Å e a região de dreirketten: onde as esferas vermelhas representam o oxigênio ligado a sílica ou ao cálcio, as esferas azuis o cálcio e as pretas um átomo de oxigênio ligado apenas ao cálcio (RICHARDSON, 2008)

Figura 10: Estrutura da tobermorita 11 Å (MERLINO et al, 1999 *apud* GMIRA, 2003)

Figura 11. Estrutura da tobermorita 14 Å: na parte central as esferas azuis correspondem aos íons cálcio ligados aos tetraedros de sílica através do oxigênio, representado pela esfera vermelha (RICHARDSON, 2008)

Figura 12: Imagem obtida em MET para o C-S-H (RICHARDSON, 2008)

Figura 13: Estrutura do cristal de tobermorita (BONACCORSI, 2005)

Figura 14: Identificação das ligações dos silicatos na estrutura da tobermorita (MOSTAFA, 2008)

Figura 15: Identificação por FT-IR da wollastonita (MEISZTERICS, 2008)

Figura 16: Esquema do modelo usado para calcular as interações da dupla-camada (PELLENQ, LEQUEUX e VAN DAMME, 2008)

Figura 17: Formas da nanoestrutura do C-S-H (RICHARDSON, 2004)

Figura 18: Ilustração esquemática de mecanismos por meio dos quais os superplastificantes podem dispersar partículas de cimento no sistema cimento água (cortesia de C. Jolicoeur apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

Figura 19: Ilustração do grupo genérico do copolímero poliacrilato (Ramachandran, 1998).

Figura 20: Representação da molécula de Policarboxilato (MARTIN, 2005).

Figura 21: Molécula do Éster policarboxilato (RIXOM e MAILVAGANAM, 1999).

Figura 22: Copolímero de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico (RIXOM e MAILVAGANAM, 1999).

Figura 23: Esboço de três possibilidades de distribuição de polímeros entre as partículas de um material compósito: i) mesocompósito; ii) nanocompósito intercalado; iii) nanocompósito randomizado (MERLIN et al. 2002).

Figura 24: Hidratação do aluminato tricálcico na ausência e na presença de policarboxilato (PLANK et al. 2006)

Figura 25: Esquema ilustrativo de diferentes tipos de ligação entre Ca^{2+} e grupo $-\text{COO}^-$: $-\text{COO}^-$ monodentado (esquerda) e ligação bidentado (direita) (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009).

Figura 26: Efeito do tipo de coordenação Ca^{2+} -carboxilato complexo: coordenação monodentado conduzindo a Ca^{2+} -tetracarboxilato complexo com cargas negativas (esquerda) e coordenação bidentado resultando em Ca^{2+} netro-bicarboxilato complexo (direita). Ca^{2+} pode estar combinado com ligantes adicionais, como moléculas de água, não representadas aqui (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009).

Figura 27: Esquema ilustrativo de monodentate complexo Ca^{2+} com dois grupos de policarboxilatos possuindo baixo comprimento de cadeia (esquerda) e bidentate complexo Ca^{2+} com dois grupos de policarboxilatos possuindo alta densidade de cadeia (direita) (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009)

Figura 28: Ilustração esquemática da reação entre polímero contendo grupo carboxílico e cimento portland e agregados (OHAMA, 1995).

Figura 29: O efeito da interação do polímero PEG com o C-S-H. DRX curvas (a) C-S-H, (b) C-S-H/PEG100, (c) DMSO/C-S-H; (d) DMSO/C-S-H/PEG300, (e) DMSO/C-S-H/PEG1000 (BEAUDOIN, DRAMÉ, RAKI E ALIZADEH, 2009).

Figura 30: Caracterização do nitrato de cálcio tetrahidratado por FT-IR (bandas aos 1400, 1320, 1047, 822, 739, 1639, 2360, 2810 cm^{-1}).

Figura 31: Caracterização do metasilicato de sódio nonahidratado por FT-IR (bandas aos 3393, 2345, 1169, 1009 cm^{-1}).

Figura 32: Espectro FTIR do PDC.

Figura 33: Espectro FTIR do PAA.

Figura 34: Espectro FTIR do PVAL.

Figura 35: Espectro FTIR do PVAH.

Figura 36: Espectro FTIR do PMA.

Figura 37: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto (MICHEL, 2005).

Figura 38: Representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h) e as interpretações gráficas. A grandeza S indica a rigidez (MICHEL, 2005).

Figura 39: Curva típica de indentação com 5 carregamentos para o 2,1 C-S-H.

Figura 40: Difratomia de raios-X do C-S-H na idade de 21 dias.

Figura 41: Difratomia de raios-x do C-S-H na idade de 35 dias.

Figura 42: Difratomia de raios-x do C-S-H na idade de 35 dias.

Figura 43: Difratomia de raios-X do C-S-H na idade de 35 dias secados a 100°C.

Figura 44: Difratomia de raios-X do C-S-H na idade de 56 dias.

Figura 45: Difratomia de raios-X do C-S-H na idade de 35 dias secados a 60, 100°C e 300°C.

Figura 46: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 21 dias

Figura 47: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 35 dias.

Figura 48: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 56 dias.

Figura 49: Caracterização do 2,1 C-S-H por FT-IR nas idades de 21, 35 e 56 dias

Figura 50: Módulo de elasticidade do 0,7 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

Figura 51: Módulo de elasticidade do 2,1 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

- Figura 52: Dureza do 0,7 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.
- Figura 53: Dureza do 2,1 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.
- Figura 54: Efeito da relação C/S no módulo de elasticidade do C-S-H.
- Figura 55: Efeito da relação C/S na dureza do C-S-H.
- Figura 56: Micrografia da matriz indentada - 0,7 C-S-H.
- Figura 57: Micrografia da matriz indentada - 2,1 C-S-H.
- Figura 58: Micrografia da matriz de indentação tipo 2 - 0,7 C-S-H.
- Figura 59: Micrografia da matriz de indentação tipo 2 - 2,1 C-S-H.
- Figura 60: Módulo de Elasticidade médio em função da carga aplicada para o 0,7 e 2,1 C-S-H com 10 ciclos de carregamento-descarregamento.
- Figura 61: Dureza média em função da carga aplicada para o 0,7 e 2,1 C-S-H com 10 ciclos de carregamento-descarregamento.
- Figura 62: Micrografia do 0,7 C-S-H/Indentação I (27,8GPa em 2mN)
- Figura 63: Micrografia do 2,1 C-S-H/Indentação II (14,2GPa em 2mN)
- Figura 64: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H
- Figura 65: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H
- Figura 66: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H mostrando regiões de I_p e O_p
- Figura 67: Difractometria de raios-X do 0,6 C-S-H e 0,6 C-S-H/PDC.
- Figura 68: Difractometria de raios-X do 1,0 C-S-H e 0,8-1,0 C-S-H/PDC.
- Figura 69: Difractometria de raios-X do 0,8 C-S-H e 0,8 C-S-H/PDC.
- Figura 70: Espectros FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,8 C-S-H/PDC.
- Figura 71: Módulo de elasticidade médio em função da carga do C-S-H e C-S-H/PDC
- Figura 72: Dureza média em função da carga do C-S-H e C-S-H/PDC
- Figura 73: Módulo de elasticidade em função da carga e da região de medida do C-S-H/PDC
- Figura 74: Dureza em função da carga e da região de medida do C-S-H/PDC
- Figura 75: Indentação no C-S-H/PDC – matriz tipo 2.
- Figura 76: Indentação no C-S-H/PDC ponto I
- Figura 77: Indentação no C-S-H/PDC ponto III
- Figura 78: Curvas carga x deslocamento do C-S-H/PDC - matriz 2
- Figura 79: Análise química no centro do C-S-H/PDC - ponto I
- Figura 80: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PDC com 10 ciclos de carregamento-descarregamento
- Figura 81: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PDC com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

- Figura 82: Micrografia MET mostrando partículas de C-S-H
- Figura 83: Micrografia MET mostrando Ip e Op no C-S-H.
- Figura 84: Micrografia MET mostrando partículas de C-S-H/PDC
- Figura 85: Micrografia MET mostrando empacotamento angular de partículas de C-S-H/PDC
- Figura 86: Difractometria de raios-X do C-S-H e do C-S-H/PAA
- Figura 87: Espectros FT-IR do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PAA
- Figura 88: Difractogramas de raios-X do C-S-H/PAA com diferentes concentrações do polímero
- Figura 89: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PAA
- Figura 90: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PAA
- Figura 91: Módulo de elasticidade em função da carga e da região de medida do C-S-H/PAA
- Figura 92: Dureza em função da carga e da região de medida do C-S-H/PAA
- Figura 93: Curvas carga x deslocamento do C-S-H/PAA - matriz 1
- Figura 94: Microestrutura do 2,1 C-S-H/PAA
- Figura 95: Morfologia da micro e nanoestrutura do 2,1 C-S-H
- Figura 96: Microestrutura do C-S-H/PAA indicando análise química.
- Figura 97: Micrografia MET mostrando a estruturação das partículas de C-S-H/PAA
- Figura 98: Micrografia MET mostrando o filme polimérico nas partículas de C-S-H/PAA
- Figura 99: Micrografia MET mostrando o filme polimérico no C-S-H/PAA
- Figura 100: Difractometria de raios-X do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA
- Figura 101: Difractometria de raios-X do 0,7 C-S-H e 0,7 C-S-H/PMA
- Figura 102: Espectros FT-IR do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA
- Figura 103: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PMA
- Figura 104: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PMA
- Figura 105: Módulo de elasticidade em função da carga aplicada do C-S-H/PMA
- Figura 106: Dureza em função da carga aplicada do C-S-H/PMA
- Figura 107: Curva tensão x deformação na indentação do C-S-H/PMA-matriz 1
- Figura 108: Indentações no C-S-H/PMA – matriz tipo 2
- Figura 109: Indentação no C-S-H/PMA ponto V

Figura 110: Indentação no C-S-H/PMA ponto III

Figura 111: Ampliação do ponto III referente ao local da análise química

Figura 112: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PMA com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

Figura 113: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PMA com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

Figura 114: Micrografia MEV mostrando a microestrutura do C-S-H/PMA (x600)

Figura 115: Micrografia MEV mostrando a microestrutura do C-S-H/PMA (x450)

Figura 116: Micrografia FEG mostrando a microestrutura do 2,1 C-S-H (x250)

Figura 117: Micrografia FEG mostrando a microestrutura do 2,1 C-S-H (x1000)

Figura 118: Micrografia MEV mostrando detalhes das estruturas alongadas do C-S-H/PMA

Figura 119: Micrografia MEV mostrando o aglomerado de fios do C-S-H/PMA

Figura 120: Micrografias MET mostrando a estrutura fibrosa encontrada no C-S-H/PMA

Figura 121: Difractometria de raios-X do 0,8 C-S-H/PVAL e 0,8 C-S-H

Figura 122: Difractometria de raios-X do 2,1 (a) e 0,8 (b) C-S-H/PVAH

Figura 123: Espectro FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,7-0,8 C-S-H/PVAL

Figura 124: Ampliação da figura 145 acrescentando o espectro do 0,7 C-S-H

Figura 125: Espectro FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,7-0,8 C-S-H/PVAH

Figura 126: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PVAH

Figura 127: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PVAH

Figura 128: Módulo de elasticidade em função da carga aplicada do C-S-H/PVAH

Figura 129: Dureza em função da carga aplicada do C-S-H/PVAH

Figura 130: Micrografia MEV mostrando os pontos indentados com 10 carregamentos no C-S-H/PVAH

Figura 131: Curva tensão x deformação na indentação do C-S-H/PVAH-matriz 1.

Figura 132: Micrografia da indentação com análise química (ponto I) do C-S-H/PVAH.

Figura 133: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PVAH com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

Figura 134: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PVAH com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

Figura 135: (a) Micrografia MEV do C-S-H/PVAH mostrando os filmes de polímero e (b) ampliado ao centro.

Figura 136: Microestrutura com análise química (no ponto 1) do C-S-H/PVAH.

Figura 137: Micrografia MET do C-S-H/PVAL mostrando o tamanho das partículas

Figura 138: Micrografia MET do C-S-H/PVAL

Figura 139: Micrografia MET do C-S-H/PVAL com menor ampliação

Figura 140: Micrografia TEM do nanogel PAA/PVA (Yao et al. 2008)

Figura 141: Micrografia MET com formação de filme polimérico no C-S-H/PVAH

Figura 142: Micrografia MET com formação de filme polimérico no C-S-H/PVAH com menor ampliação.

Figura 143: Micrografia MET do C-S-H/PVAH mostrando o tamanho das partículas.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Identificação de espectros de FT-IR (cm^{-1}) segundo Mostafa (2008) e Mojumdar e Raki (2005).

Tabela 2: Módulo de elasticidade de dois tipos de cristais de tobermorita/C-S-H calculados pelo método clássico da minimização da energia potencial (PELLENQ, LEQUEUX e VAN DAMME, 2008).

Tabela 3: Resultados de medidas nanoindentação obtidas por alguns autores.

Tab. 4: Histórico da interação de polímeros na nanoestrutura do C-S-H.

Tabela 5: Principais características dos materiais utilizados (dados dos fabricantes).

Tabela 6: Características dos polímeros selecionados.

Tabela 7: Planejamento das misturas.

Tabela 8: Planejamento para nanoindentação instrumentada.

Tabela 9: Distância interplanar obtida nos C-S-H.

Tabela 10: Espectros do FT-IR para o C-S-H aos 21 e 35 dias.

Tabela 11: Espectros do FT-IR para o C-S-H aos 56 dias.

Tabela 12: Propriedades nanomecânicas do 0,7 C-S-H (*M*: módulo de elasticidade; *H*: dureza).

Tabela 13: Propriedades nanomecânicas do 2,1 C-S-H (*M*: módulo de elasticidade; *H*: dureza).

Tabela 14: Espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H e C-S-H/PDC.

Tabela 15: Propriedades nanomecânicas (módulo de elasticidade – *M* e dureza – *H*) do C-S-H e C-S-H/PDC.

Tabela 16: Análise química do C-S-H/PDC.

Tabela 17: Análise estatística por ANOVA para o módulo de elasticidade do C-S-H e C-S-H/PDC.

Tabela 18: Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PDC.

Tabela 19: Espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H/PAA.

Tabela 20: Propriedades nanomecânicas do C-S-H e C-S-H/PAA.

Tabela 21: Análise química da microestrutura C-S-H/PAA.

Tabela 22: Identificação das bandas dos espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H/PMA

Tabela 23: Propriedades Nanomecânicas do C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA.

Tabela 24: Análise química por EDS do C-S-H/PMA.

Tabela 25: Análise estatística por ANOVA para o módulo de elasticidade do C-S-H e C-S-H/PMA.

Tabela 26: Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PMA.

Tabela 27: Propriedades nanomecânicas do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Tabela 28: Análise química do nanocompósito C-S-H/PVA.

Tabela 29: Análise estatística por ANOVA para o módulo de elasticidade do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Tabela 30: Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Tabela 31: Resumo e comparações dos resultados de interação C-S-H/polímeros.

LISTA DE SIGLAS

- AFm: Monossulfato.
AFt: Etringita.
ANOVA: Análise de variância.
C-S-H: Silicato de cálcio hidratado.
C-S-H LD: Silicato de cálcio hidratado de baixa densidade.
C-S-H HD: Silicato de cálcio hidratado de alta densidade.
C-S-H LS: Silicato de cálcio hidratado de baixa rigidez.
C-S-H MS: Silicato de cálcio hidratado de média rigidez.
C-S-H HS: Silicato de cálcio hidratado alta rigidez.
C/S: Relação CaO/SiO_2 .
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CH: Hidróxido de cálcio ou portlandita.
 C_3S : Silicato tetracálcico.
 C_2S : Silicato dicálcico.
 C_3A : Aluminato tetracálcico.
 C_4AF : Fase alumino-ferrítica.
CHN: Análise elementar tipo Carbono, Hidrogênio, Oxigênio.
DMSO: Dimetil sulfóxido.
DTG: Primeira derivada da curva TG.
DRX: Difractometria de raios-X.
DSC: Calorimetria exploratória diferencial.
EVA: Copolímero de acetato vinila etileno.
FEG: *Field Emission Gun*.
FRX: Espectroscopia por Fluorescência de raios-X.
FT-IR: Espectrometria no Infravermelho por transformada de Fourier.
H: Dureza.
HRTEM: Microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução.
Ip: Produto interno.
M: Módulo de elasticidade.
 M_{\parallel} : Módulo de elasticidade paralelo.
 M_{\perp} : Módulo de elasticidade perpendicular.
MEV: Microscopia eletrônica de varredura.
MEV-FEG: Microscopia eletrônica de varredura – raios FEG.
MET: Microscopia eletrônica de transmissão.
MHEC: Metil hidroxi-etil celulose.
Op: Produto externo.
PDC: Poli(cloreto de dialilmetilamonía).

PEG: Polietileno glicol.
PAA: Poli(ácido acrílico).
PMA: Poli(ácido metacrílico) de sódio.
PVA: Poli(álcool vinílico).
PVAL: Poli(álcool vinílico) de baixa massa molar.
PVAH: Poli(álcool vinílico) de alta massa molar.
Q⁰: Tetraedro de sílica sem ligação.
Q¹: Ligação entre dois tetraedros de sílica.
Q²: Tetraedro de sílica ligado a outros dois.
Q³: Tetraedro de sílica ligado a outros três.
Q⁴: Tetraedro de sílica ligado a outros quatro.
RMN: Ressonância magnética nuclear.
TG (ou TGA): Análise termogravimétrica.
T_g: Temperatura de transição vítrea.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A tecnologia aplicada ao desenvolvimento de materiais à base de cimento tem sido expressiva nas últimas décadas. Esse progresso se baseia, em grande parte, na utilização racional de aditivos químicos que modificam as propriedades de argamassas e concretos nos estados fresco e endurecido. Por exemplo, o concreto de alto desempenho auto-adensável é comumente utilizado no mundo e seu uso é cada vez mais freqüente no Brasil, pois dispensa o processo de adensamento na concretagem e proporciona o autoespalhamento no interior das fôrmas sem o risco de segregação do agregado graúdo e exsudação. Concretos e argamassas contendo aditivos redutores de retração têm sido, também, utilizados e pesquisados, bem como concretos e argamassas modificados com polímeros, sendo que estes últimos encontram grande aplicação no mercado brasileiro.

Especialmente no campo dos concretos de alto desempenho, além da otimização da dosagem (baseada em baixa relação água/cimento) e utilização de adições minerais que resultem em elevada resistência do compósito, é importante a busca por uma otimização do desempenho das fases individuais do material e das interfaces entre essas fases. Por exemplo, o C-S-H¹ é a fase hidratada que ocupa a maior parte do volume de uma pasta de cimento portland totalmente hidratada. Portanto, esta fase tem grande responsabilidade sobre o comportamento de argamassas e concretos no estado endurecido.

Quando se adiciona um componente não inerte ao cimento, como é o caso dos aditivos poliméricos e adições pozolânicas, é provável que ocorram mudanças no curso da hidratação do cimento, resultando em alterações na estrutura endurecida. Isso é esperado pelo caráter reativo das partículas de cimento e pelo ambiente extremamente alcalino da água de hidratação de argamassas e concretos. De fato, Silva e Monteiro (2005a, 2005b) e Juenger et al. (2003) demonstraram que os aditivos químicos que teoricamente não afetam as cinéticas de dissolução-precipitação de hidratados, alteram substancialmente a hidratação do cimento durante as primeiras horas após o contato com água, pois mudam a viscosidade e a dispersão de partículas. Taylor (1992) comenta os efeitos de diversas adições minerais na nanoestrutura do C-S-H.

Na indústria da construção, a nanotecnologia tem potencial para melhorar muitos materiais, tais como aços estruturais, polímeros e

¹ Significado da nomenclatura adotada em ciência do cimento: C = CaO, S = SiO₂, H = H₂O.

materiais cimentícios. Os materiais cimentícios, que possuem as nanoestruturas complexas do cimento e seus hidratos, são excelentes candidatos para a manipulação e o controle de suas propriedades através da nanociência. O cimento é o material de construção mais usado e, conseqüentemente, a nanotecnologia do cimento e seus produtos é de grande importância para esta indústria.

O objetivo da nanotecnologia, seguindo a proposta de Feynman², é o de criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Os países desenvolvidos investem muitos recursos na nanotecnologia, a qual não é uma tecnologia específica, mas todo um conjunto de técnicas baseadas na Física, na Química, na Biologia, na ciência e Engenharia de Materiais, que visam estender a capacidade humana de manipular a matéria até os limites do átomo. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades de aplicação da nanotecnologia. Há quem defenda a nanotecnologia como a garantia de que o mundo atingirá, enfim, o desenvolvimento sustentável (SILVA, 2002).

A aplicação dos conceitos da nanociência em materiais à base de cimento levará a um melhor controle da microestrutura e poderá, por exemplo, melhorar a coesão e dominar a fluência, evitar os problemas de fissuração nas primeiras idades, aumentar a velocidade de ganho de resistência, aumentar resistência e ductilidade ao mesmo tempo, e melhorar o rendimento do cimento (GLEIZE, 2007).

Nos últimos anos, houve um aumento nos estudos procurando modelar e entender as reações de hidratação e a estrutura formada pelo C-S-H e seus hidratos. O avanço nessa área passa, necessariamente, pelo aprofundamento do conhecimento do C-S-H e dos efeitos de aditivos químicos e adições na sua nanoestrutura e pelo controle desses efeitos. A maioria dos avanços no desempenho dos materiais cimentícios conseguidos nas últimas décadas devem-se à otimização dos empilhamentos granulares e, sobretudo, à redução da porosidade capilar com utilização racional de aditivos químicos cada vez mais eficientes (PELLENQ e VAN DAMME, 2004). No entanto, em termos de desempenho, chegou-se próximo de uma assíntota, o que sugere que a

² Conferência do prêmio Nobel de física Richard Feynman no Encontro Anual da Sociedade Americana de Física no Instituto de Tecnologia da Califórnia (Caltech), em 29 de dezembro de 1959. Disponível em 1959 (www.zyvex.com/nanotech/feynman.html). Acesso em: julho 2009).

melhoria das propriedades mecânicas, agora, só pode vir a partir de modificações nas escalas mais finas do material. O interesse pelos materiais nanocompósitos (Ex.: orgânico/inorgânico) surgiu desta constatação. A própria natureza desenvolve uma fantástica e grande diversidade de organismos que se aproveitam desta sinergia: conchas, ossos, dentes, etc. Esses materiais apresentam propriedades únicas do ponto de vista de sua tenacidade, resistência à flexão, dentre outras, e isto para teores em fases orgânicas extremamente baixos. O entendimento e a reprodução das estratégias de associação das fases orgânicas e inorgânicas usadas pela natureza abre grandes perspectivas a respeito da fabricação de materiais de síntese com propriedades atípicas.

Os primeiros nanocompósitos C-S-H/polímeros foram sintetizados por Matsuyama e Young (1999a,b,c,d,e). Os autores constataram a intercalação de grupos poliméricos de aditivos para concreto entre as folhas de C-S-H. No entanto, essa conclusão é controversa. Popova et al. (2000) não constataram intercalação, mas somente uma adsorção dos polímeros no C-S-H. Porém, os autores usaram um método de síntese do C-S-H diferente daquele usado por Matsuyama e Young (1999b,c,d,e). Por outro lado, Merlin et al. (2002) chegaram à mesma constatação que Popova et al. (2000) usando o mesmo método de síntese de Matsuyama e Young (1999b,c,d,e). Merlin et al. (2002) salientam que os polímeros somente se acomodam na superfície dos poros do gel (adsorção). No entanto, até agora, a hipótese de Merlin et al. (2002) não foi comprovada. Mojumdar e Raki (2005 e 2006), ao estudarem a interação do C-S-H de síntese com polímeros de PVA e PAA, não constataram um aumento significativo da distância interplanar, mas concluíram que houve alteração da estrutura do C-S-H, através de análises por FT-IR, microscopia eletrônica e análises térmicas. Recentemente, Beaudoin, Dramé, Raki e Alizadeh (2008), analisaram a formação do nanocompósito C-S-H/PEG (polietileno glicol com massas molar de 300 e 1000 g/mol denominados PEG300 e PEG1000). Os autores realizaram a síntese a partir do processo denominado pozolânico (POPOVA et al. 2000, MERLIN et al. 2002) e verificaram um aumento da distância interplanar em aproximadamente 3,00nm em relação ao C-S-H de referência.

Várias técnicas, tais como difratometria de raios-X (DRX), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), microscopia eletrônica de transmissão (MET), nanoindentação e análises térmicas (TG/DSC), permitem a avaliação dos efeitos dos aditivos químicos na nanoestrutura das fases hidratadas do cimento, especialmente do C-S-H. O conhecimento desses efeitos

fornecerá embasamento científico para que se busque a obtenção de C-S-H com características e propriedades diferenciadas, por meio da utilização de aditivos químicos.

Dessa maneira, a pesquisa buscou avaliar a possibilidade de incorporação de aditivos químicos catiônicos, aniônicos e não-iônicos na nanoestrutura do C-S-H, avaliando suas propriedades. Entre os inúmeros tipos de polímeros existentes, merecem destaque o poli(ácido acrílico) (PAA-aniônico), o poli(ácido metacrílico) (PMA-aniônico), o poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDC-catiônico) e poli(álcool vinílico) (PVA-não iônico), por serem apontados na literatura como tendo potencial para a intercalação. Foram produzidos C-S-H de síntese, variando-se a relação cálcio-sílica (C/S), com e sem polímeros. A nanoestrutura dos produtos obtidos foi avaliada de acordo com as técnicas de caracterização citadas na metodologia.

2. OBJETIVOS

O objetivo desta pesquisa é avaliar a possibilidade de intercalação de polímeros com potencial para modificar a nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), formando nanocompósitos C-S-H/polímeros.

Os **objetivos específicos** desta pesquisa são:

- Avaliar o efeito da relação C/S na formação da nanoestrutura do C-S-H, comparando-a com os compósitos C-S-H/polímeros;
- Verificar a modificação nanoestrutural do C-S-H de síntese com a adição de aditivos químicos (aniônicos, catiônico e não ionicos - utilizados separadamente), os quais apresentam resultados divergentes na restrita literatura;
- Caracterizar o comportamento mecânico do C-S-H de síntese e dos compostos C-S-H/polímeros através da técnica de nanoindentação.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Nanociência e Nanotecnologia do Cimento

A nanociência estuda a estrutura dos materiais com tamanho variando de 1 a 100 nanômetros (10^{-9} a 10^{-7} m). Maiores do que átomos e menores do que partículas de sílica ativa que podem ser acrescentadas ao concreto, estas nanoestruturas e nanosistemas apresentam propriedades e funções inéditas devido ao seu tamanho. Os discos rígidos da nova geração de computadores, os catalisadores usados na indústria petrolífera, os polímeros resistentes ao fogo, os vidros auto-limpantes, e o bisturi auto-limpante com características bactericidas e antimicrobianas são frutos da nanotecnologia.

Na indústria da construção, a nanotecnologia tem potencial para melhorar muitos materiais de construção, tais como: aços estruturais, polímeros e materiais cimentícios. O concreto, que possui as nanoestruturas complexas do cimento e seus hidratos, é um excelente candidato para a manipulação e o controle de suas propriedades através da nanociência (BEAUDOIN, 2002).

O cimento Portland é o principal produto utilizado na produção do concreto - material de construção mais consumido pelo homem -, conseqüentemente, a nanotecnologia do cimento e seus produtos é de grande importância para essa indústria. O consumo absoluto de cimento no mundo duplicou desde a década de noventa e a previsão é de triplicar até o ano de 2020 (MEHTA, 2007).

A adição de nanopartículas ao concreto, por exemplo, permitirá um melhor controle da sua microestrutura, o que não permitem as tecnologias atuais, e permitirá produzir materiais mais resistentes e mais duráveis. A capacidade de programar a difusão progressiva dos aditivos químicos no concreto permitirá tornar mais eficientes as operações no canteiro e a utilização de ligantes reforçados com fibras e armaduras de diâmetro nanométrico permitirá produzir produtos cimentícios mais resistentes, impedindo a formação e a propagação de fissuras.

Alguns exemplos a seguir, ilustram o papel fundamental que a nanotecnologia pode ter em áreas que foram identificadas como limitadas, considerando o uso de materiais cimentícios (GLEIZE, 2007).

3.1.1. Melhorando a coesão e dominando a fluência

Quase todos os avanços nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios conseguidos nas últimas décadas foram realizados através da redução da porosidade capilar e pela otimização dos empilhamentos granulares. No entanto, em termos de desempenho, chegou-se próximo de uma assíntota, o que permite sugerir que a

melhoria das propriedades mecânicas só pode vir a partir de modificações nas escalas mais finas do material, de duas maneiras:

- 1- Controle da nanoporosidade (poros de tamanho inferior a centena de nanômetros) que se situa ao nível do arranjo dos nanocristalitos do silicato de cálcio hidratado.
- 2- Modificar as forças de ligação entre as partículas (nanocristalitos do silicato de cálcio hidratado)

Até recentemente a natureza destas ligações era desconhecida. Existe, agora, uma clara evidência, a partir de simulações de Monte Carlo e de dinâmica molecular, também, a partir de medidas diretas de força atômica em nanoescala, que há envolvimento de forças iônicas, por exemplo, dentro do nanofilme da água que separa as partículas do gel de silicato de cálcio hidratado ou C-S-H (a principal fase na pasta de cimento hidratado). Aprender como modificar essas forças por substituições iônicas nas fases do cimento pode ser o caminho a ser seguido para a melhoria da resistência. Entender e controlar a mobilidade iônica e molecular nos filmes nanoscópicos que separam as partículas elementares do hidrato permitirá também uma compreensão nanomecânica das deformações plásticas lentas, abrindo novos caminhos para o controle da fluência no decorrer do tempo de tais materiais.

3.1.2. Evitando a fissuração nas primeiras idades

A fissuração nas primeiras idades pode ocorrer através da perda de água por secagem ou sob condições endógenas, no caso de materiais de alto desempenho com baixas relações água/aglomerante ($< 0,3$). Esta fissuração é altamente prejudicial à durabilidade porque facilita o ingresso de agentes agressivos do ambiente e diminui o desempenho potencial do elemento. Sabe-se que as forças que conduzem a tal fissuração são as forças capilares geradas nos poros que, geralmente, são parcialmente preenchidos com água. Essas forças capilares tornam-se significativas quando o tamanho dos poros parcialmente preenchidos são menores que aproximadamente 50 nm. Assim, é necessário: (i) desenvolver técnicas mais eficientes para caracterizar e medir a estrutura dos poros de tamanho na faixa 2-50 nm; (ii) usar modelos para explicar o impacto da estrutura dos poros no desempenho; (iii) fornecer soluções para diminuir os problemas de fissuração nas primeiras idades (particularmente no concreto de alto desempenho) e para melhorar o desempenho destes materiais.

3.1.3. Aumentando a velocidade de ganho de resistência

A possibilidade de aumento da relativa baixa velocidade de

ganho de resistência em construções baseadas em cimento Portland seria uma contribuição significativa em termos de produtividade no canteiro, permitindo uma desfôrma e carregamento dos elementos estruturais mais rápidos. Os produtos da hidratação do cimento formados nas primeiras horas se depositam, em parte, em volta dos grãos não hidratados, formando assim uma barreira de difusão que progressivamente diminui a velocidade de reação. A ativação térmica, conseguida através do aumento da temperatura de cura e pela conservação do calor de hidratação da reação, é usada para acelerar a velocidade de ganho de resistência, mas em contrapartida gera propriedades pouco satisfatórias em longo prazo. O paradoxo da melhoria das propriedades em curto prazo aos custos das propriedades em longo prazo, incluindo uma maior susceptibilidade à degradação, não está bem resolvido, existindo atualmente somente relações empíricas. Uma melhor compreensão da nanoestrutura dos hidratos e a maneira em que estes são influenciados por vários parâmetros (por exemplo: mudanças de temperatura, aditivos) abrirá a possibilidade de melhorar as propriedades, tanto em curto quanto em longo prazo, pela “manipulação” da formação dos hidratos através de adições controladas para mudar a química do sistema.

3.1.4. Aumentando resistência e ductilidade ao mesmo tempo

Alguns estudos mostraram que moléculas orgânicas podem ser intercaladas na estrutura do C-S-H e de outros hidratos do cimento (MATSUYAMA e YOUNG, 1999A, B, C, D, E; MOJUMDAR e RAKI, 2005-2006), possibilitando mudanças nas propriedades dos materiais cimentícios em todas as ordens de grandeza, como, por o exemplo, melhorar a resistência a flexão.

O reforço da estrutura do C-S-H com fibras e armaduras de diâmetro nanométrico permitirá produzir produtos cimentícios mais resistentes e também mais dúcteis.

3.1.5. Melhorando o rendimento do cimento

Para contribuir na redução das emissões de CO₂ e diminuir o consumo de matérias fósseis e de energia, tornou-se cada mais vez necessário reduzir a quantidade de clínquer usado em produtos de cimento. Isso se consegue pelo aumento dos níveis de substituição do cimento por subprodutos industriais que têm papel ativo em materiais cimentícios, tais como cinza volante, escória de alto forno e sílica ativa, bem como, pela utilização de cimentos mais eficientes, podendo assim otimizar seu consumo. Para auxiliar o progresso nesta área é necessário encontrar maneiras de aumentar a velocidade de desenvolvimento das características mecânicas das misturas que contêm estes materiais, mas

sem afetar a durabilidade a longo prazo. Aqui, mais uma vez, o domínio dos nanoprocessos em termos de reatividade de superfície, nanoestrutura dos hidratos e a localização destes hidratos na matriz compósita serão imprescindíveis para tal progresso.

3.2. Estrutura da Pasta de Cimento Portland Hidratada

Os dois maiores componentes do cimento Portland são o C_3S e o C_2S . Outras fases importantes são o C_3A , C_4AF e o regulador de pega, a gipsita.

Os produtos primários de hidratação são os silicatos de cálcio hidratados (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). O restante da matriz cimentícia é composto por outros produtos de hidratação como a etringita (AFt) e o monossulfoaluminato (AFm), partículas de cimento não hidratadas e água contida nos poros de vários tamanhos. Os poros maiores são chamados de poros capilares e tem diâmetro entre 0,1 e 10 μm . A água que não é incorporada nos produtos hidratados preenche estes poros, que influenciam fortemente o desempenho mecânico e a durabilidade do material.

3.2.1. As fases sólidas

O C-S-H e a portlandita representam, respectivamente, cerca de 70% e 20% dos produtos de hidratação (percentagem em massa) para uma pasta de cimento Portland comum totalmente hidratada. As fases hidratadas minoritárias, tais como a etringita e o monossulfoaluminato de cálcio, representam os 10% restantes. As reações químicas entre a água e os constituintes anidros, que conduzem à formação dos produtos hidratados, são esquematizadas a seguir (REGOURD, 1982):

<u>Fases anidras</u>	<u>Fases hidratadas</u>
C_3S	\rightarrow C-S-H + CH
C_2S	\rightarrow C-S-H + CH
C_3A	\rightarrow $C_2AH_8 + C_4AH_{13} + C_3AH_{13}$
C_3A +gipsita	\rightarrow $C_3A.3CS.H_{32} + C_3A.CS.H_{12} + C_4AH_{13}$
C_4AF	\rightarrow $C_2(A,F)H_8 + C_4(A,F)H_{13} + C_3(A,F)H_6$
C_4AF +gipsita	\rightarrow $C_3(A,F).3CS.H_{32} + C_3(A,F).CS.H_{12} + C_4(A,F)H_{13}$

O mecanismo de hidratação do cimento inicia com a dissolução das partículas sólidas do cimento pela água formando íons, envolvendo uma grande quantidade de calor. Depois dos primeiros 15 minutos a taxa de evolução de calor diminui gradualmente até próximo de zero, marcando o início do período de indução; durante 2 a 4 horas a mistura se mantém

em estágio pastoso. Quando o período de indução termina, inicia o período de aceleração, os silicatos de cálcio começam então a se formar mais rápido e o calor evolui rapidamente. Durante as próximas 8 horas, a máxima temperatura é atingida e começa o primeiro endurecimento, marcando o período de desaceleração (JUENGER, 1999). O mecanismo e a velocidade de hidratação variam com o progresso da reação. Bishnoi e Scrivener (2009) se referindo às fases de hidratação do C_3S realiza a seguinte classificação:

- Período de dissolução: atribuído à rápida dissolução da alita em água;
- Período de indução: durante a hora seguinte, em que baixa atividade é observada;
- Período de aceleração: a taxa de hidratação aumenta durante várias horas;
- Período de desaceleração: a taxa de hidratação é reduzida a níveis muito baixos;
- Período de hidratação lento: onde a taxa de hidratação é lentamente reduzida.

A cinética de hidratação do C_3S é similar a do cimento Portland. (BISHNOI e SCRIVENER, 2009).

Na hidratação do C_3S as reações que ocorrem durante estes estágios são as seguintes (RAMACHANDRAN, 1984):

- Assim que o C_3S entra em contato com a água inicia-se a dissolução, com liberação de íons cálcio e hidroxila na solução
- A dissolução continua e o pH alcança 12,5 - não ocorre muita dissolução da sílica neste estágio;
- Depois de certo valor crítico de concentração em íons cálcio e hidroxila a ser alcançado, há uma rápida precipitação do CH e do C-S-H: $C_3S + 5,3 H \rightarrow C_{1,7}SH_4 + 1,3 CH$ (BISHNOI e SCRIVENER, 2009);
- Continua formação de produtos hidratados;
- Formação lenta de produtos, reação controlada por difusão.

O período de indução é geralmente explicado pelo fato de que os produtos de reação formados inicialmente na superfície do C_3S diminuem a reação e a renovação da reação é causada pela quebra desta camada superficial. De acordo com Stein and Stelvels, citados por Ramachandran (1984), os primeiros produtos hidratados têm uma alta relação C/S (≈ 3), que se transforma em uma baixa relação C/S ($\approx 0,8 - 1,5$) através da perda dos íons cálcio dentro da solução. O segundo produto formado tem a propriedade de permitir a difusão das espécies iônicas possibilitando uma rápida reação.

A conversão do primeiro para o segundo hidrato é conhecida como sendo uma nucleação e processo de crescimento. Porém, ainda

existem alguns pontos controversos: a relação C/S é menor que aquela relatada, a camada protetora pode não ser contínua, o produto é um filme delicado que facilmente descasca para fora da superfície e a primeira dissolução pode ou não ser congruente. O final do período de indução tem sido explicado pela nucleação retardada do CH. É geralmente observado que o rápido crescimento do CH cristalino e a queda de quantidade dos íons cálcio na solução ocorrem no final do período de indução (RAMACHANDRAN, 1984). De acordo com Gallucci, Mathur e Scrivener (2010), durante a hidratação do C-S-H, forma-se ao redor dos grãos, no final do período de indução (por volta de 2 e 4H), uma casca com espessura de algumas dezenas de nm, bastante densas comparando-se ao C-S-H habitual. Forma-se na superfície da alita e permanece coberta pelas fibras de C-S-H. Essas cascas são preenchidas por C-S-H de baixa densidade e não permanecem vazias como se acreditava previamente. Embora o mecanismo de formação e composição exato ainda não está claro, suas características permitem acreditar que as cascas são substâncias formadas um pouco mais afastadas dos grãos, sendo compostas por pequenas partículas de C-S-H através da nucleação na superfície da alita.

Bishnoi e Scrivener (2009), ao desenvolver um estudo focado nos períodos de aceleração e desaceleração (do C_3S), onde o mecanismo de nucleação e crescimento são predominantes, explica que o mecanismo de crescimento pela nucleação envolve a formação de pequenos núcleos e o crescimento destes em taxas proporcionais à área livre próxima ao núcleo. O aumento da área de superfície do núcleo aumenta a velocidade das reações, mas eventualmente a redução das reações pode ocorrer devido ao acúmulo de produtos formados na superfície do núcleo (*impingement*). É aceito que pequenos núcleos de C-S-H formam-se na superfície das partículas de alita poucos minutos após seu contato com a água e é o crescimento destes produtos que controla a cinética de hidratação no terceiro estágio.

Três processos podem controlar a velocidade de hidratação de cada partícula de cimento: primeiro é a nucleação e crescimento do C-S-H que fixa a velocidade de reação até que as fases anidras não consigam fornecer os íons suficientemente rápido; então é a dissolução das fases anidras que vai controlar a velocidade de reação até que a permeabilidade da camada envolvente diminua num tal nível que a velocidade de difusão se torne o fator limitante (TAYLOR, 1992).

A portlandita (CH), por sua vez, cristaliza na forma de placas hexagonais empilhadas entre os grãos de cimento parcialmente

hidratados. Dependendo do espaço disponível, da temperatura de hidratação e impurezas no sistema, o tamanho dos cristais varia entre alguns micrômetros e algumas centenas de micrômetros, apresentando-se em formas não definidas ou até pilhas de placas geometricamente bem definidas. O hidróxido de cálcio pode também ocorrer como revestimento de poros e substâncias estranhas ou mesclado com C-S-H tipo III (ver item 3.3.1). Um excesso de hidróxido de cálcio na pasta será prejudicial para as propriedades mecânicas e a resistência química aos ácidos. Por outro lado, sua presença é necessária para a passivação do aço no concreto (TAYLOR, 1992).

A hidratação do C_3A leva, em primeiro lugar, à formação de um gel e, em seguida, à cristalização de aluminatos de cálcio hidratados. A precipitação quase instantânea destes aluminatos bloquearia a hidratação dos outros constituintes do clínquer e, principalmente, do C_3S , se não fosse adicionada a gipsita para regular a pega. A hidratação do C_3A em presença de gipsita leva à formação de etringita, de monossulfoaluminato de cálcio hidratado e de aluminato de cálcio hidratado. Em um primeiro momento, a etringita recobre os grãos de cimento anidros e, em seguida, dissolve-se para finalmente recrystalizar na forma de agulhas hexagonais. O monossulfoaluminato de cálcio e o aluminato de cálcio hidratado apresentam-se na forma de placas hexagonais (TAYLOR, 1992).

A etringita se forma durante os primeiros estágios da hidratação, como consequência da relação iônica sulfato/aluminato na solução. Ela se apresenta sob a forma de cristais prismáticos ou, às vezes, com seção circular. Em pasta de cimento Portland comum, a etringita se transforma em monossulfoaluminato de cálcio hidratado, que se cristaliza em pequenas e finas placas hexagonais (TAYLOR, 1992).

A reação da água com a fase ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) resulta na formação dos mesmos tipos de fases hidratadas formadas pela hidratação do C_3A , com substituição parcial do alumínio pelo ferro (TAYLOR, 1992).

Dependendo da distribuição de tamanho das partículas do clínquer e do grau de hidratação, alguns grãos não hidratados podem ser encontrados na microestrutura, mesmo para as idades mais avançadas. Com a adição de água, as partículas menores são dissolvidas primeiro. As partículas maiores reduzem de tamanho, já que os produtos de hidratação cristalizam-se em torno destas. Em idades mais avançadas, e devido à falta de espaço disponível, a hidratação “interna” dos grãos do clínquer resulta na formação de um produto de hidratação muito denso, cuja morfologia, às vezes, parece uma partícula do clínquer original.

3.2.2. Os vazios

A partir de ensaios de porosimetria por intrusão de mercúrio, Verbeck e Helmuth (1968), citados por Folliot e Buil (1982), mostraram que a distribuição da porosidade da pasta de cimento apresenta dois picos bem distintos, cuja posição varia ligeiramente segundo as características da mistura. Estes picos traduzem a existência de duas famílias de poros (não considerando os vazios de ar incorporado):

- os poros capilares, que correspondem aos poros de grande diâmetro e cuja dimensão aumenta com a relação água/cimento. O volume total destes capilares, para uma determinada idade, também aumenta com esta relação. Ao contrário, para uma determinada relação a/c, eles diminuem com a idade. Seu diâmetro fica entre 30 nm e centenas de μm . São os vestígios dos espaços intergranulares da pasta fresca.

- os microporos, poros do gel ou nanoporos, que correspondem aos poros de pequeno diâmetro, são uma característica intrínseca do C-S-H. Eles representam a porosidade interna das fases hidratadas. Eles ocupam cerca de 28% do volume total do gel (seco) e com diâmetros entre 1 e 70 nm. Desde que haja água suficiente para hidratar completamente o cimento, essa porosidade é pouco afetada pela relação a/c. Como o volume total do gel aumenta com o avanço da hidratação, o volume de poros do gel também aumenta. Assim, a porosidade do gel depende somente do grau de hidratação ou da maturidade da pasta.

Enquanto os poros capilares têm forma irregular, os poros de ar incorporado são geralmente esféricos. Por várias razões, aditivos podem ser adicionados propositalmente ao cimento com o objetivo de incorporar pequenos poros na pasta. Suas dimensões variam de 50 até 200 μm (FOLLIOT e BUIL, 1982).

A partir de medidas de porosidade por microscopia eletrônica de varredura na modalidade elétrons retroespalhados, Diamond (2000) mostrou que uma porção significativa dos maiores poros do cimento são derivados do espaço vazio dos grãos de Hadley. Segundo o mesmo autor, esses poros não podem ser considerados como poros capilares porque não são remanescentes dos espaços originais entre os grãos de cimento.

3.2.3. A água

A grande área específica do gel de C-S-H proporciona às pastas de cimento uma grande afinidade com a água e torna o material muito sensível principalmente à saída desta água. Fica conveniente classificar

os tipos de água presentes nas pastas de cimento segundo sua dificuldade em ser removida (MEHTA e MONTEIRO, 1994):

- Vapor de água: os poros maiores são somente parcialmente preenchidos pela água. O espaço remanescente é ocupado por vapor de água, numa pressão em equilíbrio com a umidade relativa e a temperatura do ambiente.

- Água capilar: localizada nos grandes poros capilares. A água nos poros maiores que 50 nm é considerada como água livre da influência das forças atrativas das superfícies dos sólidos e sua remoção não provocará mudanças dimensionais. No entanto, a água nos poros de tamanho inferior a 50 nm será submetida às tensões capilares e sua remoção nas temperaturas e umidades normais poderá provocar retração.

- Água adsorvida: é a água ligada fisicamente com a superfície dos sólidos, sendo responsável pela fluência dos materiais à base de cimento. Sua remoção é a principal causa da retração desses materiais durante a secagem.

- Água interlamelar ou interfolhas: é a água contida nos poros do gel C-S-H ($\cong 2,5$ nm de distância das partículas). A força de ligação é maior porque ela é influenciada por duas superfícies. Sua remoção é possível somente com uma secagem forte e provocará grande retração. O C-S-H tem uma área específica bastante alta (100-300 m²/g), sendo que as outras fases da pasta de cimento (CH, AFt, AFm e cimento anidro) apresentam área específica comparativamente insignificante. Assim, a área específica medida em uma pasta de cimento pode ser atribuída quase que completamente ao C-S-H. A morfologia do C-S-H é extremamente sensível à umidade, sendo difícil remover sua água e reintroduzi-la no sistema: a água removida altera permanentemente sua estrutura. As condições ambientais influenciam a estrutura da fase e, por consequência, a área específica da pasta de cimento (JUENGER, 1999).

- Água combinada quimicamente: é a água de hidratação e só é removida quando o cimento hidratado se decompõe completamente por aquecimento a temperaturas até 1000°C.

3.3. Estrutura e Origem da Coesão do C-S-H na Pasta de Cimento Portland

O C-S-H recobre progressivamente os grãos de cimento anidros e preenche, aos poucos, o espaço intergranular. Esta fase hidratada é considerada como o verdadeiro ligante da pasta de cimento endurecida e é o principal responsável por grande parte das suas propriedades. É

geralmente mal cristalizado e mal definido. Há consenso de que a estrutura do C-S-H apresenta-se em camadas, que pode ser imaginada como um sólido parcialmente cristalino com água ocupando o espaço entre as camadas, caracterizando-se, assim, em um gel (JUENGER, 1999).

O C-S-H apresenta um modo de organização estrutural multiescala, como descrito a seguir e indicado na Figura 1 (CONG E KIRKPATRICK, 1996, PLASSAIS, 2003, MINET, 2003):

- Em nível macroscópico, o C-S-H é formado por aglomerados.
- Estes aglomerados são formados por partículas, que podem ser assemelhadas a um empilhamento desordenado de tijolos (MINET, 2003).
- Cada partícula é composta por um empilhamento de folhas (uma dezena, nas condições mais favoráveis de síntese).
- Cada folha é composta por uma dupla camada central de octaedros de CaO, inserida entre duas camadas de tetraedros de SiO₄, similar à tobermorita

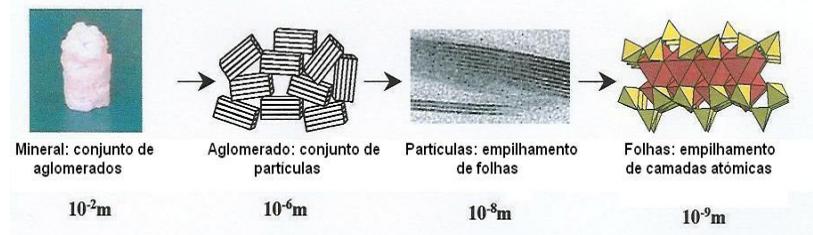


Figura 1: Estrutura dos C-S-H em diferentes escalas de observação (MINET, 2003)

3.3.1. Tipos e morfologias de C-S-H

A morfologia do C-S-H em pastas de cimento e C₃S varia entre fibras amorfas ou pouco cristalinas até um reticulado cristalino (caso muito raro). Segundo Diamond (1986), o C-S-H pode ser classificado em quatro classes em função da morfologia, cristalinidade e idade de hidratação: (i) TIPO I - estrutura acicular; (ii) TIPO II - estrutura reticulada (tipo “favo”); (iii) TIPO III - estrutura em discos ou em esferas; (iv) TIPO IV - estrutura muito densa.

Segundo Pratt (1986), os tipos I e II se formam a partir da superfície externa do grão de cimento original, inicialmente por esfoliação e subseqüentemente por dissolução da parte central do grão e

precipitação na camada externa. O tipo I se forma onde existe bastante espaço entre os grãos de cimento e também é visível nos grandes poros capilares nas idades avançadas de hidratação. Quando esses espaços tornam-se limitados (devido à densificação da pasta), o tipo I cede lugar à formação do tipo II, mais denso. A estrutura do C-S-H tipo III consiste em nódulos esféricos da ordem de alguns décimos de micrômetros unidos entre si, resultando em partículas maciças. O tipo III seria o produto do intercrescimento entre os tipos I e II a partir de grãos adjacentes, seguidos por uma densificação (DIAMOND, 1986; PRATT, 1986). Richardson e Groves (1993) identificaram regiões mostrando a presença de um C-S-H muito denso correspondente ao tipo IV (*inner product* - Ip ou produto interno), que foi observado por elétrons retroespalhados no microscópio eletrônico de varredura ou por técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. A região chamada *outer product* - Op (produto externo) seria uma fase mais porosa, constituída por C-S-H tipo I e II, hidróxido de cálcio, etringita e monossulfato de alumínio hidratado.

Usando técnicas de espalhamento de nêutrons nos pequenos ângulos, Thomas et al. (1998), confirmam a existência de dois principais tipos de C-S-H: um com alta área específica, que se forma rapidamente preenchendo os espaços capilares no início da hidratação, e outro com baixa área específica, que se forma nas idades mais avançadas.

Observando pastas de cimento, Hadley, em 1972, constatou que muitos grãos hidratados apresentavam um espaço vazio, de aproximadamente um micrômetro de largura, entre o grão não hidratado e a camada hidratada (HADLEY ET AL., 2000). A ocorrência desta “casca” (*hollow shell*), que parece ser um modo normal de hidratação de algumas partículas de cimento (grãos de Hadley), foi confirmada por Kjellsen et al. (1997) e Silva (2001).

A família do C-S-H é formada por uma grande variedade de silicatos de cálcio hidratados. Uma das características importantes que diferenciam estas espécies é a relação molar entre os teores de CaO e SiO₂ (relação C/S). Esta relação para o C-S-H de uma pasta de cimento Portland fica entre 1,5 e 1,9 e para C-S-H artificiais, entre 0,5 e 2,0. Alguns autores consideram que existem várias fases de C-S-H diferentes para cada relação C/S (TAYLOR, 1992).

Foi mostrado que a relação C/S do C-S-H depende da concentração de equilíbrio de íons Ca²⁺ em solução (TAYLOR, 1994; GREENBERG, 1954 E FUJII E KONDO, 1981 CITADOS POR MINET, 2003). A Figura 2 mostra a existência de três áreas:

- $[Ca^{2+}] < 2(10)^{-3}M$: área de coexistência do gel de sílica e do C-S-H com $C/S=0,66$
- $2(10)^{-3}M < [Ca^{2+}] < 20(10)^{-3}M$: área de existência do C-S-H com relação $0,66 < C/S < 1,7$
- $[Ca^{2+}] > 20(10)^{-3}M$: área de coexistência do C-S-H com $C/S > 1,7$ e do $Ca(OH)_2$

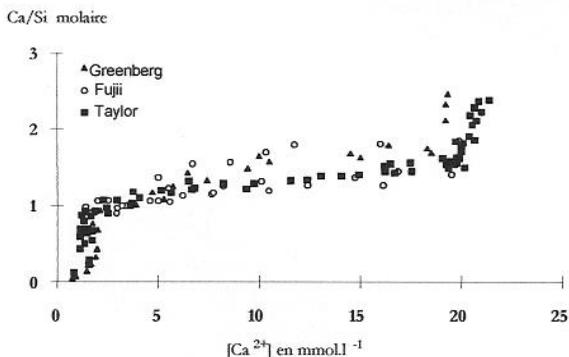


Figura 2: Relações C/S do C-S-H em função da concentração de equilíbrio em íons cálcio em solução (MINET, 2003)

A tobermorita é geralmente considerada como o modelo estrutural do C-S-H. O modelo estrutural descrito por Hamid, citado por Plassais (2003), é de folhas constituídas por uma estrutura de um plano duplo de octaedros de óxido de cálcio ligados entre eles por suas arestas. Fixados em cada face, há cadeias de tetraedros de sílica de comprimentos variáveis. As moléculas de água separam essas folhas. O C-S-H é então modelado por uma estrutura de folhas similar ao da tobermorita, mas com numerosas imperfeições e irregularidades. De fato, uma estrutura quase amorfa.

A sucessão dessas folhas origina a estrutura de um cristalito (partículas) de forma lamelar. Essa estrutura foi colocada em evidência por microscopia eletrônica de transmissão de C-S-H de síntese (PELLENQ E VAN DAMME, 2004). Estudos por microscopia de força atômica (AFM) permitiram demonstrar que as dimensões destas partículas são de cerca de $50 \times 50 \times 6$ nm (GARRAUT et al., 1999). Vários trabalhos (JOHANSSON et al, 1999 e PORTENEUVE et al, 2001; ANDERSON et al, 2000; WANG E SCRIVENER, 2003; GRUTZECK, 1999; CHENA et al, 2004; RICHARDSON, 1999, 2000,

2004) realizados com base em espectroscopia por ressonância magnética nuclear (RMN), especialmente o ^{29}Si , colocam em evidência a existência de diferentes ambientes segundo a coordenação dos tetraedros de sílica³, como será melhor descrito no item 3.3.2. Nos espectros de RMN de ^{29}Si nas pastas de cimentos hidratados, os picos Q^1 e Q^2 são dominantes e suas intensidades crescem com o grau de hidratação, sendo associados à presença de C-S-H. Esses resultados são compatíveis com um modelo de C-S-H que consiste em cadeias curtas de tetraedros de SiO_4 . O método tem demonstrado, também, que a taxa de polimerização (comprimento médio das cadeias = $2(1+Q^2/Q^1)$) aumenta quando a quantidade de espécies Q^2 é maior em relação a Q^1 e diminui com aumento da relação C/S (PLASSAIS, 2003; MINET, 2003; CONG e KIRKPATRICK, 1996). Recentes estudos realizados por Beaudoin, Raki e Alizadeh (2009) constataram o efeito da relação C/S (0,6, 0,8, 1,0, 1,2, 1,5 e 1,6) na relação Q^2/Q^1 , e conseqüentemente no comprimento médio das cadeias dos silicatos na região de dreierketten, e observaram seu aumento com a redução desta relação, principalmente para $C/S < 1,0$.

Há consenso, também, de que existem pelo menos dois tipos de C-S-H, que se formam por mecanismos diferentes, apresentam densidades diferentes e estruturas distintas. Esses dois tipos de C-S-H contribuiriam de diferentes formas para as propriedades dos materiais à base de cimento. Constantinides e Ulm (2004) tentaram, por meio de nanoindentação, identificar o papel dos diferentes tipos de C-S-H nas propriedades de pastas de cimento hidratadas e constataram a existência de dois tipos de C-S-H: de alta densidade (HD) e de baixa densidade (MD), concluindo que as características elásticas do C-S-H são intrínsecas e independem, por exemplo, da relação água/cimento.

Recentemente, estudos realizados por Vandamme, Ulm e Fonollosa (2009) mostraram, utilizando a técnica da nanoindentação, que a relação água/cimento (a/c) influencia o volume de C-S-H formado. Porém, ao estudar as relações a/c de 0,15, 0,20, 0,30, 0,35 e 0,40, observaram que a maior diferença não ocorre no volume total de C-S-H formado, e sim no aumento de um tipo de C-S-H, ou seja, LD C-S-H (baixa densidade) em relação ao HD C-S-H (elevada densidade). A diferença entre LD e HD C-S-H ocorre, em princípio, pela densidade de empacotamento das partículas de C-S-H. Também foi observado que o efeito da temperatura (hidratação a 60°C) potencializa a formação de HD C-S-H, atingindo níveis equivalentes independentemente da relação

³ A denominação comum é Q^n , no qual n é o número de ligações com um outro tetraedro.

a/c (considerando as superiores a 0,25). Os autores concluem que é importante conhecer em detalhe a morfologia do C-S-H para melhorar suas propriedades e salientam que a relação a/c é apenas um dos parâmetros para controlar a micro e nanoestrutura pelo empacotamento das partículas de C-S-H.

3.3.2. Modelos de estrutura e origem da coesão do C-S-H

A pasta de cimento endurecida é um sólido heterogêneo formado por uma composição de partículas microscópicas. A resistência mecânica deste conjunto é consequência da natureza das ligações entre estas partículas. Neste tipo de sólidos, a coesão pode ter várias origens (FOLLIOT e BUIL, 1982):

- Intermistura de cristais: este tipo de interação fornece uma pequena contribuição na coesão do cimento hidratado. Com este modelo, as melhores resistências seriam obtidas com os cristais aciculares, isto é, os mais alongados. Nas pastas de cimento, os cristais de etringita são os principais cristais aciculares.

- Pontes de matéria:

- Ponte sólida: as partículas seriam soldadas pela mesma matéria ou por uma matéria diferente, com pequena contribuição à coesão do cimento hidratado. A portlandita (CH) que cristaliza na parte externa dos grãos seria a única fonte de coesão por pontes sólidas; então, a resistência da pasta endurecida deveria ser inferior à resistência da portlandita, o que não ocorre.

- Ponte líquida: meniscos ou filmes líquidos ultrafinos assegurariam a ligação por ação da tensão superficial. Quando o material fica saturado, este tipo de coesão desaparece.

- Por forças superficiais: estas forças seriam as principais responsáveis pela coesão do cimento hidratado. São as forças de van der Waals ou ligações de hidrogênio, que são consideradas fracas se comparadas às demais ligações químicas (10^{-19} J para ligação covalente; 10^{-20} J para ligação de hidrogênio; 10^{-21} J para ligação de van der Waals). No entanto, elas têm um alcance maior (10-100 nm) do que as ligações químicas primárias (alguns nm).

3.3.2.1. Primeiros modelos: Modelos de Powers e Brunauer e de Feldman e Sereda modificado por Sierra

De um ponto de vista morfológico, as partículas de C-S-H são formadas por partículas finas (diâmetro entre 100 a 200 Å) com alta área

interna. Uma partícula elementar seria então um cristalito lamelar, esta lamela sendo composta por duas ou três folhas (Figura 1).

Segundo Sierra, citado por Gmira (2003), no C-S-H, além da água estrutural (água da própria estrutura molecular do gel e a água hidroxílica), existem dois outros tipos de água (Figura 3):

- (i) Água fortemente ligada situada entre as folhas (mesmo que a natureza não esteja definitivamente estabelecida), chamada água interfolha ou intralamelar;
- (ii) Água situada entre as lamelas (partículas), chamada água intersticial (ou externa); esta água é estruturada porque, devido aos pequenos tamanhos dos espaços interlamelares, ela é submetida aos campos de força que emanam das lamelas.

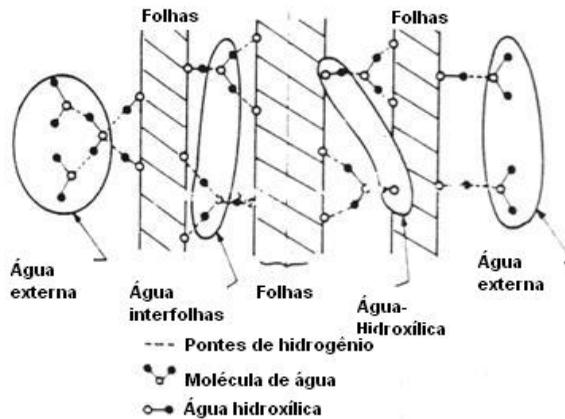


Figura 3: Repartição da água numa unidade estrutural do C-S-H (modelo de SIERRA, citado por REGOURD, 1982)

No caso do cimento hidratado, as águas interfolha e intersticial do C-S-H contribuem na coesão por pontes hidrogênio. Soroka e Sereda (1968), citados por Folliot e Buil (1982), obtiveram os mesmos módulos de elasticidade para pastas de cimento hidratado e para pós de cimento hidratado compactados para a mesma porosidade, mostrando a importância dos contatos sólido-sólido na coesão (forças de van der Waals). Com base nisso, Feldman e Sereda propuseram o modelo mostrado na Figura 4.

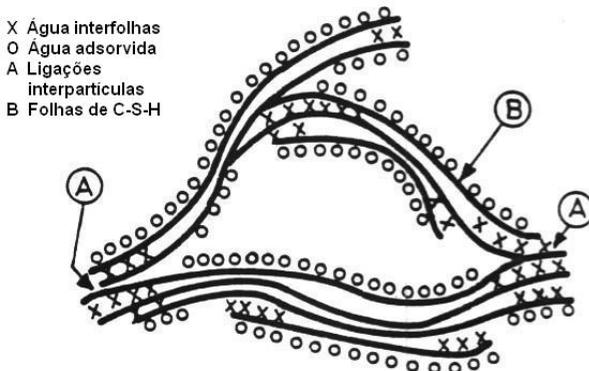
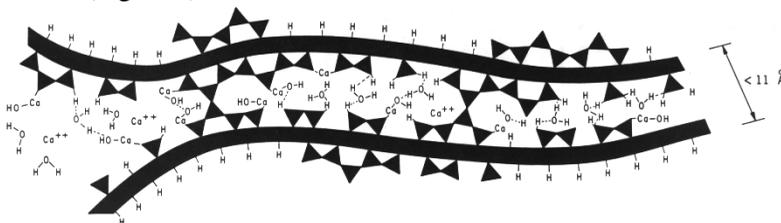


Figura 4: Modelo de Feldman e Sereda, que representa a estrutura do C-S-H como sendo composta por um arranjo aleatório, irregular e dobrado de folhas, de modo a formar espaços intersticiais de forma e tamanho diferentes (5 a 25 Å) (REGOURD, 1982)

Sierra, citado por Regourd (1982), completou o modelo de Feldman e Sereda, considerando que a coesão é assegurada por:

1. texturização da espécie sólida: ligações entre as folhas do tipo solda (ligações químicas fortes do tipo siloxano (Si-O-Si) e/ou cálcio-sílica (Si-O-Ca-O-Si)), que cobrem apenas uma pequena parte da superfície das partícula do gel, e ligações interpartículas (atração física do tipo van der Waals). Isso permite manter a coesão mesmo quando a pasta é saturada em água. Sem esta texturização, quando saturada, a pasta perderia a coesão, como é o caso, por exemplo, das argilas (Figura 5).
2. estruturação da água intersticial: ilustrada macroscopicamente pela variação do módulo de elasticidade com a umidade relativa (Figura 6).



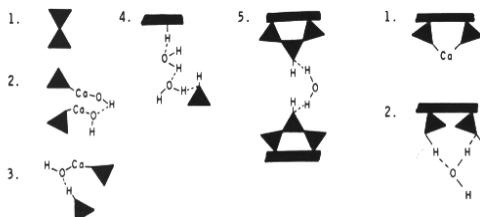
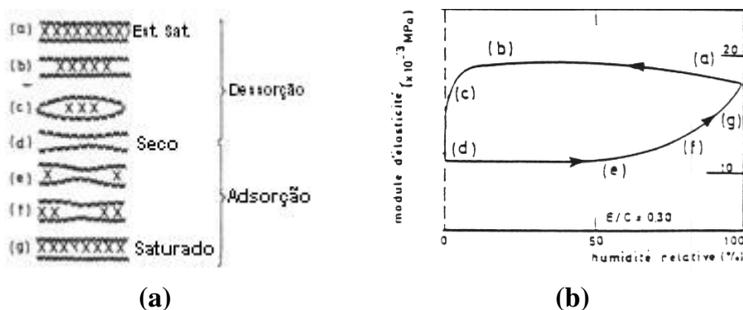


Figura 5: Tipos de ligações possíveis entre as folhas de C-S-H – 1 a 5 pontes entre as camadas / 1 e 2 ligações ao longo das cadeias (SIERRA *apud* RAMACHANDRAN, 1984)



www = superfície de uma lamela (partícula) de C-S-H; XX = água intersticial

Figura 6: (a) Modelo simplificado dos movimentos de água na estrutura do C-S-H - a superfície “portante” (por contatos sólidos ou pontes de água) é progressivamente reduzida com a diminuição da pressão parcial de vapor de água. Isso explica a redução do módulo de elasticidade mostrada em (b) (REGOURD, 1982)

3.3.2.2. A tobermorita: o C-S-H natural

Vários autores confirmaram a semelhança estrutural entre os C-S-H do cimento hidratado e a tobermorita (TAYLOR, 1992; CONG e KIRKPATRICK, 1996; KIRKPATRICK et al., 1997).

De acordo com Gmira (2003), a tobermorita tem uma estrutura em folhas compostas por uma dupla camada octaédrica cálcica associada nos dois lados a duas camadas de tetraedros de silício. São distinguidas três estruturas isomorfas caracterizadas pela dimensão do espaço entre as folhas: tobermorita 14Å, 11Å e 9Å. As duas primeiras formas existem na natureza e a última é o produto da desidratação daquelas.

Existem dois modelos estruturais da tobermorita. Eles serão descritos sucintamente a seguir.

a) Modelo de Hamid

Hamid (1981), citado por Gmira (2003), estudou um monocristal de tobermorita 11Å por difratometria de raios-X. A estrutura é composta por cadeias infinitas de $\text{Si}_3(\text{O}/\text{OH})_9$ paralelamente ao eixo b, defasados de uma distância b/2 e unidos pelos átomos de cálcio, formando um plano (Figura 7). Os átomos de cálcio deste plano, anotados como Ca(1), Ca(2), Ca(3) e Ca(4), são coordenados a sete átomos de oxigênio.

O interfolhado de tobermorita comporta também átomos de cálcio, e a coordenação de Ca(5) e Ca(6) é similar. Cada tetraedro de silício SiO_4^{-4} partilha dois de seus oxigênios com os átomos de silício vizinhos, formando assim uma cadeia de silicatos. Esses tetraedros são chamados Q^2 (nomenclatura RMN – Figura 8). Eles formam um encadeamento com três unidades, o que corresponde à unidade de repetição da estrutura (ou "*dreierketten*"), com comprimento de 7,4 Å (GMIRA, 2003).

Bonaccorsi (2005) expõe a composição química do C-S-H 14Å sendo $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e define o C-S-H de acordo com o modelo de Hamid, como um duplo octaedro de cálcio-oxigênio central, cercados por ambos os lados de cadeias de silicatos, com a frequência de 3 tetraedros de silicato, sendo dois ligados ao cálcio e o terceiro - uma ponte - ligado aos silicatos. A frequência das cadeias de silicato é chamada de *dreierketten* e pode ser observada na figura 9. A presença de ligação do silicato tipo Q^2 (tetraedro tipo B) - também chamado de Q^{2P} - indica cadeias longas e sua redução pode estar associada à baixa quantidade de sílica e redução da distância interplanar típica da tobermorita (RICHARSON, 2008).

No entanto, a composição química do C-S-H muda dependendo da relação C/S. Por exemplo, o C-S-H com uma distância interplanar de 11Å apresenta a composição química $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (BONACCORSI, 2005). Essa alteração na distância interplanar está associada ao arranjo estrutural e sofre forte influência do número de moléculas de água (WALKER, 2007). De acordo com Taylor (1993) e Richardson (1992), o modelo estrutural do C-S-H poderá apresentar as composições químicas como $\text{Ca}_4\text{Si}_5\text{O}_{16}\text{H}_2\text{Ca} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{O}_{14}\text{H}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, assumindo que inicialmente há quatro moléculas de água entre as folhas. A composição química do C-S-H 11Å pode ser escrita simplificada como $\text{Ca}_5\text{H}_{10}\text{Si}_5\text{O}_{20}$ (WALKER, 2007).

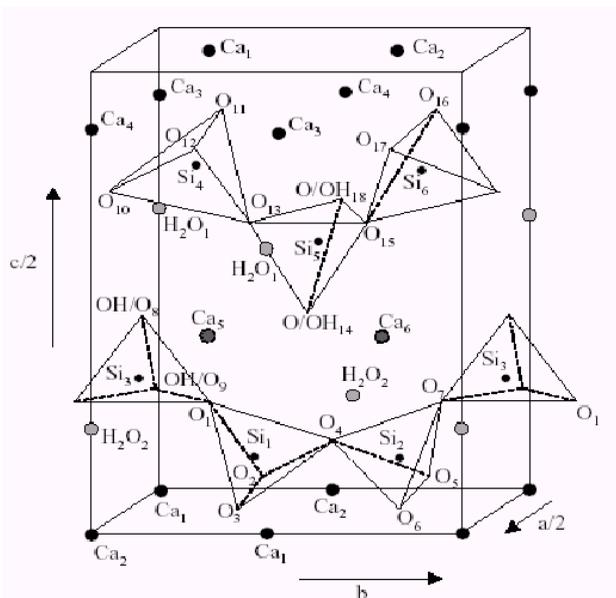


Figura 7: Vista tridimensional da estrutura da tobermorita. Os parâmetros de malha são $a/2=5,58 \text{ \AA}$, $b=7,39 \text{ \AA}$ e $c/2= 11,38 \text{ \AA}$. Os átomos de cálcio (em cinza) são distribuídos estatisticamente (HAMID *apud* GMIRA, 2003)

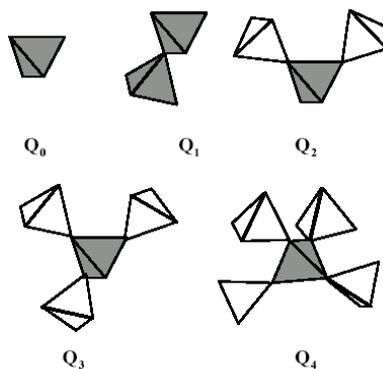


Figura 8: Diferentes conexões entre os tetraedros de SiO_4^{4-} (GMIRA, 2003)

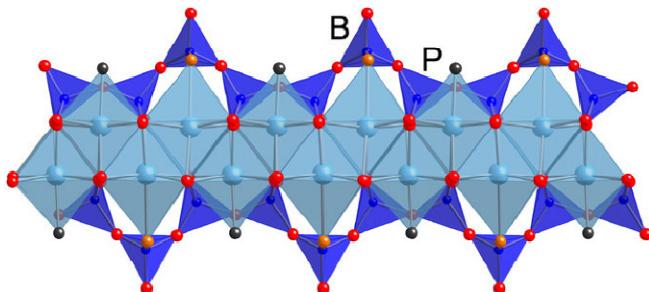


Figura 9: Estrutura da tobermorita 14 Å e a região de dreirketten: onde as esferas vermelhas representam o oxigênio ligado à sílica ou ao cálcio, as esferas azuis o cálcio e as pretas um átomo de oxigênio ligado apenas ao cálcio (RICHARDSON, 2008)

b) Modelo de Merlino

Em 1999, Merlino, citado por Gmira, 2003, propôs uma estrutura inovadora para a tobermorita 11 Å (Figura 10). As ligações se baseiam na mesma estrutura descrita por Hamid, mas com a introdução de uma variante, que são as cadeias de wollastonita (ligações interfolhas entre os tetraedros de SiO_4) dentro da tobermorita 11 Å. A presença de ligações entre os planos das cadeias de silicatos leva à criação de cavidades análogas àquelas presentes nas zeolitas; os íons cálcio seriam inseridos nessas cavidades (chamados canais zeolíticos), com uma ocupação parcial ou total dos sítios cristalográficos. Cada íon seria ligado a três moléculas de água, que desaparecem na desidratação da estrutura (GMIRA, 2003).

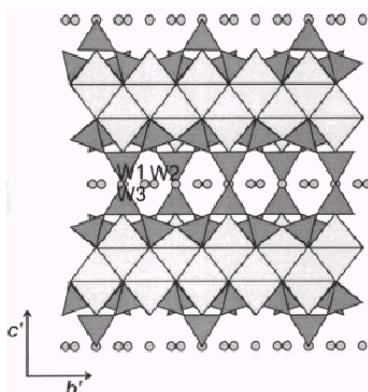


Figura 10: Estrutura da tobermorita 11 Å (MERLINO et al, 1999 apud GMIRA, 2003)

c) Diferença entre os modelos de Hamid e de Merlino

A principal diferença entre os modelos de Hamid e Merlino é que no primeiro não há ligação química entre folhas adjacentes, sendo o espaço entre elas ocupado por água. Ao contrário, no modelo de Merlino, as folhas estão ligadas por ligações Si-O-Si, gerando cavidades como nas zeolitas (PELLENQ e VAN DAMME, 2004).

3.3.2.3. Identificação da estrutura do C-S-H

Richardson (2008) descreveu modelos de composição e arranjo cristalino do silicato de cálcio hidratado, denominados de tobermorita, jenita e meta-jenita. A composição química da tobermorita 14\AA é definida como $[\text{Ca}_4\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{-2}$ e o modelo de sua estrutura pode ser observado na figura 11.

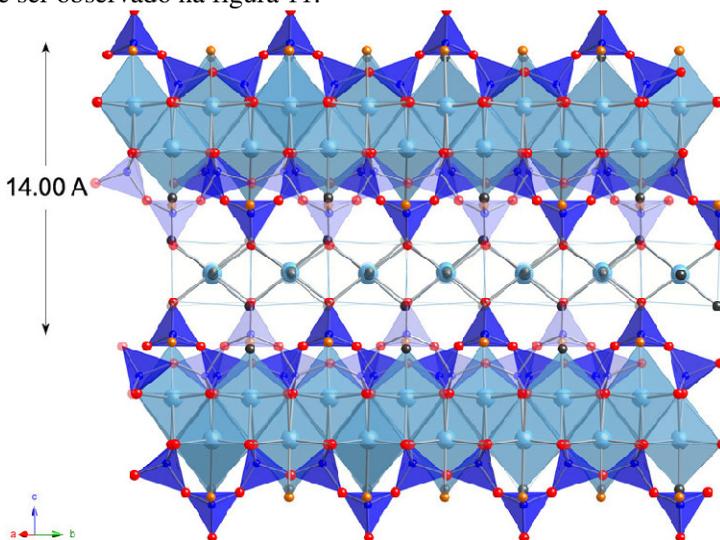


Figura 11. Estrutura da tobermorita 14\AA : na parte central as esferas azuis correspondem aos íons cálcio ligados aos tetraedros de sílica através do oxigênio, representado pela esfera vermelha (RICHARDSON, 2008)

Considerando a região interfolhas, pode existir a presença de íons cálcio interagindo com os tetraedros de sílica por forças eletrostáticas ou ligação iônico-covalente (PELLENQ e VAN DAMME 2004). De acordo com Pellenq, Lequeux e Van Damme (2008), as forças de ligação entre

as folhas do C-S-H caracterizam-se como iônico-covalentes. No entanto, esse modelo não está plenamente resolvido (RICHARDSON, 2008).

A estrutura das cadeias de silicatos da tobermorita varia de forma significativa. Pode-se citar, como exemplo, através de análise por MET-EDX, que, em um cristal de tobermorita com relação C/S média de 0,80, ocorreu uma variação na relação C/S nas cadeias de C-S-H entre 0,70 e 0,96 (em 19 medidas), sugerindo uma variação na estrutura das cadeias de silicatos (RICHARDSON, 2008). O número de hidroxilas e moléculas de água presentes nesta região também sofre variações, ocasionando alteração na distância interplanar. Pode-se exemplificar este fato a partir de uma imagem de microscópio eletrônico de transmissão (figura 12), onde Richardson (2008) verificou que a perda de água intralamelar resultou em uma redução da distância interplanar de 1,42nm (A) para 1,24nm (C) e 1,13nm (D), indicando uma decomposição da estrutura do cristal, neste caso, ocasionada pelo calor da irradiação do feixe de elétrons.

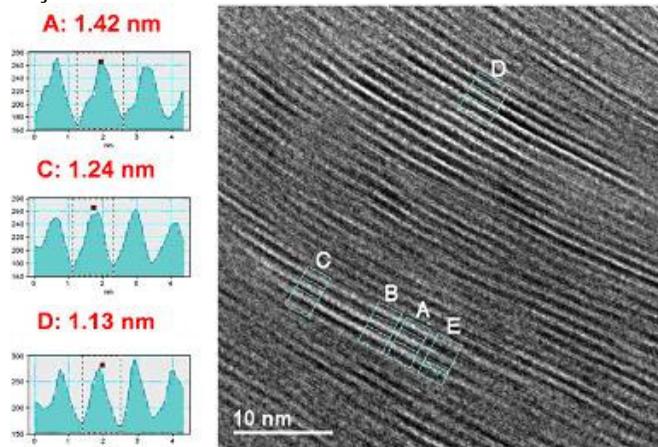


Figura 12: Imagem obtida em MET para o C-S-H (RICHARDSON, 2008)

A jenita é outro tipo de silicato de cálcio hidratado, com a mesma estrutura recém descrita, mas com uma relação C/S mais elevada (ex: 1,5), e uma distância interplanar reduzida (ex: 1,1nm). Já a meta-jenita apresenta a composição de $[\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})]$ e pode ser obtida aquecendo a jenita a uma temperatura de 70 a 90°C (RICHARDSON, 2008).

De acordo com Pellenq, Lequeux e Van Damme (2008), a tobermorita 14\AA pode ser transformada para 11\AA , quando a temperatura de secagem aumentar de 60° para 100°C ; e para $9,3\text{\AA}$, quando for submetida a uma temperatura superior a 300°C .

Na figura 13(a) observam-se as estruturas da tobermorita 14\AA , 11\AA e 9\AA , segundo Bonaccorsi (2005). A figura 13(b) sugere o efeito do aquecimento no cristal de tobermorita. Mais detalhes sobre os cristais de tobermorita e jenita formados no C-S-H podem ser obtidos em Bonaccorsi (2005 e 2004).

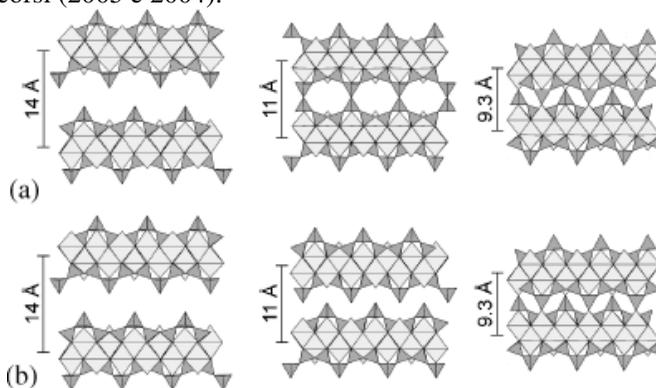


Figura 13: Estrutura do cristal de tobermorita (BONACCORSI, 2005)

A fim de caracterizar a estrutura do C-S-H, Mostafa (2008), ao produzir C-S-H (classificado como tobermorita) modificado com aluminatos, identificou por FT-IR as bandas referentes às ligações Q^1 (814cm^{-1}), Q^2 (969 e 903cm^{-1}) e Q^3 (1212cm^{-1}) nas cadeias de silicatos, conforme apresentado na figura 14. As bandas identificadas por Mostafa, bem como as identificadas por Mojumdar e Raki (2005) ao estudar a interação C-S-H/PVA, podem ser observadas na tabela 1.

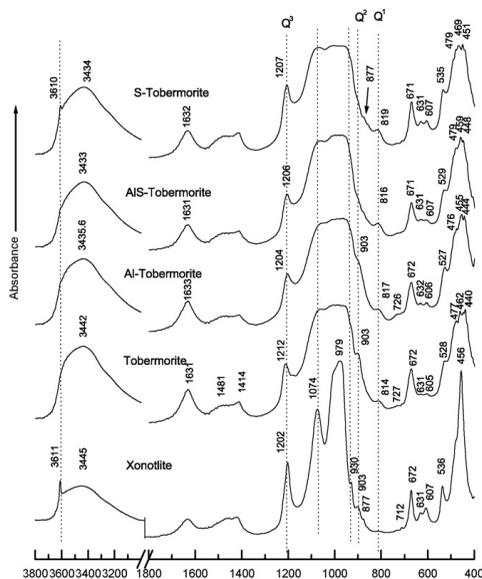


Figura 14: Identificação das ligações dos silicatos na estrutura da tobermorita (MOSTAFA, 2008)

Tabela 1 – Identificação de espectros de FT-IR (cm^{-1}) segundo Mostafa (2008) e Mojumdar e Raki (2005).

Mostafa (2008)		Mojumdar e Raki (2005)		
Ligações	Tobermorita	Ligações	0,7C-S-H/PVA	0,7C-S-H
ν (Si-O) Q^3	1212 (-1204)	Si-O	978-815	973-811
vas (Si-O-Si)	1063	Si-O-Si	666	670
-	1055	Si-OH	3745	3742
ν (Si-O-)	1009	H-O-H	1651	1645
-	990	OH	3375-3268	3390
-	982	CH_3	2925	-
ν (Si-O) Q^2	969	CH_2	2876	-
-	930	O=C-OR	1434	-
ν (Si-O) Q^2	903	C-O-C	1039	-
ν (Si-O) Q^1	814	CH	843	-
vs(Si-O-Si)	672	CO_3^{2-}	1434	1431
vs(Si-O-Si)	605	Outras	447	448
δ (Si-O-Si)	521	-	-	-
δ (O-Si-O)	477	-	-	-

vas = assimétrica. vs = simétrica.

Meiszterics (2008), ao sintetizar o C-S-H (pelo processo *sol-gel*), identificou a presença do cristal de wollastonita (figura 15) e concluiu que as bandas vibracionais referentes às ligações Si-O-Ca presentes na sua estrutura situam-se entre 850 e 1000cm^{-1} .

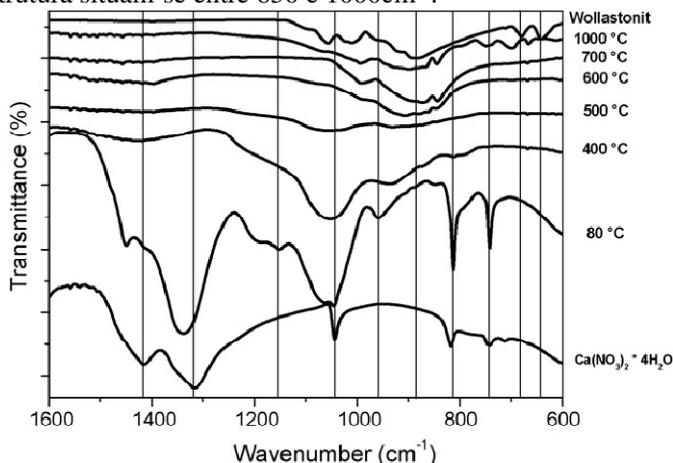


Figura 15: Identificação por FT-IR da wollastonita (MEISZTERICS, 2008)

Assim, sabe-se que a estrutura e a coesão do C-S-H são influenciadas pela relação C/S, temperatura e pela presença de moléculas de água e hidroxilas entre as folhas. A análise por FT-IR é uma maneira de determinar os tipos de ligações presentes na estrutura do C-S-H, podendo, com isso, identificar alterações em nanocompósitos C-S-H/polímeros.

3.3.2.4. Últimos avanços sobre a natureza da coesão do C-S-H

De acordo com Pellenq e Van Damme (2004), estudos de simulação molecular e medidas diretas de força por microscopia de força atômica (AFM) parecem confirmar a idéia segundo a qual as forças superficiais de curto e médio alcance mediadas parcialmente ou totalmente por íons cálcio hidratados são componentes essenciais para a resistência do C-S-H, com contribuições adicionais das forças de van der Waals e forças capilares. Os autores citam que há provavelmente dois níveis de escala em que a origem da coesão tem que ser buscada: na sub-nanoescala, que é ao nível dos empilhamentos das folhas e seus pontos de contato; e na mesoescala, onde se considera as interações das superfícies das partículas de C-S-H dentro de poros preenchidos por água.

No nível da sub-nanoescala, dois métodos podem ser aplicados para o cálculo da energia de coesão entre as folhas da tobermorita e assemelhados (C-S-H):

- 1) Minimização da energia potencial de um par de folhas de C-S-H com relação C/S variável, incluindo os íons cálcio entre as folhas, moléculas de água e grupos OH, usando os potenciais inter atômicos dos óxidos determinados semi-empiricamente;
- 2) Após determinar todas as posições atômicas, a natureza de todas as ligações interatômicas (iônica, covalente, iono-covalente), incluindo as espécies atômicas intra e interfolhas, o cálculo é realizado usando os conceitos da química quântica, resolvendo a equação de Schrödinger com o método Hartree-Fock. (PELLENQ e VAN DAMME, 2004)

Cálculos de energia potencial realizados por Pellenq e Van Damme (2004) para os modelos estruturais de Hamid e de Merlino mostraram que ambas as estruturas têm quase a mesma energia a 0 K, o que sugere, surpreendentemente, que a interação eletrostática das folhas carregadas e os íons cálcio interfolhas (modelo de HAMID) é tão forte quanto uma ligação covalente Si-O-Si (modelo de MERLINO).

A aproximação quântica realizada pelos mesmos autores indica que a contribuição das forças de van der Waals representa em torno de 20% da energia de coesão. Além disso, o cálculo mostra que a distância entre os íons cálcio interfolhas e os átomos de oxigênio da folha é muito próxima da distância Ca-O dentro da folha. Isso indica que os íons cálcio interfolhas estão ligados à folha por uma ligação iono-covalente.

De acordo com Pellenq e Van Damme (2004) para se medir a coesão na mesoescala o mais realista é usar simulações Monte Carlo⁴ aplicadas ao chamado modelo estrutural primitivo, que considera as superfícies como paredes carregadas homoganeamente, a água como um meio dielétrico contínuo e os íons como esferas duras carregadas. Este modelo permite avaliar a pressão de interação como sendo a soma das forças de atração (interações coulombianas íon-íon, íon-folha e folha-folha) e de repulsão (interações estéricas – contato e pressão osmótica – confinamento de íons) entre as superfícies, como pode-se visualizar o modelo básico na figura 16. Usando este modelo, Pellenq et al. (1997) exploraram a faixa de densidades de cargas entre uma carga por 2 nm² e uma carga por 0,2 nm². A pressão foi calculada para distâncias de separação de um até cinco diâmetros iônicos hidratados para contra-íons

⁴ Os métodos Monte Carlo são uma classe de algoritmos computacionais muito usados para simular o comportamento de vários sistemas físicos e matemáticos.

mono e divalentes. No caso de contra-íons monovalentes, a contribuição eletrostática é sempre desprezível e a força é principalmente repulsiva, como previsto na teoria DLVO (teoria clássica considerando as interações entre microparticulas coloidais). Mas para o íon cálcio (divalente) e altas densidades de carga, a atração eletrostática se torna significativa, levando a um comportamento atração/repulsão e a teoria DLVO não é mais aplicável. A título de exemplo, para certa densidade de carga, considerando uma carga por $0,33 \text{ nm}^2$, a profundidade do poço de energia aumenta até 600 atm. (pressão de atração) para uma separação de 0,7 nm, correspondendo ao máximo de energia atrativa eletrostática que pode ser obtida (por convenção, a energia de atração é negativa e a de repulsão, positiva). O fato relevante, segundo os mesmos autores, é que a densidade de carga para a qual é obtida essa pressão atrativa máxima corresponde àquela da folha de C-S-H quando todos os grupos OH estão ionizados.

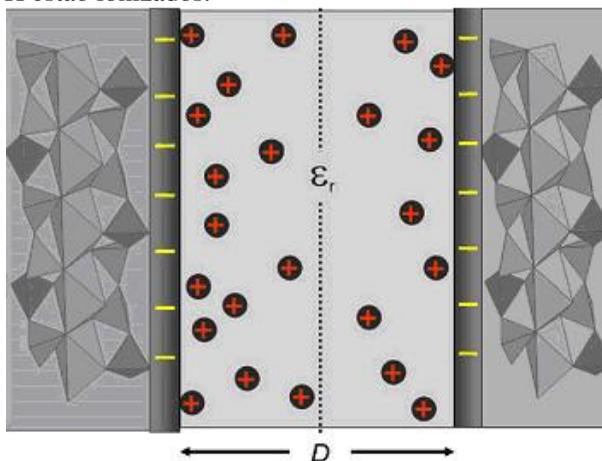


Figura 16: Esquema do modelo usado para calcular as interações da dupla-camada (PELLENQ, LEQUEUX e VAN DAMME, 2008)

Para Lesko et al. (2001), a coesão de uma pasta de cimento hidratado resulta das interações entre as superfícies de C-S-H em uma solução iônica intersticial. Por medidas diretas de força atômica por AFM (microscópio de força atômica), Lesko et al. (2001) mostraram que quando o C-S-H é imerso numa solução de cloreto ou hidróxido de sódio (cátion monovalente) somente forças repulsivas de longo alcance foram medidas, mas quando a amostra é imersa numa solução de hidróxido de cálcio (cátion divalente) em equilíbrio químico com o C-S-H, uma alta força atrativa, muito maior do que o esperado para forças de

van der Waals, é detectada para distancias de 2-5 nm. Esses dados confirmam que forças de natureza iônica e eletrostática contribuem na coesão do cimento/C-S-H em mesoescala.

Lesko et al. (2001) salientam que a pasta de cimento pode ser apresentada como um multicomposto de grãos, altamente carregados na sua superfície, e desenvolve interações através de uma solução intersticial eletrolítica composta, na sua maior parte, de íons cálcio e hidroxilas. As reações químicas entre os grãos de cimento e a solução eletrolítica irão principalmente aumentar a precipitação do C-S-H na superfície dos grãos anidros. Assim, as interações entre os grãos de cimento são progressivamente trocadas por interações entre o C-S-H.

De acordo com Chappuis (1999), as partículas de C-S-H, consideradas como planas e com faces bem paralelas, arranjam-se em camadas paralelas, formando folhas de grandes dimensões. As partículas sólidas que se repelem a curto alcance são separadas por finos filmes líquidos, cujas espessuras diminuem na secagem. Essa estrutura se assemelha a uma parede de alvenaria, onde os tijolos representariam as partículas de C-S-H e a argamassa de assentamento, o filme líquido.

Nesse mesmo modelo, durante a hidratação do cimento, as partículas de C-S-H recém formadas irão se tornar parte das folhas existentes, que crescem em tamanho e em espessura. Durante o primeiro estágio da hidratação mais partículas nucleiam nas proximidades dos grãos de cimento. As folhas serão mais densas nesta área, mas algumas delas irão se espalhar no líquido intersticial, conectando assim as partículas de C-S-H. Devido à mobilidade das nanopartículas individuais de C-S-H que o constituem, as diferentes folhas são provavelmente muito flexíveis e podem formar superfícies curvas que podem se dividir ou se conectar. Na secagem de um aglomerado de partículas de poucas camadas de folhas em espessura, espera-se que o filme líquido entre as partículas do C-S-H se torne mais fino e que importantes forças capilares apareçam.

Baseados em estudos de simulação molecular, Pellenq, Lequeux e Van Damme (2008) concluíram que as ligações predominantes na mesoescala são iono-covalentes de curto alcance, sendo que há menor contribuição das forças de van der Waals e capilares. De acordo com Pellenq, Lequeux e Van Damme (2008), ao considerarem os estudos de Mullikem e as cargas de caráter iônico quantificadas no C-S-H do tipo tobermorita, na região intralamelar as ligações iônicas representam 60% das forças de ligação e os 40% restantes são caracterizadas como covalentes. Considerando as forças de ligação iono-covalente, os

resultados mostram também forças eletrostáticas atrativas de curto e médio alcance como essenciais componentes para a coesão do C-S-H.

O C-S-H é um material cristalino semicontínuo. Seu processo de crescimento não é simples, sendo formado de maneira não orientada, principalmente lateralmente, em cadeias de silicatos de cálcio lamelares, com distância interplanar que pode variar de 0,75nm a 1,6nm. Seu crescimento lateral é rápido e o comprimento das cadeias ou nível de polimerização depende da concentração de cálcio na solução, sendo que seu aumento elevará a relação C/S e facilitará o crescimento axial (PELLENQ, LEQUEUX e VAN DAMME 2008).

Richardson (2004) analisou a nanoestrutura através de imagens de microscópio de força atômica (AFM) e de microscópio eletrônico de transmissão (MET), dividindo o silicato de cálcio hidratado em duas fases: de produto interno (I_p – mais denso na parte central, indicado pelas setas e na imagem à esquerda da fig.17) e produto externo (O_p – região mais branca e a imagem à direita da fig.17).

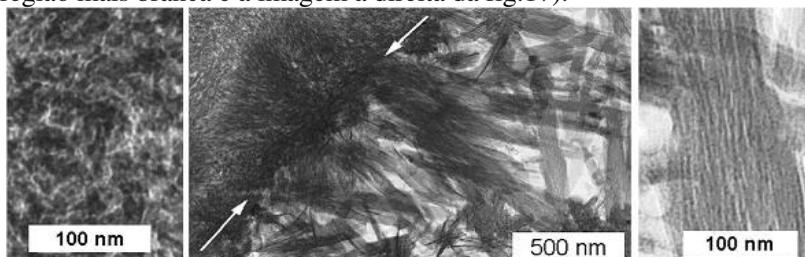


Figura 17: Formas da nanoestrutura do C-S-H (RICHARDSON, 2004)

O método clássico de minimização da energia potencial foi utilizado para avaliar o módulo de elasticidade do C-S-H em pastas densas de cimento. Seus resultados podem ser observados na tabela 2, para as relações C/S de 0,83 e 1.

Tabela 2 – Módulo de elasticidade de dois tipos de cristais de tobermorita/C-S-H calculados pelo método clássico da minimização da energia potencial (PELLENQ, LEQUEUX e VAN DAMME, 2008).

	$C/S = 0,83 (1,4nm)$	$C/S = 1 (1,2nm)$
$E_{ }$	94 – 91 GPa	91 – 113 GPa
E_{\perp}	5 GPa	61,5 GPa
E	63,5 GPa	89 GPa

$E_{||}$: módulo de Young paralelo. E_{\perp} : módulo de Young perpendicular. E: módulo de Young médio.

De acordo com os dados apresentados na tabela 2, foi observado que o módulo de elasticidade perpendicular às folhas é muito menor do que o módulo de elasticidade longitudinal. Essa diferença está associada à nanoporosidade entre as partículas de C-S-H.

Chean e Evans (2006) apud Pellenq et al. (2008) criaram um modelo para o módulo de elasticidade para materiais à base de sílica e alumina, associando o módulo e a densidade, chegando à seguinte equação linear: E (GPa) = $-377+0,189p$, onde p é a densidade com limites entre 2200 a 4500 kg.m⁻³. Esta equação é válida também para os cristais como: antagorita, lizardita, tobermorita 1,2nm, tobermorita 1,4nm, corundum alumina, MgO, cristobalita, silicalita, caulinita, alumina, 3Al₂O₃.3SiO₂, Al₂O₃.SiO₂, muscovita mica e sílica. Esses resultados enfatizam que o módulo de elasticidade dos minerais é influenciado, principalmente, pela porosidade de sua nanoestrutura.

3.4 Propriedades Nanomecânicas do C-S-H

É consenso que o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal fase proveniente da hidratação do cimento portland, tem uma grande influência na maioria das propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios.

No entanto, apesar da grande importância socioeconômica do cimento Portland e seus compostos e da existência de várias propostas de modelos para descrever a estrutura do C-S-H⁵, não há, até o momento, um modelo relacionando sua composição química, nano e microestrutura com suas propriedades físico-químicas e mecânicas (CONSTANTINIDES E ULM, 2004). Sem esse conhecimento, não será possível entender e controlar o comportamento de materiais cimentícios, como fluência e retração (SCRIVENER E KIRKPATRICK, 2008).

Essa dificuldade está intimamente relacionada com a intrínseca complexidade da estrutura do C-S-H, como foi visto anteriormente e lembrado aqui:

- (i) Apresenta um modo de organização estrutural multiescala formado por aglomerados de partículas ou nanocristalitos compostos por um empilhamento de folhas, formadas por uma dupla camada central de octaedros de CaO, inserida entre duas camadas de tetraedros de SiO₄ (MINET, 2003). Assim, o C-S-H é um composto nanoporoso com altíssima área superficial (TAYLOR, 1994).
- (ii) Essa característica proporciona uma grande afinidade do C-S-H com a água. Esta última interage de maneira diferenciada com as superfícies do C-S-H, em função de seu grau de confinamento na estrutura: nos nanoporos, adsorvida nos nanocristalitos e intercalada no espaço interfolha (ALLEN, THOMAS, JENNINGS, 2007).
- (iii) Ele é um composto não estequiométrico. Em pastas de cimento portland comum no estado endurecido, a relação média C/S do C-S-H formado fica em torno de 1,7. No entanto, há grandes variações locais de composição, entre 0,6 e 2,3 ou mais (Richardson, 1999; Zhang et al, 2000; Pellenq e Van Damme, 2004).

⁵ O leitor poderá encontrar um levantamento da maioria desses modelos na tabela 2 de I.G. Richardson, *The calcium silicate hydrates*, *Cement and Concrete Research* 38 (2008) 137–158.

Na hidratação do cimento portland, há consenso de que existem pelo menos dois tipos diferentes de C-S-H, que se formam por mecanismos diferentes, apresentam densidades diferentes e, também, estruturas distintas. Esses dois tipos de C-S-H, chamados de produto interno (Ip) e externo (Op) (Richardson e Groves, 1993) ou alta (HD) e baixa (LD) densidade (Tennis e Jennings, 2000), contribuiriam de diferentes formas para as propriedades dos materiais à base de cimento. No entanto, Constantinides e Ulm (2004) constataram, por meio de nanoindentação, que as propriedades elásticas dos dois C-S-H não dependem das proporções de mistura, que afetam somente a relação volumétrica dos dois tipos de C-S-H.

A técnica de nanoindentação tem se mostrado uma ferramenta eficiente (Constantinides e Ulm, 2007) na avaliação das propriedades nanomecânicas do C-S-H. Vários autores (Acker, 2001; Constantinides e Ulm, 2004, 2007; Mondal, Shah e Marks 2007, 2008; Jennings et al. 2007; Vandamme, 2009) têm empregado essa técnica com o objetivo de medir módulo de elasticidade e dureza superficial das principais fases de pastas de cimento hidratado. Alguns resultados obtidos pelos autores estão resumidos na tabela 3. De um modo geral, os autores evidenciaram uma distribuição bimodal de módulo de elasticidade e dureza, condizente com a existência dos dois tipos de C-S-H, de alta (HD) e baixa densidade (LD).

Para Richardson e Groves (1993) e Acker (2001), o C-S-H do Ip (HD) geralmente apresenta uma relação média C/S maior do que o C-S-H que forma o Op (LD), enquanto Bonen e Diamond (1994) mostram resultados inversos. No entanto, as diferenças são pequenas e, segundo Richardson (1999), parecem ser devidas a um interligamento do C-S-H com outras fases.

Por outro lado, sabe-se que o comprimento das cadeias de silicato diminui quando a relação C/S aumenta (Pellenq e Van Damme, 2004; Richardson, 2008), levando a variações na estrutura do C-S-H e, principalmente, na natureza das interações interfolhas e entre os nanocristalitos. Conseqüentemente, é provável que as características mecânicas variem com a relação C/S. Usando os métodos de campo de forças, Manzano et al (2009) mostraram que o módulo de elasticidade do C-S-H aumenta quando aumenta o comprimento médio das cadeias de silicatos (relação C/S diminui). Essa constatação entra em aparente contradição com a tendência do C-S-H HD com maior relação C/S apresentar módulo de elasticidade e dureza maiores do que o C-S-H LD com baixa relação C/S. No entanto, para Manzano et al (2009), o fator de empacotamento ou porosidade intrínseca do gel de C-S-H é um outro

fator importante a ser considerado na avaliação das propriedades elásticas, como mostram os resultados obtidos por Jennings et al. (2007) - tabela 3.

Tabela 3: Resultados de medidas de nanoindentação obtidas por alguns autores.

Referência	C/S	Módulo de Elasticidade(GPa)	Dureza (GPa)
Acker (2001)	< 1 > 1	C-S-H LD: 20 C-S-H HD: 31,6	C-S-H LD: 0,8 C-S-H HD: 0,9
Constantinides e Ulm (2003)	- -	C-S-H LD: 21,7 C-S-H HD: 29,7	C-S-H LD: 0,8 C-S-H HD: 1
Constantinides e Ulm (2007)	- -	C-S-H LD: 18,2 C-S-H HD: 29,1	C-S-H LD: 0,45 C-S-H HD: 0,83
Jennings et al (2007) [†]	- -	C-S-H LD: 18,1 C-S-H HD: 31	- -
Zhu et al (2007)	- -	C-S-H LD: 23,4 C-S-H HD: 31,4	C-S-H LD: 0,73 C-S-H HD: 1,27
Mondal et al (2007, 2008) [*]	- -	C-S-H LS: 22,89 C-S-H MS: 31,16 C-S-H HS: 41,45	C-S-H LS: 0,93 C-S-H MS: 1,22 C-S-H HS: 1,75

^{*} os autores classificaram os C-S-H em três categorias em função da distancia em relação ao grão não hidratado: 5µm (HS: alta rigidez), 10µm (MS: média rigidez), 20µm (LS: baixa rigidez). Os C-S-H MS e LD corresponderiam, respectivamente, aos C-S-H HD e LD dos outros autores.

A nosso conhecimento, todos os trabalhos sobre medidas das propriedades elásticas por nanoindentação do C-S-H foram feitos em pastas de cimento e na maioria dos casos não foi medida a relação C/S, a qual é uma avaliação indireta do grau de polimerização dos silicatos.

3.5. Polímeros para Concretos e Argamassas

O estudo de concreto-polímero formando materiais compósitos tem sido desenvolvido há muitos anos para fabricação de materiais de melhor desempenho. Materiais compósitos de concreto-polímero geralmente utilizam como ligante predominante o cimento Portland hidratado, sendo que a eficiência do compósito depende da interação C-S-H/polímero. Segundo Chandra e Ohama (1994), os compósitos de concreto-polímero são classificados em três grupos:

- i) Concreto (PCC) e argamassa (PCM) modificados com polímeros - polímeros são apenas adicionados ou passam a substituir parte do cimento, formando compósitos cimento/polímeros. Polímeros modificadores, que são os mais frequentemente empregados na construção civil, foram utilizados neste trabalho.
- ii) Concreto (PC) e argamassas (PM) de polímeros - não utilizam cimento, mas apenas polímeros como aglomerantes, formando concretos com a adição de agregados.
- iii) Concreto (PIC) e argamassa (PIM) impregnados por polímeros - polímeros são adicionados ao concreto endurecido e penetram através de seus poros.

3.5.1 Princípios da Modificação de concretos e argamassas com Polímeros

Concretos e argamassas modificados com polímeros representam materiais compósitos, em que polímeros são apenas adicionados ou passam a substituir parte do cimento, visando um aumento da eficiência do material. Os principais grupos de polímeros utilizados são: látex poliméricos (ex: borracha látex, resina látex, termoplásticos, termofixos, latexes betuminosos e misturados), polímeros redispersíveis (ex: copolímero de poliacetato/vinila etileno - EVA, acetato de polivinila carboxilato - VA/VeoVa), polímeros solúveis em água (derivados de celulose, metil e hidroximetil celulose - MHEC, poli(álcool vinílico) - PVA, poliácridatos) e polímeros líquidos (poliésteres insaturados e epoxi) (CHANDRA e OHAMA, 1994).

As propriedades dos materiais à base de cimento modificados com polímeros são caracterizadas pela formação de uma matriz complementar ao C-S-H. Nos sistemas modificados com polímeros de látex, redispersíveis e polímeros solúveis em água, há formação de um

filme ou membrana polimérica junto aos compostos hidratados do cimento. Outro grupo de polímeros é formado por espécies químicas que, ao serem adsorvidas pelos grãos de cimento, possuem efeito plastificante, seja pela redução da tensão superficial (agentes surfactantes) ou pela defloculação através da mudança na carga elétrica das partículas de cimento, devido à repulsão eletrostática e ao efeito estérico (MEHTA e MONTEIRO, 2008). Esses polímeros são comumente utilizados na construção civil para produção de concretos e argamassas, visando manter a trabalhabilidade com reduzida relação água/cimento, aumentar a durabilidade e reduzir seu custo (CHANDRA e OHAMA, 1994).

3.5.2 Polímeros Solúveis em Água

3.5.2.1 Redutores de Água para Concreto (Plastificantes e Superplastificantes)

Existem quatro tipos principais de plastificantes para concretos, podendo ser divididos em função da matéria prima para fabricação, em lignosulfonatos, melamínicos, naftalenos e éteres policarboxílicos (e poliacrilatos), sendo os três últimos considerados superplastificantes. Segundo Mehta e Monteiro (2006), são tensoativos, compostos essencialmente de moléculas orgânicas de cadeia longa, com uma extremidade hidrofílica e outra hidrofóbica. A extremidade hidrofílica contém um ou mais grupos polares, como $-\text{COO}^-$, $-\text{SO}_3^-$, ou NH_3^+ , e geralmente são compostas por polímeros aniônicos.

Os redutores de água de alta eficiência, ou superplastificantes, foram desenvolvidos na década de 1970 e têm ampla aceitação na indústria do concreto. Consistem de tensoativos aniônicos de cadeia longa, de alta massa molecular (20.000 a 30.000g/mol), com um grande número de grupos polares na cadeia de hidrocarbonetos. Quando adsorvido nas partículas de cimento, o tensoativo confere forte carga negativa, que ajuda a diminuir consideravelmente a tensão superficial da água circundante e eleva acentuadamente a fluidez do sistema (MEHTA e MONTEIRO, 2006). Esses aditivos geralmente causam a incorporação de ar e reduzem a taxa de hidratação (RIXOM, MAILVAGANAM, 1999). Na figura 18, pode ser observada a ligação do grupo polimérico ao cimento (a), o efeito da defloculação pela repulsão eletrostática (b), pelo efeito estérico, com polímero em forma de “pente” (c) e a influência da massa molar do polímero (em d).

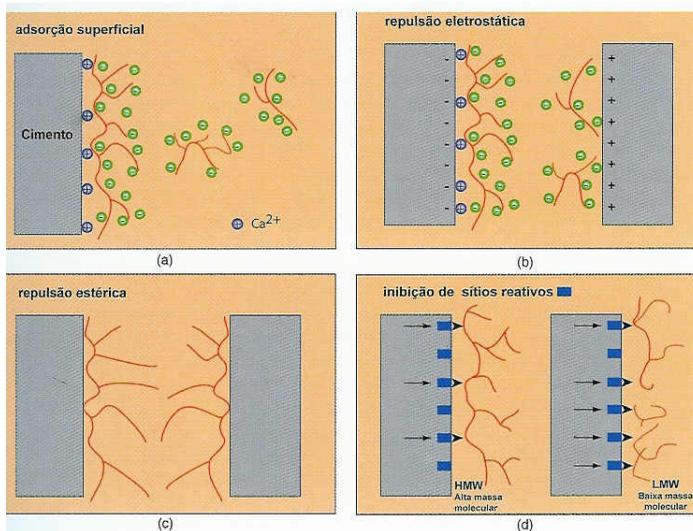


Figura 18: Ilustração esquemática de mecanismos por meio dos quais os superplastificantes podem dispersar partículas de cimento no sistema cimento água (cortesia de C. JOLICOEUR apud MEHTA e MONTEIRO, 2008).

De acordo com Ramachandran (1998), os ácidos policarboxílicos podem ser considerados os mais eficientes aditivos poliméricos redutores de água para concreto. Chamados de poliacrilatos (ex: poliácridatos), são totalmente ionizados em ambiente alcalino, sendo fabricados a partir de copolímeros, como pode-se citar o ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$) e o ácido metacrílico ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$), copolimerizados com hidroxi-etil ou propil acrilato ou metacrilato ésteres, conforme reportado por Bradley e Hawarth. Grande variedade de copolímeros acrílicos vem sendo sintetizados para aplicação em concretos. A estrutura genérica dos poliácridatos incorporando três diferentes tipos de monômeros acrílicos, pode ser observada na figura 19. Nesta figura, R é H ou CH_3 , R_2 é uma cadeia de poliéter (ex: óxido de polietileno) e X, um grupo polar (ex: CN) ou iônico (ex: SO_3^-). Variações na natureza e nas proporções de diferentes monômeros e polímeros utilizados produzem aditivos com diferentes propriedades. Plank e Hirsch (2007) estudaram composições utilizando ácido metacrílico, éster metacrilato (MPEG) e ácido sulfônico-metalil em várias concentrações, medindo suas densidades de cargas aniônicas para produção de superplastificantes mais eficientes.

Em decorrência dos componentes dos poliácridatos serem ácidos orgânicos, em altas dosagens obtém-se forte retardamento de pega. A composição química dos ésteres poliácridatos (PAE) pode ser estimada em: C=47,8%, H=8%, O=37,8%, S=0,9, Na=4,3% (RAMACHANDRAN, 1998).

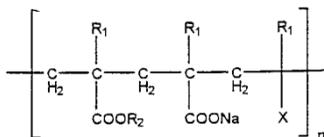


Figura 19: Ilustração do grupo genérico do copolímero poliácridato (RAMACHANDRAN, 1998).

Os ésteres policarboxílicos (PCE) são a última geração de superplastificantes, sendo o “Glenium” (denominação comercial) um dos principais representantes deste tipo de produto. Com cimentos adequados, oferecem um efeito fluidificante grande e de longa duração, com pouco retardamento da pega. A representação da molécula de policarboxilato pode ser visualizada na figura 20 (MARTIN, 2005).

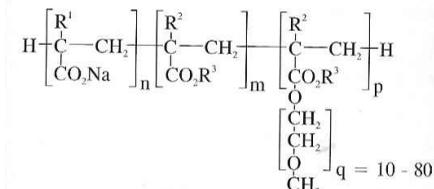


Figura 20: Representação da molécula de Policarboxilato (MARTIN, 2005).

Nas figuras 21 e 22 são apresentadas as estruturas moleculares de dois tipos de poliácridatos. Segundo Rixom e Mailvaganam (1999), além da base principal, podem ser adicionados outros componentes, como pode-se citar o trietanolamina (minimiza o retardo da hidratação), tributil fosfato (reduzir a incorporação de ar), sais de ácido hidroxicarboxílico ou lignosulfonatos (para aumentar o retardo da hidratação), ou ainda, podem ser formados pela mistura de dois produtos principais.

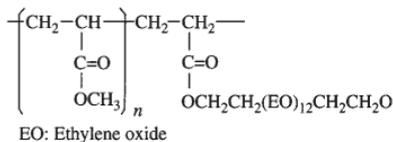


Figura 21: Molécula do Éster policarboxilato (RIXOM e MAILVAGANAM, 1999).

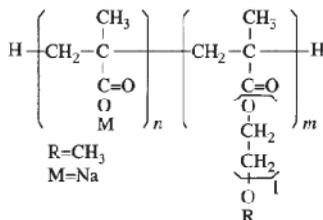


Figura 22: Copolímero de ácido acrílico carboxílico com éster acrílico (RIXOM e MAILVAGANAM, 1999).

3.5.2.2 Poli(álcool vinílico) (PVA)

Um dos principais polímeros solúveis em água utilizados com cimento é o PVA. Este polímero é utilizado em produtos adesivos e geralmente mantém a trabalhabilidade por mais tempo, reduzindo o efeito da secagem (CHANDRA e OHAMA, 1994). A viscosidade do material é alterada (dependendo da massa molar do polímero) (MANSUR, 2009), e suas propriedades mecânicas podem ser melhoradas (CHANDRA e OHAMA, 1994) ou reduzidas devido a incorporação de ar pelo PVA.

A porosidade total da matriz pode ser reduzida com o aumento da relação polímero/cimento, contribuindo para impermeabilidade, resistência à carbonatação e aumento da durabilidade de forma geral. O PVA é um polímero resistente a solventes e óleo, com excepcional adesão a celulose e outras superfícies hidrofílicas (SUNDARARAJAN, 1999).

3.6. Síntese de Nanocompósitos C-S-H/polímeros

O interesse pelo desenvolvimento de nanocompósitos utilizando silicato de cálcio hidratado e polímeros visa à melhoria das propriedades mecânicas dos materiais à base de cimento, consideradas hoje como uma deficiência, como pode se citar a resistência à tração, a tenacidade e a ductilidade.

De acordo com Merlin et al. (2002) duas rotas podem ser traçadas e desenvolvidas: a primeira considerando os materiais híbridos e a segunda considerando os nanocompósitos. Os híbridos são usualmente definidos como a associação de fases orgânicas e inorgânicas a nível molecular via ligações iono-covalentes. Os nanocompósitos são agrupamentos de partículas a nível de nanoescala, identificando duas fases presentes em uma matriz.

A qualidade da dispersão dos polímeros na matriz pode ser classificada, segundo Merlin et al. (2002), em: i) mesocompósitos, estando presente entre as partículas – de C-S-H, por exemplo –; ii) nanocompósitos intercalados, estando intercalado de maneira orientada; iii) nanocompósitos delaminados (*delaminated*): quando intercalado de forma irregular, como pode ser observado na figura 23.

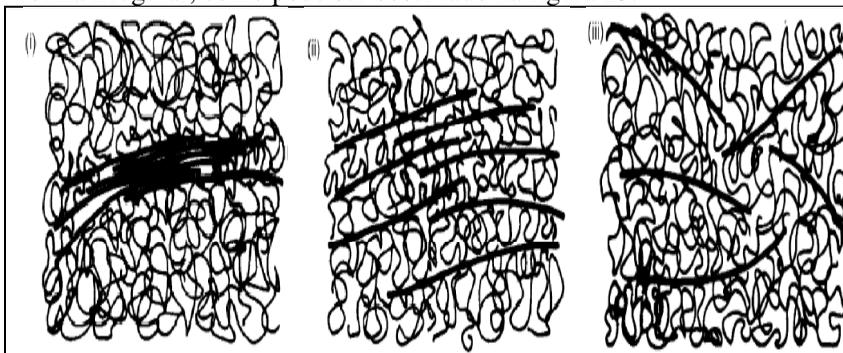


Figura 23: Esboço de três possibilidades de distribuição de polímeros entre as partículas de um material compósito: i) mesocompósito; ii) nanocompósito intercalado; iii) nanocompósito randomizado (MERLIN et al. 2002).

Os nanocompósitos podem contribuir positivamente na formação da matriz de cimento em concretos e argamassas, pois o cimento endurecido é intrinsecamente frágil, com baixa resistência à tração e com uma grande distribuição de tamanho de poros, variando de nm até umas dezenas de μm . A introdução de polímeros poderá não só modificar a

distribuição de poros, bem como, reduzir a capacidade de gerar e propagar fissuras. A redução da porosidade é a base do cimento livre de macro defeito (MDF – *macro-defect-free*), conseguida principalmente com baixíssimas relações a/c e com a adição de polímeros solúveis em água, como o PVA e com cimentos com altos teores de alumina. A microestrutura de materiais cimentícios MDF é totalmente diferenciada e pode atingir uma resistência à flexão acima de 150MPa. Porém, esse material ainda continua frágil e a ocorrência de propagação de fissuras, por exemplo, teria um efeito catastrófico (MERLIN et al. 2002).

3.6.1. Nanocompósitos com matriz polimérica e cargas inorgânicas lamelares

Os nanocompósitos com matriz polimérica e cargas inorgânicas lamelares, formados por uma dispersão de nanofolhas, geralmente aluminosilicatos em camadas tais como filossilicatos, argilominerais e esmectitas, numa matriz polimérica, são, sem dúvida, os nanocompósitos com maior potencial para mudar as propriedades dos polímeros. Inclusive, as características peculiares desses materiais já estão sendo aproveitadas industrialmente na produção, por exemplo, de embalagens e peças automotivas (GLEIZE, 2007).

A carga inorgânica lamelar mais usada é a montmorilonita. Ela é constituída por um conjunto de folhas, cada uma com uma espessura da ordem de grandeza do nanômetro e algumas dezenas de nanômetros em largura e comprimento, dando uma enorme área específica (100 a 1000 m²/g) e um altíssimo fator de forma (comprimento/espessura > 100). Essas características terão um efeito marcante nas propriedades dos nanocompósitos (GLEIZE, 2007).

Para se obter sucesso na elaboração desses materiais, os principais desafios são: a esfoliação da carga (separação das folhas individuais), sua dispersão na matriz e o domínio das interações carga-polímero (HERBST et al. 2004). Esses fatores estão estreitamente ligados não só aos tipos de polímero e carga, mas, sobretudo, à compatibilização carga/polímero e ao processo de síntese. Para aumentar a compatibilização carga/polímero é necessário funcionalizar a superfície dos aluminosilicatos pela substituição dos cátions hidrofílicos alcalinos e alcalino-terrosos intercama dos aluminosilicatos por, por exemplo, cátions amônio ou organofílicos fosfatado (VAIA e GIANNELIS, 2001).

Os nanocompósitos com polímeros e argilo minerais são de fácil elaboração devido, principalmente, à localização das cargas dentro das lamelas (comparando-se ao C-S-H que permanecem na superfície das

mais longas os grupos policarboxilatos são cercados por íons cálcio, os quais, dependendo da arquitetura do polímero, conduzem a uma baixa densidade de carga iônica, reduzindo a capacidade de repulsão eletrostática e, conseqüentemente, seu efeito dispersante. Foi verificado que os ânions do grupo -COO^- se ligam fortemente aos íons Ca^{2+} - formando o complexo Ca^{2+} /policarboxilato -, conforme representado nas figuras 25, 26 e 27, neutralizando, assim, a densidade de cargas iônicas da solução, atingindo valores próximos de zero para a solução de cimento hidratado e alterando a capacidade de adsorção dos polímeros no cimento através do efeito estérico. Quanto maior o pH, ou maior a concentração de íons cálcio, menor será a densidade de carga iônica dos compostos. Esse tipo de ligação causa uma polimerização diferenciada em presença dos íons cálcio.



Figura 25: Esquema ilustrativo de diferentes tipos de ligação entre Ca^{2+} e grupo -COO^- : -COO^- monodentado (esquerda) e ligação bidentado (direita) (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009).

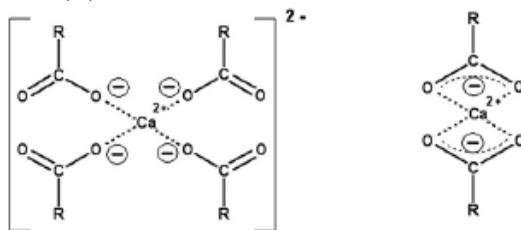


Figura 26: Efeito do tipo de coordenação Ca^{2+} -carboxilato complexo: coordenação monodentado conduzindo a Ca^{2+} -tetracarboxilato complexo com cargas negativas (esquerda) e coordenação bidentado resultando em Ca^{2+} neto-bicarboxilato complexo (direita). Ca^{2+} pode estar combinado com ligantes adicionais, como moléculas de água, não representadas aqui (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009).

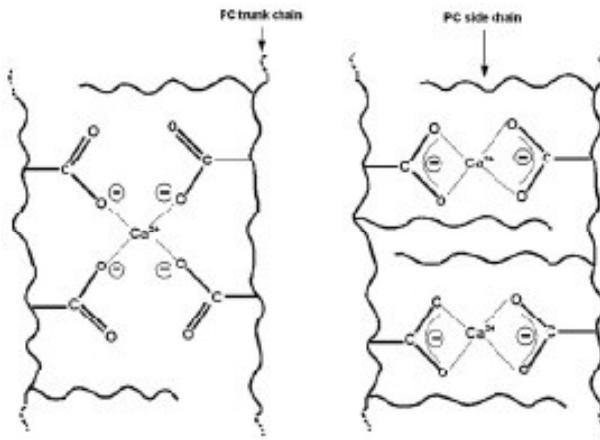


Figura 27: Esquema ilustrativo de monodentate complexo Ca^{2+} com dois grupos de poliacrilatos possuindo baixo comprimento de cadeia (esquerda), e bidentate complexo Ca^{2+} , com dois grupos de poliacrilatos possuindo alta densidade de cadeia (direita) (PLANK E SACHSENHAUSER, 2009)

Chandra e Ohama (1994), citando Sugama e Kuckacka, observaram que os grupos aniônicos dos poliacrilatos dos polímeros de TMPTMA (trimetilopropane timetacrilato), PST (poliestireno) e PAN (poliacrilonitrilo) interagem com o C-S-H através de uma ligação denominada de reticulação (*cross-linking*) (figura 28). Os resultados de análises térmicas também indicam uma aparente ligação entre os grupos CH_2 dos polímeros tipo vinílico com o óxido de cálcio. De acordo com Ohama (1995), a ligação pode ocorrer entre as cadeias dos grupos poliacrilatos ou através da sílica presente nos agregados, conforme pode-se observar no esquema da figura 28.

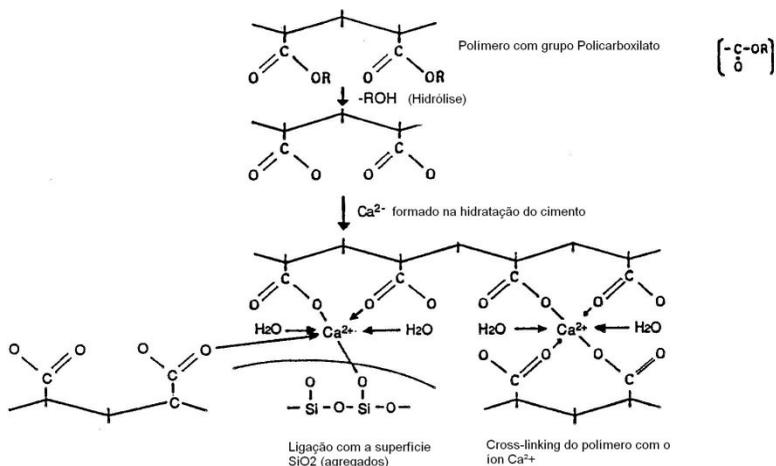


Figura 28: Ilustração esquemática da reação entre polímero contendo grupo carboxílico e cimento portland e agregados (OHAMA, 1995).

Apesar de existir esse potencial de interação entre íons Ca e polímeros, existem atualmente trabalhos com resultados divergentes sobre a interação polímero/C-S-H. O que poderia dificultar a intercalação de moléculas de aditivos orgânicos na nanoestrutura do C-S-H é o fato deste apresentar uma estrutura pouco organizada, preenchida por filme de água, ligadas entre si por forças de caráter ion-covalente (PELLENQ et al., 2008), as quais são ligações químicas fortes. Detalhes sobre tais trabalhos estão apresentados no ítem (3.6.2), a seguir.

3.6.2. Histórico dos Nanocompósitos C-S-H/Polímeros

Na presença de aditivos químicos poliméricos, a nanoestrutura dos diferentes tipos de C-S-H pode sofrer alteração. Existem poucos artigos publicados a respeito deste assunto na literatura, bem como, não existe atualmente um consenso sobre como ocorre essa alteração: se há intercalação dos polímeros entre as folhas de C-S-H (sub-nano escala) ou adsorção entre suas partículas (mesoescala).

Dentre os processos de síntese de C-S-H utilizados em estudos sobre a interação C-S-H/polímeros estão a síntese pozolânica (POPOVA et al., 2000, MERLIN et al., 2002) e a síntese por precipitação (MATSUYAMA e YOUNG, 1999(b,c,d,e), MERLIN et al., 2002, MOJUMDAR e RAKI, 2005 e 2006), bem como outros métodos derivados destes, como o método híbrido (pozolânico e precipitação) e de intercalação posterior (MERLIN, et al. 2002). Os processos de síntese pozolânica e síntese por precipitação encontram-se descritos a seguir:

- Síntese pozolânica: o C-S-H é produzido pela reação de CaO (obtido após calcinação de CaCO₃ puro durante 2 horas a 1100°C) com ácido silícico (com partículas menores do que 20µm), em presença de água deionizada. A relação C/S é uma variável controlada e mantida de acordo com o projeto de mistura, mantendo a relação água/sólido constante e igual a 20. Após a mistura inicial, o material é colocado (com e sem os polímeros) em banho-maria, com sistema de agitação permanente e com temperatura constante de 60°C durante o período de 100 dias. Os produtos obtidos são filtrados e secos em estufa a vácuo, com temperatura de 60°C durante 14 dias (GMIRA, 2003; MERLIN et al., 2002; POPOVA et al., 2000).

- Síntese por precipitação: ele consiste na adição gradual de uma solução de nitrato de cálcio (1 mol/L) numa solução de metasilicato de sódio com e sem os polímeros. O pH é mantido constante (13,1 a 13,3) pela adição de NaOH durante a precipitação do C-S-H. Após 7 dias a 60°C, em banho-maria com agitação permanente, o precipitado é filtrado e lavado com acetona e água destilada para remover os íons sódio e nitratos e a fração de aditivo que não foi incorporada ao C-S-H. Em seguida, o precipitado é seco em estufa a vácuo a 60°C, durante 7 dias (MATSUYAMA e YOUNG 1999, b, c, d, e; MOJUMDAR e RAKI, 2005 e 2006).

Os primeiros C-S-H de síntese modificados com polímeros foram estudados por Matsuyama e Young (1999 a,b,c,d,e) utilizando o

processo de síntese por precipitação (MATSUYAMA e YOUNG, 1999b,c,d,e). As técnicas de caracterização utilizadas foram a difratometria de raios-X (DRX), espectrometria de infravermelho (FT-IR), medida do teor de carbono pela técnica padrão CHN (carbono, hidrogênio e nitrogênio) e a ressonância magnética nuclear (RMN). Os autores verificaram a modificação nanoestrutural do C-S-H e concluíram que houve intercalação dos polímeros devido à constatação de aumento da distância interplanar e do teor de carbono na presença do polímero. Também foi verificada a presença de polímeros no C-S-H de síntese em análises de FT-IR. A RMN mostrou modificação da estrutura na região de dreierketten, onde foi observado que a ligação do tipo Q^2 ocorre em maior intensidade na presença de polímeros, indicando uma maior polimerização nas cadeias de silicatos.

Matsuyama e Young avaliaram o efeito da relação C/S (CaO/SiO_2) na facilidade de intercalação do polímero, chegando à conclusão de que os polímeros catiônicos apenas intercalam com baixas relações C/S ($<0,8$) e que os polímeros aniônicos intercalam em altas relações C/S ($>1,3$). Considerando as características dos polímeros, os aditivos com maior massa molar tendem a apresentar melhores resultados. Na tabela 4, é apresentado um resumo dos resultados obtidos por Matsuyama e Young (1999c,d,e) e um resumo cronológico na tentativa de intercalação de polímeros na nanoestrutura do C-S-H (POPOVA et al. 2000; MERLIN et al. 2002; MOJUMDAR e RAKI, 2005, 2006; BEAUDOIN, 2008).

Tab. 4: Histórico da interação de polímeros na nanoestrutura do C-S-H.

Autores (Processo de síntese)	Formas de análise	Polímeros utilizados			Rel. C/S	Expansão C-S-H (nm)	Interação C-S-H/ polímero
		Natureza	Tipo	Massa molar			
Matsuyama e Young (1999) (Precipitação)	XRD, FT-IR, NMR, FRX, teor de carbono	CA	PDC ¹	10000-200000	0,8	0,91	IT
		CA	PVC ²	15000-200000	0,8	1,46	IT
		CA	PMB ³	50000	0,8	0,01	AD
		CA	MGI ⁴	-	0,8	0,00	AD
		AN	PAA ⁵	90000	1,3	1,04	IT
		AN	PAA ⁵	5000	1,3	0,50	-
		AN	PMA ⁶	100000	1,3	1,34	IT
		NE	PVA ⁷	6000	1,3	0,06	AD
		NE	PVA ⁷	78000	1,3	0,10	AD
		NE	PVA ⁷	78000	0,8	0,00	AD
		NE	PVS ⁸	5000	1,3	0,10	AD
Popova et al. (2000) Pozolânica	XRD, NMR, teor de carbono	A e B (NA)	X ⁹ e Y ¹⁰	-	0,66 a 1,50	0,10	AD
Merlin et al. (2002) (por precipitação ^A , Pozolânica ^B)	XRD, Teor de carbono	CA	PDC ^{A(1)}	10000-200000	0,6-1,4	≅ 0,0	AD
		CA	PVBC _{A/B(11)}	10000-300000	0,9-1,5	≅ 0,0	AD
		NE	PVME _{A(12)}	99000	0,9	0,02	AD
		NE	PVME _{B(12)}	99000	0,8	0,07	AD
					1,4	0,16	AD
		NE	PVA _{A/B(7)}	78000	0,9-1,5	≅ 0,0	AD
		NE	PEO ^{A(13)}	8000	0,9-1,5	≅ 0,0	AD
AN	PSS ^{B(14)}	70000	0,8-1,4	≅ 0,0	AD		
Mojumbar e Raki (2005, 2006) (precipitação)	XRD, FT-IR, TG/DS C, SEM	NE	PVA ⁷	-	0,7	0,14	IT
		AN	PAA ⁵	5000	0,7	0,13	IT
Beaudoin et al. (2008) (pozolânica)	XRD, RMN, DTGA	AN	PEG ¹⁵	300 e 1000	1,6	≅ 3,0	IT

CA = catiônico; AN = aniônico; NE = neutro; IT = intercalado; AD = adsorvido.

¹ Poli(cloreto de dialilmetilamônio) ² Poli(cloreto vinilbenziltrimetilamônio)

³ Poli(brometo 4-vinil-1-metilpiridínio) ⁴ Metil glicol quitosana (*iodide*)

⁵ Poli(ácido acrílico) ⁶ Poli(ácido metacrílico)

⁷ Poli(álcool vinílico) ⁸ Poli(ácido vinil sulfônico)

⁹ Obtido pela condensação de melamina com solução aquosa saturada de formaldeído (*formalin*) em presença de ácido sulfanílico (POPOVA et al., 2000)

¹⁰ Baseado em um funcionalizante de poli(óxido de alquilenos) (POPOVA et al., 2000)

¹¹ Poli(cloreto de 4-vinil benzil amônio) ¹² Poli(éter metil-vinílico)

¹³ Poli(óxido de etileno) ¹⁴ Poli(estireno sulfonado) ¹⁵ Polietileno glicol.

Mojumdar e Raki (2005, 2006) estudaram misturas de silicato de cálcio hidratado com adição de polímeros de poli(álcool vinílico) e poli(ácido acrílico) (C-S-H/PVA e C-S-H/PAA). O procedimento de mistura utilizado foi o mesmo descrito por Matsuyama e Young (1999), para a relação C/S de 0,7, com teores de PVA de 0,05, 0,15, 0,30, 0,50 e 0,75 g/g Ca. As amostras foram caracterizadas por FT-IR, DRX, MEV/EDS, TG, DTG e DSC. As análises dos picos de DRX do C-S-H sugerem uma intercalação do PVA e uma esfoliação do C-S-H. A expansão das folhas de C-S-H foi muito pequena considerando o diâmetro das moléculas de PVA (de 0,45nm), porém, foi verificada a presença do polímero em análises de FT-IR e, também, por imagens de MEV, nas quais os autores constataram uma alteração na morfologia do C-S-H modificado com PVA. Assim, eles concluíram que houve intercalação do PVA no C-S-H – com auxílio de análises térmicas.

Mojumdar e Raki (2006), ao estudar o C-S-H/PAA através das técnicas de DRX, SEM-EDS, TG, DTA, DSC e FT-IR, concluem, através do DRX e imagens MEV mostrando uma morfologia diferenciada, a intercalação do PAA no C-S-H, sugerindo a criação de um novo C-S-H/polímero nanocompósito. Porém, a distância interplanar observada no DRX foi de 1,22nm para o C-S-H e de 1,3 e 1,4nm para o C-S-H/PAA, caracterizando uma expansão máxima de 0,13nm, como pode ser observado na tabela 4 (o gráfico da difratometria de raio-X não foi apresentado).

Merlin et al. (2002), ao analisarem o efeito dos polímeros poli(cloreto de dialilmetilamônio) (PDC), poli(4-vinil benzeno amônio) (PVBC) e poli(vinil metil éter) (PVME) na modificação nanoestrutural do C-S-H na síntese por precipitação, verificaram inexpressivos aumentos da distância interplanar (de 0,1 a 0,2 nm) em poucos casos. As relações C/S utilizadas e os demais polímeros testados podem ser observados na tabela 4.

Também foi observado por Merlin et al. (2002) que o pH das misturas sem ajuste manteve-se entre 12,7 e 13. Matsuyama e Young (1999b,c,d,e) mantiveram o pH sempre entre 13,1 e 13,3. Merlin et al. (2002) não comprovou a importância do controle, pois mesmo realizando testes com e sem controle do pH, ou mesmo acima de 13 não mostrou-se um fator decisivo nas misturas. A razão para a possível importância do ajuste do pH se refere ao pKa3 do ácido silícico, ou seja, $[\text{SiO}_2(\text{OH})_2]^{-2}$ é a forma dominante para pH acima de 13, porém $[\text{SiO}(\text{OH})_2]$ é mais abundante abaixo do pH 13 (Merlin, et al. 2002). Contudo, de acordo com Larbi e Bijen (1990) apud Silva (2001), o ataque do polímero pela hidroxila (OH^-) só ocorre quando a

concentração deste íon aumenta, elevando o pH da solução. Porém, de acordo com Rúbio et al. (1978) e Tadros (1978) apud Knapen e Van Gemert (2009), ao estudarem o efeito do PVA no cimento, a redução do PVA adsorvido em sílica é observada em altos valores de pH, devido à desprotonação de grupos hidroxila na superfície, o qual resulta no decréscimo do número de ligações de hidrogênio.

Complementarmente, ao considerar o efeito do PVBC com massa molar entre 100.000 e 300.000 g/mol, foi verificado que os polímeros de maior massa molecular (em relação aos de menor massa) não facilitam a intercalação (Merlin et al. 2002), ao contrário do relatado por Matsuyama e Young (1999,c,d,e).

A mais importante característica observada por Merlin et al. (2002) foi que os polímeros induzem uma desordem no empilhamento das lâminas de C-S-H (DRX). Os pesquisadores também verificaram altos teores de carbono nas amostras (em torno de 10% em massa), sendo estes valores similares àqueles encontrados por Matsuyama e Young (1999c, d, e).

Merlin et al. (2002) também não observaram a intercalação dos polímeros no C-S-H utilizando o método de mistura por síntese pozolânica, juntamente com o método híbrido (síntese pozolânica e por precipitação) e com o processo de intercalação posterior.

Popova et al. (2000), ao verificar o efeito dos polímeros citados apenas como A e B⁶ (com teores de 1 e 10g/L) utilizando o método de síntese pozolânica (mantendo um pH constante de $12,5 \pm 0,5$ durante 3 semanas), com relações C/S de 0,66, 0,83 e 1,50 e com relação água/sólido de 50:1, constataram a formação de C-S-H com estrutura similar à tobermorita e uma irregularidade nos empilhamentos das cadeias de silicatos, principalmente no eixo X (paralelo ao plano das folhas), mesmo para as misturas sem polímeros. Os autores observaram uma menor quantidade de cálcio (C/S=1,5) na presença dos polímeros, concluindo que há uma adsorção destes polímeros que inibe o crescimento do C-S-H. Os autores concluíram que não houve intercalação dos polímeros no C-S-H, contrariando os resultados de Matsuyama e Young (1999c, d, e). No entanto, Popova et al. (2000) usaram a síntese pozolânica – pois se assemelha mais à formação do silicato de cálcio hidratado à partir do C_3S , presente no cimento Portland - ao invés da síntese por precipitação utilizado pelos outros autores (tabela 4).

⁶ A base destes polímeros estão citadas na tabela 4.

Recentemente, Beaudoin, Dramé, Raki e Alizadeh (2008), analisaram a formação do nanocompósito C-S-H/PEG (polietileno glicol com massa molar de 300 e 1000 g/mol denominados PEG300 e PEG 1000). Os autores realizaram a síntese a partir do processo pozolânico e um tratamento com dimetil sulfóxido (DMSO) a fim de explorar a capacidade de pequenas moléculas orgânicas polares quebrarem as ligações hidrogênio, se houver dos grupos silanóis interfolhas, potencializando a intercalação. Os autores constataram um aumento da distância interplanar em aproximadamente 3,00nm em relação ao C-S-H de referência ($d=0,98\text{nm}$) como pode ser observado na figura 29. Por ensaios térmicos foram observadas perdas de massa adicionais em temperaturas intermediárias e superiores, aos 383°C, 555°C, 800° e 904°C, confirmando a intercalação do polímero de PEG entre as cadeias dos silicatos na nanoestrutura do C-S-H. Foi constatado, também, que os polímeros de PEG, HDTMA e MB contribuem para a polimerização dos silicatos, aumentando a relação Q^2/Q^1 .

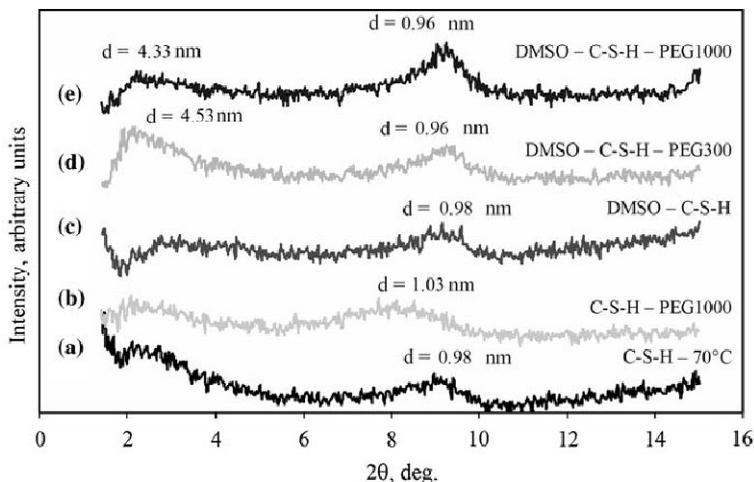


Figura 29: O efeito da interação do polímero PEG com o C-S-H. DRX curvas (a) C-S-H, (b) C-S-H/PEG100, (c) DMSO/C-S-H; (d) DMSO/C-S-H/PEG300, (e) DMSO/C-S-H/PEG1000 (BEAUDOIN, DRAMÉ, RAKI E ALIZADEH, 2008).

3.7. Síntese da Revisão Bibliográfica

A revisão bibliográfica permitiu apontar que:

→ É difícil intercalar polímeros entre as folhas de C-S-H devido ao caráter iônico-covalente das ligações entre as mesmas e à falta de mobilidade iônica (PELLENQ e VAN DAMME, 2008);

→ Alguns resultados na literatura parecem confirmar esta dificuldade de intercalação de polímeros no C-S-H (POPOVA et al., 2000; MERLIN et al. 2002);

→ Outros resultados mostram o contrário (MATSUYAMA e YOUNG, 1999a, b, c, d, e; MOJUMDAR e RAKI, 2005, 2006; BEAUDOIN et al. 2008). Porém, embora indiquem a intercalação dos polímeros (MATSUYAMA e YOUNG, 1999a, b, c, d, e), muitos resultados apresentados não mostram claramente a ocorrência da intercalação ou adsorção dos polímeros no C-S-H;

→ Segundo as pesquisas desenvolvidas, o sucesso na formação dos nanocompósitos depende do tipo de síntese, da relação C/S e da natureza do polímero, que parece interferir no equilíbrio iônico da solução;

→ Ao nosso conhecimento, não existem relatos na literatura tratando da avaliação das características nanomecânicas dos nano ou mesocompósitos C-S-H/polímeros.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Será estudada a modificação nanoestrutural do C-S-H de síntese, utilizando os seguintes aditivos:

- Poli(cloreto de dialilmetilamônio) (PDC-catiônico);
- Poli(ácido acrílico) (PAA-aniônico);
- Poli(ácido metacrílico) de sódio (PMA-aniônico);
- Poli(álcool vinílico) (PVAL-não iônico/baixo massa molar);
- Poli(álcool vinílico) (PVAH-não iônico/alto massa molar).

Os polímeros foram selecionados considerando seus resultados na literatura, citados com potencial de intercalação na nanoestrutura do C-S-H.

Os polímeros selecionados servem de base para a fabricação de aditivos superplastificantes ou redutores de água para concretos (defloculantes), produtos adesivos – argamassa colante e películas protetoras em produtos de cimento -, resinas à base de cimento como material odontológico, e várias aplicações envolvendo a produção de copolímeros.

4.1. Materiais Utilizados

As principais características dos reagentes utilizados para a síntese do C-S-H estão apresentadas na tabela 5 e os espectros FT-IR nas figuras 30 e 31.

Tabela 5: Principais características dos materiais utilizados (dados dos fabricantes).

Nitrato de cálcio tetrahidratado	Fórmula	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
	Fabricante	Sigma-aldrich
	Massa molar	236,15 g/mol
	Total de impurezas	<0,00005%
Metasilicato de sódio	Fórmula	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
	Fabricante	Sigma-aldrich
	Massa molar	284,20 g/mol

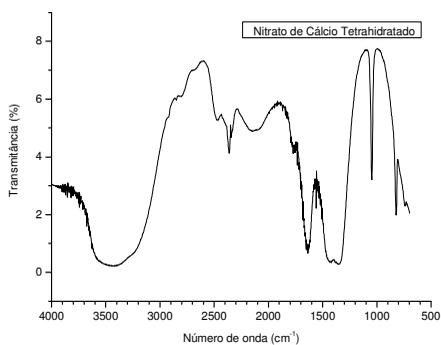


Figura 30: Caracterização do nitrato de cálcio tetrahidratado por FT-IR (bandas aos 1400, 1320, 1047, 822, 739, 1639, 2360, 2810 cm⁻¹).

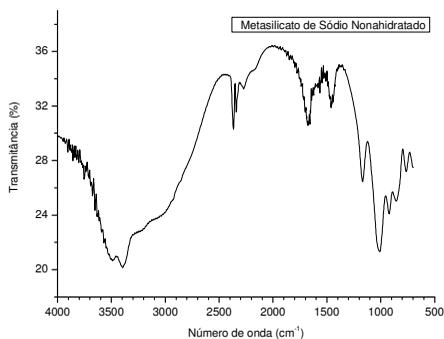
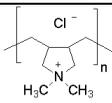
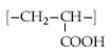
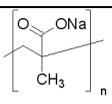
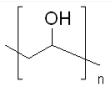
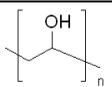


Figura 31: Caracterização do metasilicato de sódio nonahidratado por FT-IR (bandas aos 3393, 2345, 1169, 1009 cm⁻¹).

A composição química e algumas propriedades dos polímeros podem ser observadas na tabela 6 assim como seus respectivos espectros FT-IR nas figuras 32 a 36.

Tabela 6: Características dos polímeros selecionados.

Tipos	Composição*	Estrutura	Massa molar (g/mol)	Concentração / pH	Densidade
Poli(cloro de dialilmetilamônio) ¹	$(C_8H_{16}ClN)_n$		100.000-200.000	20 % (em peso) em H ₂ O	1,04 g/mL a 25 °C
Poli(ácido acrílico) ²	$[-CH_2CH(CO_2H)-]_n$		240.000	25 % (em peso) em H ₂ O	1,22 g/mL
Poli(ácido metacrílico de sódio) ³	$[CH_2C(CH_3)(CO_2Na)]_n$		4.000-6.000	40 % (em peso) em H ₂ O	1,251 g/mL a 25 °C
Poli(álcool vinílico) - PVAL	$[-CH_2CHOH-]_n$		13.000-23.000, 98% hydrolyzed	4 % em H ₂ O / 5.0-7.0	-
Poli(álcool vinílico) - PVAH	$[-CH_2CHOH-]_n$		89.000-98.000, 99% hydrolyzed	4 % em H ₂ O / 5.0-7.0	-

¹ pH: 6,1² pH: 8,3³ pH: 2,8

* Os polímeros utilizados são do fabricante sigma-aldrich.

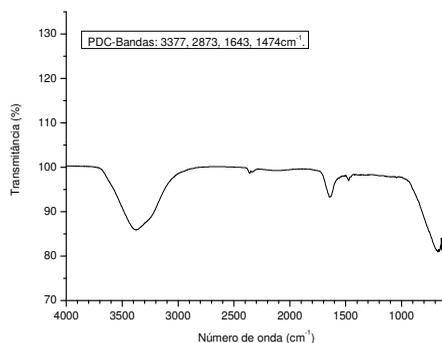


Figura 32: Espectro FTIR do PDC.

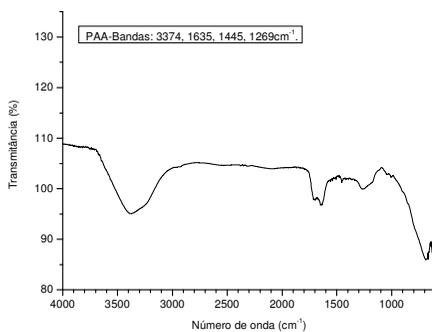


Figura 33: Espectro FTIR do PAA.

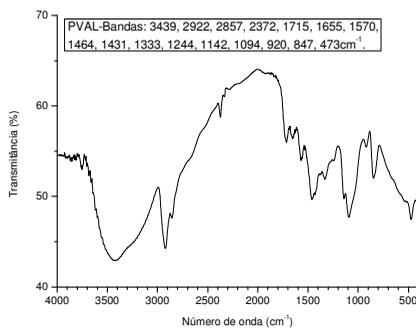


Figura 34: Espectro FTIR do PVAL.

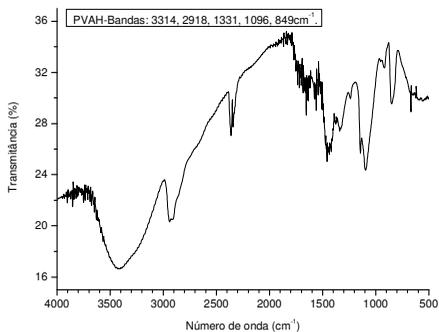


Figura 35: Espectro FTIR do PVAH.

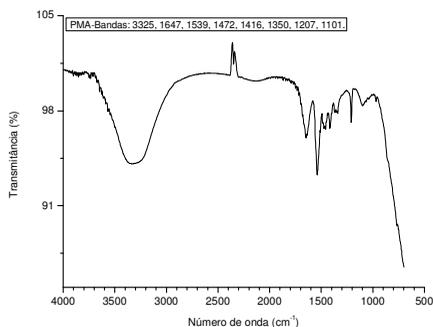


Figura 36: Espectro FTIR do PMA.

4.2. Variáveis da pesquisa

Considerando os resultados levantados na literatura sobre as tentativas de modificação nanoestrutural do C-S-H, foram definidas as seguintes variáveis:

- O tipo de polímero: em 5 níveis + referência;
- A relação óxido de cálcio/sílica (C/S): em pelo menos 2 níveis;

Numa etapa inicial deste trabalho, foram testados dois processos de mistura: a síntese pozolânica e a síntese por precipitação - apenas para um tipo de polímero - a fim de verificar a eficiência de cada método na formação de C-S-H de síntese e C-S-H/polímero. Os resultados mostraram que o processo de síntese pozolânica forma um C-S-H pouco cristalino (DRX) mesmo após 100 dias de reação. Em função disso, os demais estudos foram realizados através do processo de síntese por precipitação, por apresentarem melhores resultados na formação do C-S-H. Os resultados obtidos na formação do C-S-H pelo processo de síntese pozolânica foram publicados como estudo complementar (PELISSER e GLEIZE, 2008).

Foram analisados o tempo de mistura (21, 35 e 56 dias), a relação C/S (0,7, 1,4 e 2,1) e a temperatura de secagem (60°C, 100°C e 300°C) na formação do C-S-H de síntese por precipitação, para posterior definição dos parâmetros a serem adotados na síntese dos compósitos C-S-H/polímeros.

4.3. Processo de Síntese

4.3.1. Síntese por precipitação

A técnica de formulação do C-S-H utilizando o processo de síntese por precipitação foi realizada de acordo com as recomendações de Matsuyama e Young (1999b, c, d, e). Os reagentes utilizados para realizar a mistura foram o silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). A mistura foi realizada preparando uma solução de silicato de sódio com polímeros (com exceção do C-S-H puro) e água deionizada. Após, foi adicionada a solução de nitrato de cálcio (a 1 mol/L) – obtendo-se uma relação C/S e água/materiais sólidos planejada (20:1 – considerando a massa do polímero como uma adição) -, mantendo o pH da mistura entre 13,1 a 13,3 com a adição de hidróxido de sódio em solução (10 mol/L).

A mistura foi colocada em banho-maria com agitação permanente durante 21 dias (60°C). Posteriormente, os precipitados foram filtrados em um funil de buchner (com filtro de 8 µm) e lavados com acetona (e água deionizada) para eliminar os polímeros e NaNO_3 residuais. Após, foram secados em estufa a vácuo por um período de 7 dias (60°C). Durante a primeira secagem houve formação de pequenos aglomerados irregulares de C-S-H, as quais foram moídas (por 30 minutos em micro moinho de ágata). Posteriormente, foi completada a secagem até 14 dias, o produto sendo moído novamente (por 30 minutos) e, posteriormente, submetido às análises. As amostras foram armazenadas em estufa a vácuo até o momento dos ensaios.

4.3.2. Misturas

Os C-S-H foram produzidos com as relações C/S de 0,7, 1,4 e 2,1 e colocados em hidratação durante 21, 35 e 56 dias (0,8 e 1,8 apenas para 35 dias), a fim de analisar o efeito da relação C/S, do tempo e da temperatura de secagem (60, 100 e 300°C) na formação de sua nanoestrutura. As relações C/S de 0,8 e de 1,8 foram utilizadas como referência ao usar o polímero para duas relações C/S, considerando a alta (0,7 e 0,8) e baixa (1,8 e 2,1) relação.

Foram produzidos C-S-H e C-S-H/polímeros com altas e baixas relações C/S (0,7 e 0,8 para polímeros catiônico e não iônicos e 1,8 e 2,1 para aniônicos e não iônicos), a fim de facilitar a intercalação dos polímeros na nanoestrutura. As misturas C-S-H/polímeros com os respectivos ensaios de caracterização podem ser observados na tabela 7.

Pode-se observar na tabela 7, que a relação C/S obtida é inferior à

relação C/S misturada, com exceção da mistura de C-S-H com adição de 1,8C-S-H/0,5PAA. Isso indica que o cálcio pode ter ficado retido pelo PAA intercalado entre as folhas de C-S-H ($\text{CH}_2\text{CH}(\text{COO})+\text{Ca}^{2+}$), modificando sua nanoestrutura, conforme observado também por Matsuyama e Young (1999c,d,e).

Tabela 7: Composições realizadas.

Misturas		Rel. C/S Medida	Ensaio realizado
C-S-H	0,7 C-S-H ¹	-	DRX, FT-IR, Nanoindentação, MEV-FEG, MET
	0,8 C-S-H	-	DRX, TG/DSC, FT-IR
	1,4 C-S-H	-	DRX, FT-IR
	1,8 C-S-H	-	DRX, FT-IR
	2,1 C-S-H	-	DRX, FT-IR, TG/DSC, Nanoindentação, MEV-FEG, MET
PDC	0,6C-S-H	0,56	DRX
	0,6C-S-H/PDC ^{1,2}	0,56	DRX
	0,8C-S-H	0,62	DRX, FT-IR, CHN
	0,8C-S-H/PDC ²	-	DRX, FT-IR, TG/DSC, Nanoindentação, MEV-FEG, MET, CHN
	1,0C-S-H	0,78	DRX
	1,0C-S-H/PDC ²	-	DRX
PAA	1,8C-S-H	1,62	DRX
	1,8C-S-H/0,5PAA ²	1,95	DRX
	2,1C-S-H	1,47	DRX, FT-IR, CHN
	2,1C-S-H/0,5PAA ²	1,91	DRX, FT-IR, TG/DSC, Nanoindentação, MEV-FEG, MET, CHN
	1,3C-S-H	1,19	DRX
	1,3C-S-H/0,4PAA	-	DRX
	1,3C-S-H/0,5PAA ²	1,20	DRX
	1,3C-S-H/0,7PAA	1,27	DRX
PMA	0,7C-S-H/PMA ²	-	DRX
	1,8C-S-H/PMA ²	-	DRX
	2,1C-S-H/PMA ²	-	DRX, FT-IR, TG/DSC, Nanoindentação, MEV-FEG, MET, CHN
PVAH	0,7C-S-H/PVAH ²	-	DRX, FT-IR
	0,8C-S-H/PVAH ²	-	DRX, FT-IR
	1,8C-S-H/PVAH ²	-	DRX
	2,1C-S-H/PVAH ²	-	DRX, FT-IR, TG/DSC, Nanoindentação, MEV-FEG, MET, CHN
PVAL	0,7C-S-H/PVAL ²	-	DRX, FT-IR
	0,8C-S-H/PVAL ²	-	DRX, FT-IR, TG/DSC, MEV-FEG, MET, CHN

¹ Será utilizada como nomenclatura para as misturas a relação C/S seguido de C-S-H; a concentração do polímero (em relação a massa de cálcio) e o tipo de polímero.

² A concentração dos polímeros utilizadas foi de 0,5 g/g de sal de cálcio (MATSUYAMA e YOUNG, 1999c, d, e).

4.4. Métodos de Caracterização da Nanoestrutura

A difratometria de raios-X (a baixos ângulos), a espectroscopia de infra-vermelho (FT-IR), a microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a nanoindentação e as análises térmicas (TG/DTG/DSC) são métodos de caracterização que permitem obter dados relativos à organização nanoestrutural dos compostos produzidos (1-100 nm).

Para análise química quantitativa foi utilizada a fluorescência de raios-X e a determinação do teor de carbono (CHN).

4.4.1. Difratometria de raios-X (DRX - utilizada a baixos ângulos)

Dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a difratometria de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais. Assim, a difração de raios X é utilizada para se obter informações sobre a estrutura, composição e estado de materiais policristalinos. No caso de materiais laminares, os difratogramas de raios X permitem determinar a distância interplanar (DAL MOLIN, 2007).

As condições de difração de raios-X por uma família de planos cristalográficos são definidas pela lei de Bragg:

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

onde d é a distância entre os sucessivos planos do cristal (denominada distância ou espaçamento interplanar), θ é o ângulo de difração (ângulo formado pelo plano atômico e os feixes incidente e refletido), n é um número inteiro, e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. O ângulo θ é determinado durante a análise. Conhecido λ , os valores de d podem ser calculados, permitindo, assim, a identificação das fases cristalinas presentes.

A distância interplanar depende somente da dimensão da célula unitária do cristal, enquanto a intensidade dos raios difratados é função da localização dos átomos na célula unitária. O limite mínimo de detecção para uma fase, em uma mistura complexa, é cerca de 1% (REIDINGER, MURTHY e CORREALE, 1988 apud DAL MOLIN, 2007).

Vários autores (MATSUYAMA e YOUNG, 1999; MERLIN et al., 2002; POPOVA et al., 2003; MOJUMDAR e RAKI, 2005) utilizaram a difratometria de raios-X para verificar a eventual modificação da distância interplanar referente ao plano basal (002) (com d_{002} em volta de 14 Å) do C-S-H de síntese com adição de polímeros.

- Equipamento e Preparação da amostra

A análise por difratometria de raios-X (XRD) foi realizada no equipamento Philips X'Pert, que opera com uma radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), potência de 40kV e 30mA. A varredura foi realizada de 2° até 10° (2θ) com um passo de $0,02^\circ$, e um tempo de leitura de 5s. As amostras – em pó – foram armazenadas em estufa à vácuo para evitar a carbonatação.

4.4.2. Espectrometria de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A radiação no infravermelho, quando absorvida por uma molécula, converte-se em energia de rotação molecular. O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. O espectro é resultante de vários fenômenos relativos à vibração rítmica molecular, que depende de dois tipos de movimento (vibrações) (SILVERSTEIN, 1994):

- O estiramento que é um movimento rítmico no plano da ligação entre os átomos, causando aumento ou redução da distância interatômica. Em moléculas triatômicas, as vibrações de estiramento podem ser simétricas (as distâncias interatômicas aumentam ou diminuem de forma igual e simultânea) ou assimétricas (as distâncias interatômicas variam de forma desigual).

- A deformação que é um movimento com mudança no ângulo de ligação com um átomo ou movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula. Geralmente, a energia associada à vibração de deformação é menor que para vibração de estiramento.

Tais espectros dependem da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular e das massas dos átomos. Se a molécula receber luz com exatamente a mesma energia de uma dessas vibrações, então a luz será absorvida. Para que uma vibração apareça no espectro IV (infravermelho), a molécula precisa sofrer uma vibração. A fim de fazerem medidas em uma amostra, um raio monocromático de luz infravermelha é passado pela amostra, e a quantidade de energia absorvida é registrada. Repetindo-se essa operação ao longo de uma faixa de comprimentos onde de interesse (normalmente $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$), um gráfico de energia absorvida versus frequência pode ser construído (HARRIS e BERTOLUCCI, 1978; SIBILIA, HAMMOND e SZOBOTA, 1988 apud DAL MOLIN 2007).

A espectroscopia FT-IR pode servir para análises quantitativas e qualitativas. Esta técnica tem se mostrado uma eficiente ferramenta para

avaliar o efeito de diversos parâmetros na hidratação do cimento tais como a observação direta da combinação com a água, da absorção de CO_2 e das mudanças estruturais de silicatos e aluminatos. Os efeitos da adição de superplastificantes e outros produtos orgânicos também podem ser estudados por essa técnica (SILVA, 2001).

Pesquisadores (MATSUYAMA e YOUNG, 1999 (c,d,e) e MOJUMDAR e RAKI 2005, 2006) que constataram a intercalação de polímeros orgânicos na nanoestrutura do C-S-H, utilizaram a técnica de FT-IR afim de verificar a presença dos polímeros e modificações da estrutura na região de *dreierketten* principalmente com relação as ligações dos silicatos. Matsuyama e Young (1999b,c,d) utilizaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear – ao invés do FT-IR -, verificando para os compostos C-S-H/polímeros a predominância das ligações tipo Q^2 entre os silicatos, enquanto para o C-S-H sem polímeros havia predominância das ligações tipo Q^1 . Porém, estudos realizados por Mostafa (2008) sobre a estrutura da tobermorita, mostram a identificação das cadeias de silicatos – em ligações Q_1 a Q_4 – através de FT-IR.

Os ensaios de espectroscopia de infravermelho foram realizados com os seguintes objetivos: identificação da presença dos aditivos poliméricos; e identificação dos tipos de ligações entre os tetraedros de sílica na região de *dreierketten*: denominados Q^1 , Q^2 , Q^3 , Q^4 .

- Preparação da amostra

A amostra para o ensaio foi preparada por prensagem no formato de pastilha, utilizando uma proporção de 95% de brometo de potássio (KBr) e 5% de material para análise. A carga de prensagem para pastilha de 13mm de diâmetro foi de 9 toneladas. O equipamento utilizado foi o modelo Privilege da marca Shimadzu. A análise foi realizada por transmitância (%T), com uma velocidade de $0,2\text{cm}^{-1}/\text{s}$ e uma resolução de 4cm^{-1} , com um intervalo de 400 a 4000cm^{-1} . As amostras – em pó – foram armazenadas em estufa a vácuo para evitar a carbonatação.

4.4.3. Nanoindentação

4.4.3.1. Princípios

A nanoindentação é uma técnica muito versátil, pois pode ser utilizada para medir propriedades elásticas e plásticas de materiais em escala de força ou de profundidades muito pequena. É uma ferramenta muito útil para medir propriedades mecânicas de materiais com superfícies modificadas (MICHEL, 2005).

A técnica consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica. Os dados produzidos são colocados num diagrama força-deslocamento, o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. Essas curvas fornecem as informações sobre um determinado ensaio servindo para caracterizar as amostras.

De acordo com Michel (2005), como ilustrado na figura 37, uma superfície de um material é penetrada com uma ponta carregada com uma força P , com o indentador dirigido para dentro do material resultando numa profundidade de penetração h . Nessa profundidade ocorrem deformações elásticas e plásticas. Após a retirada total da carga aplicada, a deformação elástica é recuperada, enquanto que ainda permanece no material a deformação residual devido ao penetrador utilizado durante o teste de indentação.

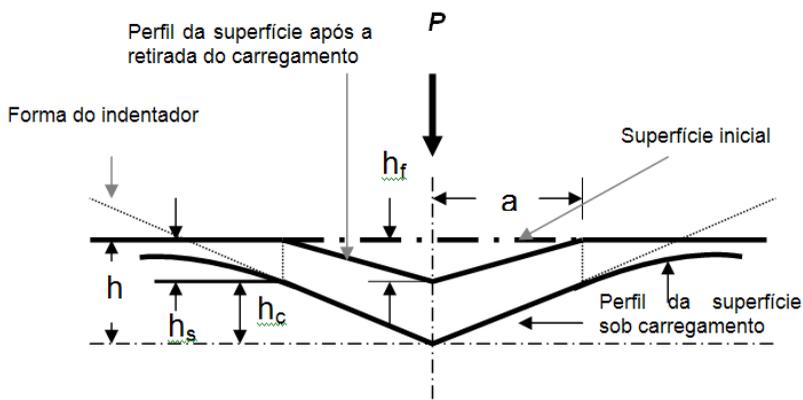


Figura 37: Representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma penetração e a interpretação gráfica da profundidade do contato. Os parâmetros estão descritos no decorrer do texto (MICHEL, 2005).

Na figura 38, h é a profundidade máxima alcançada durante a penetração sendo igual à soma de h_s e de h_c . Ainda na mesma figura, h_f é a profundidade deixada pela deformação plástica do penetrador.

Grandezas tais como módulo elástico e dureza são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (OLIVER e PHARR, 1992). A tenacidade à fratura é outra propriedade que pode ser calculada indiretamente a partir da técnica da indentação. O critério é que trincas sejam geradas.

Durante a indentação, a carga P e a profundidade de penetração h são registradas em função do tempo, de modo a fornecer a relação carga-profundidade, de acordo com a figura 38.

Um registro de experimento da indentação geralmente consiste de um único ciclo de carregamento-descarregamento. Quando o espécime é carregado a uma carga máxima P_{\max} , a profundidade da indentação aumenta até um máximo h_{\max} (curva de carregamento). À medida que a carga vai sendo retirada, uma curva é registrada até o final do descarregamento. A profundidade final não será zero, mas algum valor finito h_f , devido à deformação plástica do material durante a indentação.

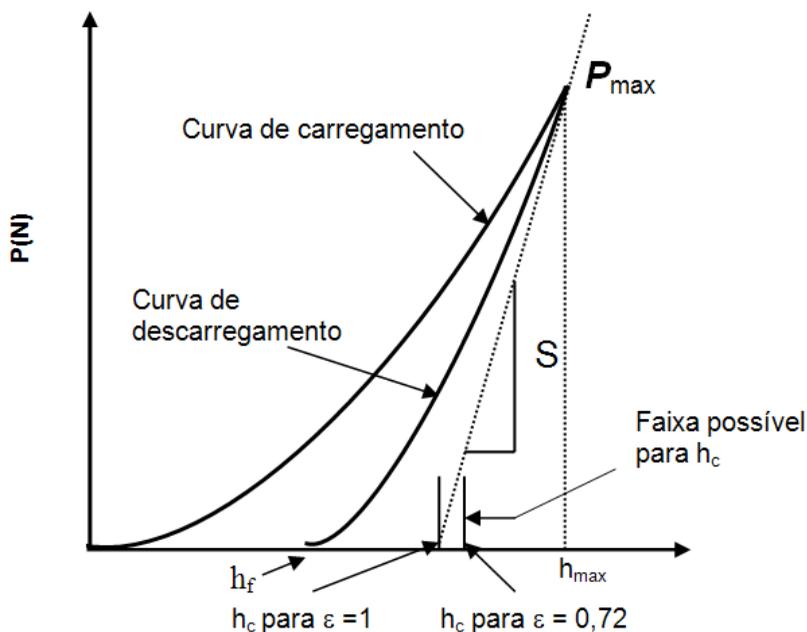


Figura 38: Representação esquemática da curva típica de carga (P) versus profundidade de penetração (h), e as interpretações gráficas.

A grandeza S indica a rigidez (MICHEL, 2005).

Vários tipos de penetradores podem ser utilizados. Os mais usados são os piramidais, mas esféricos e cônicos também são usados. Em testes de indentações, os penetradores pontiagudos são preferidos (MILLER et al. 2007), pois eles permitem que as propriedades de revestimentos bem finos sejam medidas (MICHEL, 2005). Por essa

razão, um tipo de ponta muito utilizada é a Berkovich (MILLER et al. 2007), a qual apresenta base triangular e três lados.

4.4.3.2. Determinação da rigidez e da área de contato

Para determinar o módulo elástico e a dureza num ciclo completo de penetração, é necessário medir a rigidez do contato S , a fim de determinar também a área de contato projetada A . Foi verificado que a relação usada para descrever os dados de descarregamento para a medida da rigidez é do tipo:

$$P = B(h - h_f)^m \quad (4.1)$$

onde P é a carga aplicada, h é a profundidade do carregamento, B e m são parâmetros empiricamente determinados pelo ajuste da curva e h_f é o deslocamento final após o descarregamento completo (também determinado pelo ajuste da curva). A rigidez, S é calculada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, isto é, onde $h=h_{\max}$.

$$S = \left. \frac{dP}{dh} \right|_{h_{\max}} = Bm(h - h_f)^{m-1} \quad (4.2)$$

A profundidade de contato h_c , a qual é diferente da profundidade de penetração total, é determinada usando:

$$h_c = h_{\max} - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (4.3)$$

Na equação acima, ε é uma constante que depende da geometria do penetrador. Tem o valor 1 para penetrador de ponta plana, 0,75 e 0,72 para um parabolóide e para um penetrador cônico, respectivamente. O valor de 0,75 é comumente usado para penetrador Berkovich (OLIVER e PHARR, 1992).

A área de contato projetada A é calculada avaliando uma função de área determinada numa profundidade de contato h_c , isto é:

$$A = f(h_c) \quad (4.4)$$

onde, $f(h_c)$ é obtida durante a calibragem da ponta. Para um penetrador Berkovich ideal, tem-se que:

$$A = 24,5h_c^2 \quad (4.5)$$

onde h_c , na equação acima, é a profundidade de contato.

4.4.3.3. Dureza

É uma propriedade mecânica importante utilizada na especificação de materiais. Não possui uma definição absoluta, entretanto, é citada como sendo uma medida da resistência do material à deformação plástica (BROTZEN apud MICHEL, 2005).

Tradicionalmente, a dureza do material é obtida fazendo uma penetração a uma determinada carga. Quando da remoção da carga, após um curto período de tempo, a superfície da amostra é analisada através de microscópio ótico para determinar a área da impressão residual plástica. A dureza é então definida como a razão entre a carga máxima de penetração e a área medida.

Existem vários tipos de penetradores, sendo dos muito usados o penetrador Vickers. O penetrador possui ponta de diamante e tem forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces, sendo que um ângulo de 136° é formado entre as faces opostas do penetrador. A forma da impressão é um losango regular e através da média do comprimento das suas diagonais é obtido o valor da Dureza Vickers, H_V (MCCOLM apud MICHEL).

Em nanoindentação, o penetrador mais usado na determinação das propriedades elásticas e plásticas é o Berkovich (MICHEL, 2005). A dureza é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, sendo calculada da seguinte expressão:

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{A} \quad (4.6)$$

onde, A é a área projetada do contato. Substituindo a equação 4.5, para um penetrador Berkovich ideal, em 4.6 leva a (MCCOLM apud MICHEL, 2005; MILLER et al. 2008):

$$H = \frac{P_{\text{máx}}}{24,5h_c^2} \quad (4.7)$$

É observado que o valor da dureza, utilizando-se a definição acima, pode ser diferente do valor obtido mediante uma definição mais convencional na qual a área é determinada pela medida direta do tamanho da impressão residual (OLIVER e BROTZEN apud MICHEL, 2005).

4.4.3.4. Módulo de Elasticidade

Os valores de módulos elásticos do substrato e do C-S-H serão obtidos a partir das curvas geradas num experimento de indentação usando um nanoindentador. A idéia básica é que, mesmo para materiais que exibem deformação plástica durante o carregamento, o início do descarregamento é elástico. O módulo elástico reduzido do espécime pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento. Baseado em trabalhos de Sneddon (2002), foi derivada uma equação para o módulo elástico reduzido, E_r (OLIVER e PHARR, 1992):

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{max}}{\sqrt{A}} \quad (4.8)$$

onde β é uma constante que depende da geometria do penetrador, $S_{max} = (dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento indicada na figura 38, A é a área de contato projetada, P é a carga e h é o deslocamento do penetrador. E_r é o módulo elástico reduzido, o qual inclui os efeitos de penetradores não rígidos, isto é, está relacionado com o módulo elástico do espécime e do penetrador através da seguinte equação (Sneddon apud Michel 2005):

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu_i^2}{E_i} + \frac{1-\nu^2}{E} \quad (4.9)$$

onde E_i e ν_i são o módulo elástico e a razão de Poisson do material do indentador e E e ν são o módulo elástico e a razão de Poisson do material penetrado.

- Preparação da amostra

A técnica de nanoindentação foi utilizada com os seguintes objetivos: medir o módulo de elasticidade e a resistência superficial da nanoestrutura do C-S-H, comparando-o com os compostos C-S-H/polímeros.

A nanoindentação foi realizada utilizando o equipamento Nanoindenter XP (MTS System) do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do departamento de física da UFPR. Foi utilizada uma amostra cilíndrica (10mm) impregnada com resina à vácuo e cortada com aproximadamente 5-6mm de espessura. As amostras foram polidas em discos com lixas e panos utilizando partículas de diamante, até que atingissem uma superfície plana e isenta de irregularidades. As amostras foram polidas em cinco estágios decrescentes, até chegar às partículas

de diamante de $0,25\mu\text{m}$. Após o polimento, as amostras foram passadas no ultrassom, para remover as partículas e eventuais contaminações.

Para medir as propriedades nano-mecânicas, foi utilizado um indentador tipo Berkovich de acordo com o método de Oliver and Pharr (1992).

Em cada amostra foram realizadas – inicialmente para o C-S-H – 12 indentações, em uma matriz correspondente a duas linhas de 6 pontos espaçados a cada $10\mu\text{m}$. Após o contato, o indentador aplicou um ciclo de carregamento de 0,625, 1,25, 2,5, 5 e 10mN, sendo utilizada como referência as estimativas e comparações a carga equivalente a 2mN (CONSTANTINIDES e ULM, 2004; CONSTANTINIDES e ULM, 2007; MILLER, BOBKO, VANDAMME, ULM, 2008). Durante a indentação é aplicada uma carga linear durante 10s, até o pico máximo, mantida por 5 s, e após feito o descarregamento por mais 10 s. Este carregamento resulta em um diagrama carga x deslocamento, ocasionando penetrações entre 100 e 400nm, como pode ser observado na figura 39.

Dando continuidade aos testes (amostras de C-S-H e C-S-H/polímeros) foi realizado um reconhecimento da amostra, fazendo 4 indentações (matrizes de $20\times 20\mu\text{m}$) em três regiões da amostra, utilizando um ciclo de carregamento com cargas de 2, 4, 8, 16 e 32mN, a fim de marcar pontos nas amostras utilizando uma maior carga, para posterior visualização em microscópio eletrônico. Devido a dificuldade de encontrar os pontos de indentação, e com o objetivo de atingir uma maior profundidade para análise do nanocompósito, foi realizada uma matriz complementar com 6 pontos (2×3), com espaçamento de $200\mu\text{m}$, realizando-se 10 ciclos de carregamento, utilizando as cargas de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 e 512mN. Os principais dados de instrumentação à indentação das duas matrizes podem ser conferidas na tabela 8.

Tabela 8: Planejamento para nanoindentação instrumentada.

Indentações	Matriz 1	Matriz 2
Número de replicações	3	1
Indentações para cada matriz	4	6
Carregamentos utilizados (mN)	2, 4, 8, 16, 32	1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512
Espaçamento entre indentações	$20\mu\text{m}$	$200\mu\text{m}$
Número total de indentações	60	60

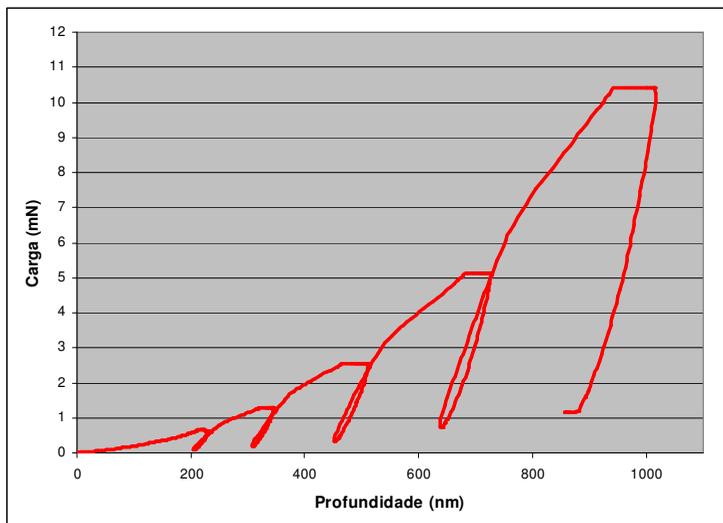


Figura 39: Curva típica de indentação com 5 carregamentos para o 2,1 C-S-H

4.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento versátil que permite a obtenção de informações estruturais e químicas de amostras diversas. O aumento máximo conseguido pelo MEV fica entre o do microscópio ótico e o do microscópio eletrônico de transmissão (MET). Dependendo do material, a MEV permite alcançar aumentos de até 900.000 vezes, mas, normalmente, o aumento máximo, para obtenção de uma boa imagem, é da ordem de 10.000 vezes (REIMSCHUESSEL, WILLIAMS E THEURER, 1988 apud DAL MOLIN, 2007).

A grande vantagem do MEV em relação ao microscópio ótico é sua alta resolução, na ordem de 2 a 5 nm (20 – 50Å) - atualmente existem instrumentos com até 1 nm (10Å) - enquanto que no ótico é de 0,5 μm. Comparado com o MET a grande vantagem do MEV está na facilidade de preparação das amostras. Entretanto, não são apenas estas características que fazem do MEV uma ferramenta tão importante e tão usada na análise dos materiais. A elevada profundidade de foco (imagem com aparência tridimensional) e a possibilidade de combinar a análise microestrutural com a microanálise química são fatores que em muito contribuem para o amplo uso desta técnica (MALISKA, s.d.).

Apesar da fonte mais utilizada nos últimos 50 anos pela maioria dos microscópios eletrônicos, ser o filamento de tungstênio, existem outras fontes emissoras; como o hexaboreto de lantânio (LaB), e o *Field Emission Gun* (FEG), que apresentam brilho mais intenso, e uma maior capacidade de ampliação. A fonte de emissão eletrostática (*Field Emission Electron Guns*) é normalmente um monocristal de tungstênio na forma de um fio com uma ponta extremamente fina. Como a ponta do filamento é muito fina, cerca de 100 nm ou menos, o campo elétrico fica extremamente alto. Como resultado tem-se uma grande emissão de elétrons e conseqüente uma elevada densidade de corrente, cerca de $105\text{A}/\text{cm}^2$, quando comparada com a do filamento de tungstênio que é de $3\text{A}/\text{cm}^2$. Como a área do primeiro foco (fonte virtual) é de aproximadamente 10 nm, a demagnificação (redução) do feixe de elétrons não precisa ser tão intensa podendo se obter uma resolução de 1 a 2 nm (MALISKA, s.d.).

Na microscopia eletrônica de varredura os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. À medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra estes sinais vão sofrendo modificações de acordo com as variações da superfície. Os elétrons secundários fornecem imagem de topografia da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução, já os retroespalhados fornecem imagem característica de variação de composição (MALISKA, s.d.).

Para ser analisada, a amostra deve estar seca e a superfície de análise deve ser condutora. No caso de materiais à base de cimento, é necessário o seu recobrimento com uma fina película de material condutor, sendo ouro e carbono os mais comuns. Durante o recobrimento e análise, a amostra é submetida a alto vácuo, o que pode provocar alterações na sua estrutura, especialmente nas primeiras idades de hidratação do cimento (SILVA, 2001).

Este tipo de análise serve para verificar mudanças na morfologia do C-S-H modificado com polímeros, conforme apresentado por Mojumdar e Raki (2005) e Knapen et al. (2009). Embora não se consiga avaliar a distância interplanar do C-S-H, esta técnica complementa as análises de nanoindentação, com o objetivo de verificar a morfologia da nanoestrutura do C-S-H avaliada mecanicamente, permitindo também, realização de análises químicas pontuais.

- Preparação da amostra

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados com os seguintes objetivos: análise da morfologia das amostras, principalmente nos pontos onde foram realizados os ensaios nanomecânicos através das indentações.

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura da marca JEOL JSM 670F1 (Field Emission Scanning Electron Microscopy), equipado com microsonda de energia dispersiva de raios-X para análise química. O equipamento está localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) do Departamento de Física da UFSC.

Para as análises, foram utilizadas amostras dos testes de indentação, com respectivo preparo descrito no item 4.4.3. Complementarmente, foram utilizadas amostras sem realização do polimento, a fim de evitar o desgaste superficial das amostras, principalmente com adição dos polímeros. A superfície das amostras foram recobertas por uma camada de ouro com espessura aproximada de 100 a 200Å, cujo objetivo é conferir maior condutividade elétrica superficial à amostra. A análise química não teve qualquer objetivo de quantificação, mas foi realizada para auxílio na identificação das fases observadas.

4.4.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

O MET possui sistemas de iluminação e de vácuo que produz um feixe de elétrons de alta energia cinética, que ao incidir sobre uma amostra ultrafina (na espessura de alguns nm), fornece imagens planas e ampliadas (possui um aumento útil de até um milhão de vezes permitindo visualizar até moléculas orgânicas, como o DNA ou algumas proteínas, medir distâncias interplanares, etc.). A imagem é também uma resultante da absorção diferenciada de elétrons por diversas regiões da amostra, seja por variação de espessura, seja por interação com átomos de maior ou menor número atômico. A imagem é projetada em um anteparo fluorescente, que poderá ser redirecionada para uma chapa fotográfica para registro. Em virtude de os elétrons serem partículas carregadas que poderiam colidir com moléculas de ar e assim ser absorvidas e defletidas, todo sistema óptico do microscópio eletrônico deve operar no vácuo (GLEIZE, 1991).

Resoluções de 0,2 nm podem ser obtidas com microscópios modernos. Como os feixes de elétrons possuem um poder de penetração muito fraco, as amostras observadas devem ser extremamente delgadas (0,02 – 0,1 micrômetros). No entanto, o poder de penetração dos elétrons pode ser aumentado elevando a voltagem de aceleração. É

possível agora, com voltagens de aceleração de um milhão de volts, usar cortes mais espessos (1 – 5 micrômetros) e, ao mesmo tempo, obter maior resolução (microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução - HRTEM).

A literatura relativa ao uso do MET para a caracterização dos produtos da hidratação de misturas à base de cimento portland é relativamente escassa. Isto é devido às dificuldades de preparo das amostras que devem ser extremamente delgadas. Gatty et al. (2001) desenvolveram um procedimento de polimento ultra-fino chegando a uma espessura de 1 μm .

O MET e, principalmente o MET de alta resolução permite a obtenção de dados extremamente valiosos tais como morfologia extremamente detalhada das fases (aspecto, cristalinidade, etc.) e medidas de distancias interplanar (RICHARDSON 1999, 2000, 2004 e 2008; GATTY et al., 2001).

- Preparação da amostra

Os ensaios de microscopia eletrônica de transmissão foram realizados com os seguintes objetivos: análise da disposição estrutural e da distância interplanar na formação das partículas de C-S-H.

As análises foram realizadas utilizando o microscópio eletrônico de transmissão (100kV) localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) do Departamento de Física da UFSC.

No preparo das amostras, foi utilizado o C-S-H de síntese (na forma de gel - hidratado por 35 dias), disperso (uma gota em tubo de ensaio) em etanol por três vezes, e posteriormente pingado em um reticulado metálico de cobre coberto com filme de carbono de 400 mesh. O *grid* foi colocado em dessecador à vácuo para secagem durante 24 horas, até o momento do ensaio.

4.4.6. Espectroscopia por Fluorescência de Raios X

A espectroscopia por fluorescência de raios X é uma técnica analítica relativamente simples e, em geral, não destrutiva, usada na determinação qualitativa e quantitativa de elementos que compõe uma amostra. A FRX é utilizada convencionalmente para determinar a quantidade de óxido de cálcio (CaO) e de sílica (SiO₂) presente no C-S-H, a fim de estimar a relação C/S do C-S-H produzido.

- Preparação da amostra

Os ensaios de FRX foram realizados com os seguintes objetivos: medir a relação C/S do C-S-H e C-S-H/polímeros.

Os ensaios foram realizados, utilizando um equipamento de FRX da marca Philips modelo PW 2400, operando com um espectrômetro por dispersão de comprimento de onda (WDXRF) com tubo de 3 kW e alvo de Ródio.

4.4.7. Análise química elementar CHN

A análise química elementar tipo CHN (carbono, hidrogênio e nitrogênio) foi utilizada para determinação do teor de carbono das amostras.

A maioria dos autores que estudaram os nanocompósitos C-S-H/polímeros utilizaram esta técnica quantitativa para evidenciar a presença dos polímeros no material. Embora quantidades similares tenham sido encontradas pelos pesquisadores (MATSUYAMA E YOUNG, 1999; POPOVA et al., 2000 e MERLIN et al., 2002), Matsuyama e Young creditam a elevada quantidade à intercalação dos polímeros, enquanto que Merlin et al. (2002) acreditam que mesmo apresentando teores elevados de carbono de 10%, os polímeros estejam somente adsorvidas na superfície das partículas.

- Preparação da amostra

Os ensaios de FRX foram realizados com os seguintes objetivos: medir a quantidade de carbono nos compostos C-S-H/polímeros.

Os ensaios foram realizados, utilizando equipamento Analisador Elementar – CE Instruments CHNS EA 1100 (amostra com aproximadamente 20mg).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Estrutura do C-S-H de Síntese

5.1.1. Difração de raios-X - DRX

Foram produzidos vários silicatos de cálcio hidratados - C-S-H com o objetivo de estudar o efeito da relação C/S, do tempo de reação e da temperatura de secagem na estrutura formada. Para isso foram adotadas as relações C/S de 0,7, 1,4, 2,1 (e de 0,8 e 1,8 apenas para a idade de 35 dias), as idades de 21, 35 e 56 dias e as temperaturas de secagem de 60°C, 100°C e 300°C. Os C-S-H produzidos serviram também como referência à comparação com as misturas contendo a adição dos polímeros.

Após 21 dias de síntese, a DRX (figura 40) mostra que, para baixa relação C/S (0,7) dos C-S-H, a distância interplanar é de aproximadamente 15 a 16Å. Com o aumento da relação C/S para 1,4 e 2,1 há uma diminuição da distância interplanar do C-S-H para aproximadamente 13Å. Nota-se também que há um aumento da intensidade assim como um estreitamento do pico com o aumento da relação C/S, mostrando uma melhoria do grau de cristalinidade.

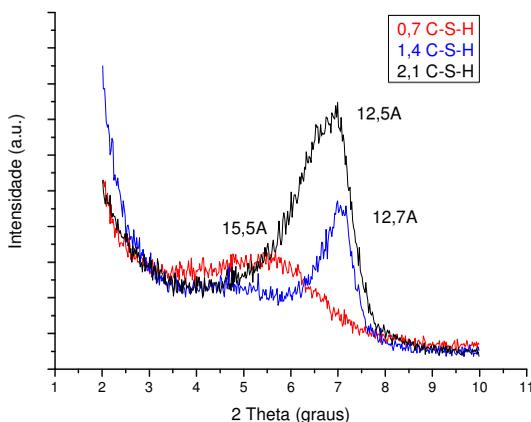


Figura 40: Difractometria de raios-X do C-S-H na idade de 21 dias

Esse mesmo comportamento é observado para o C-S-H na idade de 35 dias, onde se pode perceber um pequeno aumento na cristalinidade, com relação à idade de 21 dias. Pode-se verificar que,

para as relações C/S de 1,4 e 2,1, há a formação de duas fases no C-S-H, caracterizando duas distâncias interplanares, como se pode observar na figura 41 e na tabela 9. De acordo com Walker (2007) e Bonaccorsi (2005), a tobermorita 14Å, formada com relação C/S aproximada de 0,8, apresenta a composição teórica como $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, já para relação C/S =1, a estrutura apresenta balanço de cargas com três moléculas de água a menos, mantendo a composição aproximada em $\text{Ca}_5\text{Si}_5\text{O}_{14}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e distância interplanar de 11,2Å. Walker (2007) conclui que a distância interplanar depende da quantidade de moléculas de água nas folhas e é influenciada pela relação C/S e que acima da relação C/S 1,2 não ocorre modificação na distância interplanar e Bonaccorsi (2005) explica também que para uma menor relação C/S há uma menor presença de silicatos entre os planos de C-S-H, reduzindo sua distância interplanar. Resultados complementares, com relações C/S de 0,8 e de 1,8, confirmam essa observação (figura 42).

Walker et. al. (2007), ao analisar várias relações C/S (0,4 a 2,0 – variando em 0,1) na formação de C-S-H de síntese (utilizando como reagentes o CaO e o SiO_2 – em processo equivalente ao pozolânico (MERLIN et al., 2000) - durante 64 semanas de hidratação a 25°C), verificou a formação de C-S-H com uma distância interplanar de 14,6Å para relação C/S de 0,8 e de 13,5Å para relação C/S de 0,9 e constatou a formação de duas fases, com distâncias interplanares de 13,5Å e 11,2Å, para relação C/S de 1,0, e uma distância interplanar constante de 11,2Å para relações C/S acima de 1,1. Estes C-S-H (WALKER et al., 2007) foram secados a uma temperatura de 120°C, caracterizando uma distância interplanar um pouco inferior aos 12,5 Å obtidos no presente trabalho. Conforme resultados apresentados na figura 42, observa-se a formação de duas fases, mesmo para relações C/S acima de 1,1. Porém, a mesma amostra ao ser seca a 100°C, permanece com apenas uma fase formada e com uma distância interplanar de 11,8Å, como pode-se perceber na tabela 9 e figura 43. Estudos realizados por Bonaccorsi (2005) e por Pellenq, Lequeux e Van Damme (2008) expõem que a distância interplanar do C-S-H pode ser reduzida de 14Å para 11Å, quando a temperatura de secagem for aumentada de 60°C para 100°C.

Tabela 9: Distância interplanar obtida nos C-S-H.

Misturas		Distância interplanar (Å)					
Fonte		Esse trabalho					Walker (2007)
Temperatura de secagem (°C)		60			100	300	120
Idade (dias)		21	35	56	35	35	448
Relação C/S	0,7	15,5	15,3	15,5	15,9	-	-
	0,8	-	14,0	-	-	-	14,6
	0,9	-	-	-	-	-	13,5
	1,0	-	-	-	-	-	13,5 - 11,2
	1,1	-	-	-	-	-	11,2
	1,2	-	-	-	-	-	11,2
	1,4	12,7	15,3-12,2	12,2	11,8	10,0	-
	1,8	-	15,3-12,0	-	-	-	-
	2,1	12,5	15,3-12,2	12,2	11,8	10,0	-

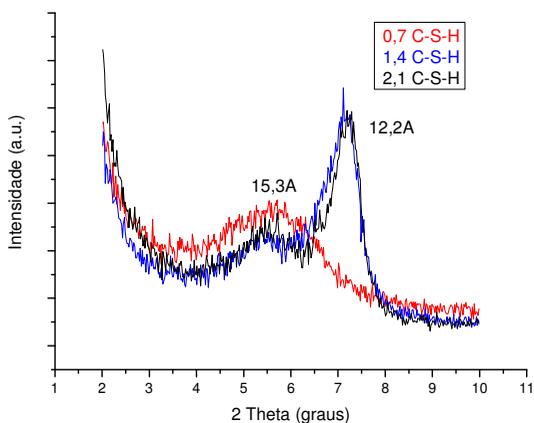


Figura 41: Difractometria de raios-x do C-S-H na idade de 35 dias

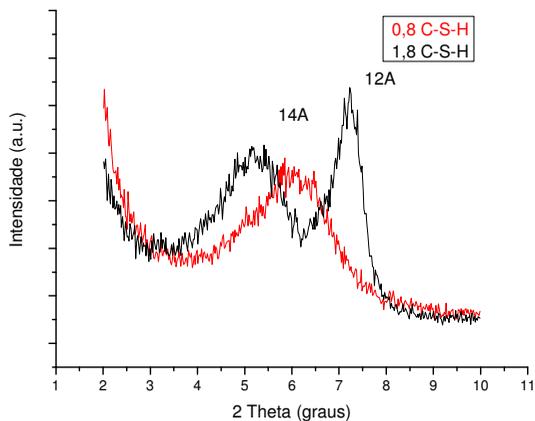


Figura 42: Difratometria de raios-x do C-S-H na idade de 35 dias

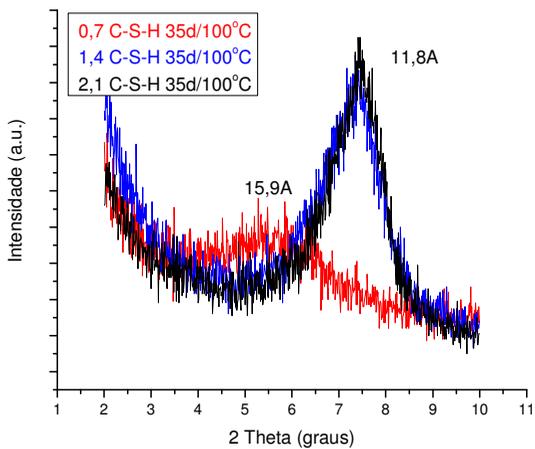


Figura 43: Difratometria de raios-X do C-S-H na idade de 35 dias secados a 100°C

Na idade de 56 dias, o mesmo comportamento é observado (figura 44), em relação aos 35 dias, mas com ausência do pico aos 15 Å para relações C/S de 1,4 e 2,1.

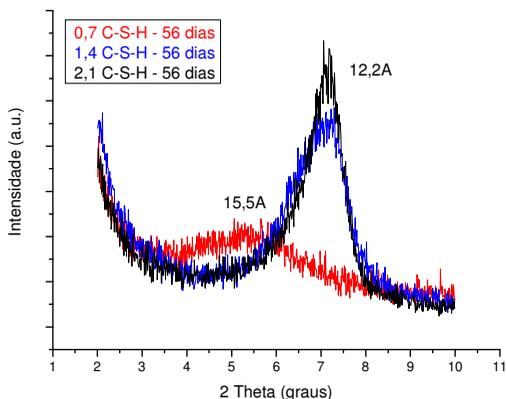


Figura 44: Difratometria de raios-X do C-S-H na idade de 56 dias

Também observa-se na figura 43, para o C-S-H com 35 dias secado a 100°C (por uma semana), que a distância interplanar para as relações C/S de 1,4 e 2,1 sofre uma redução pequena de $12,2\text{\AA}$ para $11,8\text{\AA}$ (figura 45). No entanto, desaparece a região correspondente a distância interplanar de $15,5\text{\AA}$, mostrando a formação de C-S-H com apenas uma fase. Para esta mesma amostra de C-S-H, quando exposta a uma temperatura de secagem de 300°C , é verificada uma distância interplanar de 10\AA (figura 45).

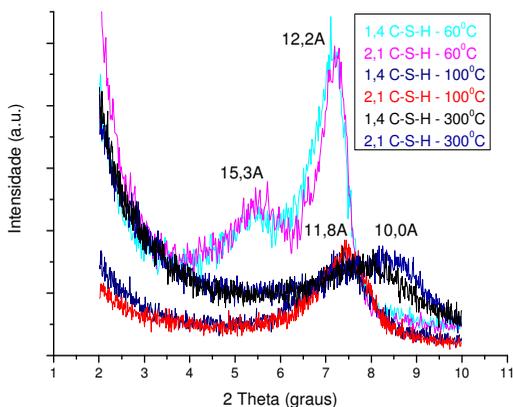


Figura 45: Difratometria de raios-X do C-S-H na idade de 35 dias secados a 60°C , 100°C e 300°C

Os resultados obtidos permitem concluir que, para baixas relações C/S (<0,8), ocorre a formação de C-S-H com distância interplanar aproximada de 15Å, e para altas relações C/S (>1,4), é formado C-S-H com uma distância interplanar de aproximadamente 12Å. Foi observado o efeito do aumento da temperatura de secagem na distância interplanar do C-S-H, reduzindo-a de 12,2Å (60°C) para 10Å (300°C), devido à perda de água entre as folhas do C-S-H. Esta influência mostra a importância de mantê-la fixa na secagem dos compostos C-S-H/polímeros.

5.1.2. Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho, (figura 46) mostra as bandas que identificam os compostos utilizados para síntese do C-S-H. Pode ser verificada também a presença de hidroxilas, água e ligações dos silicatos do tipo Q¹ e Q², para as respectivas relações C/S do C-S-H. Observa-se uma redução do espectro em Q² para 2,1 C-S-H indicando menor grau de polimerização.

A mesma estrutura foi observada na formação do C-S-H aos 35 e 56 dias (figuras 47 e 48).

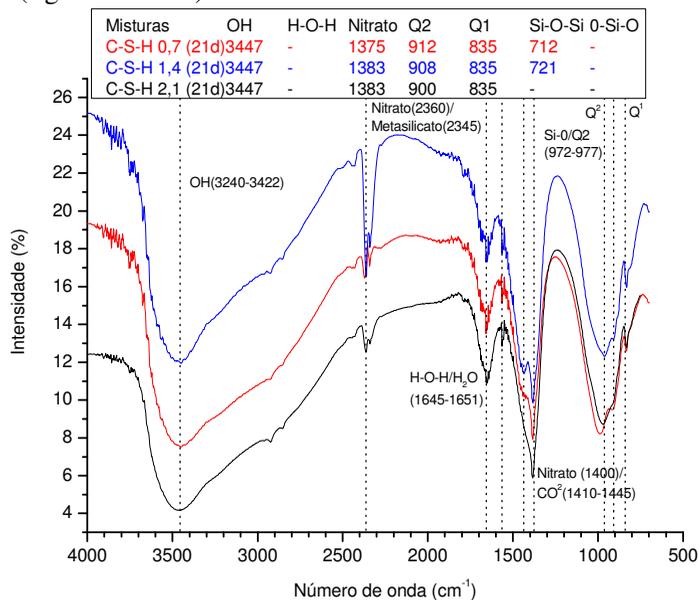


Figura 46: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 21 dias

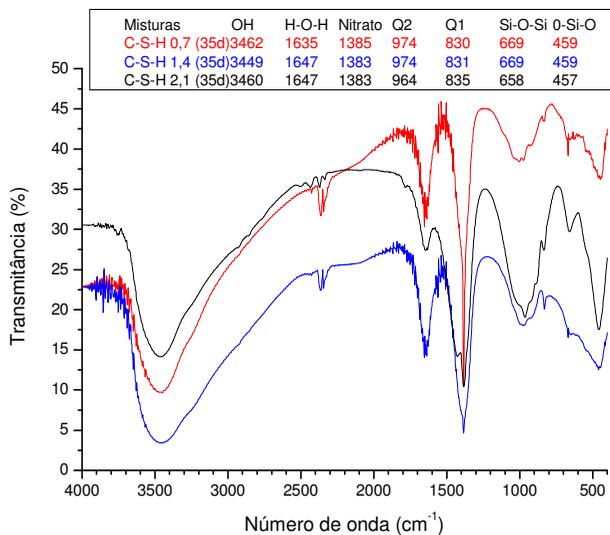


Figura 47: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 35 dias

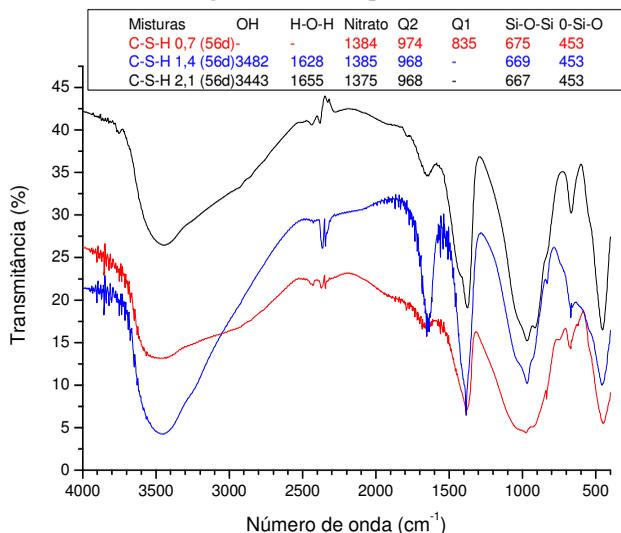


Figura 48: Caracterização do C-S-H por FT-IR na idade de 56 dias

A figura 49 e as tabelas 10 e 11 mostram que, para o C-S-H na idade de 56 dias, as ligações do tipo Q¹ não são mais observadas para as relações C/S de 1,4 e 2,1, indicando maior grau de polimerização com o

aumento da idade. Os resultados de FT-IR confirmam a formação da estrutura das cadeias de silicatos no C-S-H de síntese.

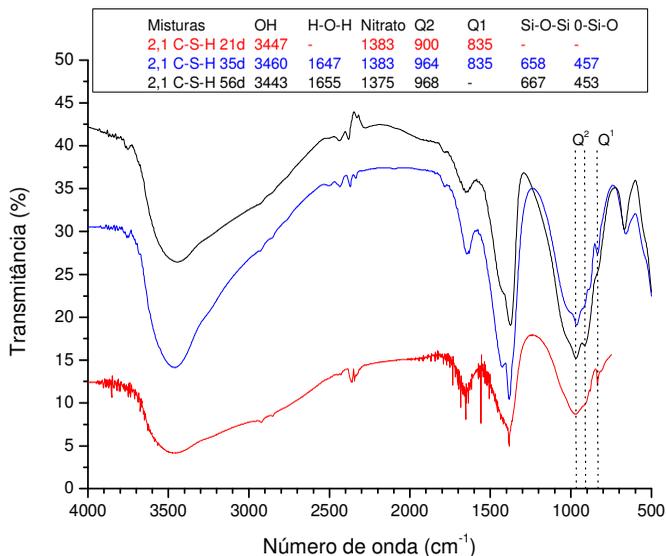


Figura 49: Caracterização do 2,1 C-S-H por FT-IR nas idades de 21, 35 e 56 dias

Tabela 10: Espectros do FT-IR para o C-S-H aos 21 e 35 dias.

Idade	21dias			35dias				
	0,7	1,4	2,1	0,7	0,8	1,4	1,8	2,1
C/S								
OH	3447	3447	3447	3462	3435	3449	3508	3460
H-O-H	-	-	-	1635	-	1647	1618	1647
Nit.	1375	1383	1383	1385	1385	1385	1385	1383
Q ₂	912	908	900	974	989	974	964	964
Q ₁	835	835	835	830	831	831	835	835
Si-O-Si	712	721	-	669	660	669	651	658
O-Si-O	-	-	-	459	459	459	457	457

Tabela 11: Espectros do FT-IR para o C-S-H aos 56 dias.

Idade	56dias		
	C/S	0,7	1,4
OH	3444	3482	3443
H-O-H	-	1628	1655
Nit.	1384	1385	1375
Q ₂	974	968	968
Q ₁	835	-	-
Si-O-Si	675	669	667
O-Si-O	453	453	453

5.1.3. Propriedades Nanomecânicas

As propriedades nanomecânicas do C-S-H de síntese foram analisadas considerando como variáveis a região indentada, a carga utilizada e a relação C/S. Podem ser observados, nas figuras 50 e 51, os valores do módulo de elasticidade e nas figuras 52 e 53, os valores de dureza, para as relações C/S de 0,7 e 2,1, onde se verifica, através de análise estatística (por ANOVA), um efeito não significativo entre as regiões indentadas, bem como um efeito não significativo para o carregamento utilizado. Constata-se um efeito significativo da relação C/S sobre o módulo de elasticidade, tendo sido medido um módulo de elasticidade médio (carga de 2mN) de 26,6 GPa ($\pm 1,8$) e 19,3 GPa ($\pm 1,2$) para, respectivamente, as relações C/S de 0,7 e 2,1 (figura 54). A influência da relação C/S sobre a dureza é mais acentuada, com valores de 1,08 ($\pm 0,08$) e de 0,19 ($\pm 0,05$) para as relações C/S de 0,7 e 2,1, respectivamente (figura 56). Deve-se considerar que a comparação das propriedades nanomecânicas utilizando uma carga de 2 mN é unânime ao avaliar as propriedades de pastas de cimento (Miller et al. 2008, Constantinides e Ulm, 2004 e 2007, Ulm e Jennings 2008), porém, como neste trabalho foram realizados vários ciclos de carregamento e a carga utilizada não foi uma variável significativa, será adotada, a título de comparação em algumas figuras e planilhas, a média dos valores de todas as cargas utilizadas.

As figuras 56 e 57, que mostram as micrografias de uma região indentada para as duas relações C/S, revelam que há uma interferência da rugosidade da superfície do material nos resultados obtidos. Uma maneira de minimizar esse efeito é realizar ciclos de carregamentos com maior carga. Este maior carregamento possibilita, também, a abrangência de regiões maiores (Miller et al. 2008). Por esse motivo, foram adotados vários ciclos de carregamento para cada indentação.

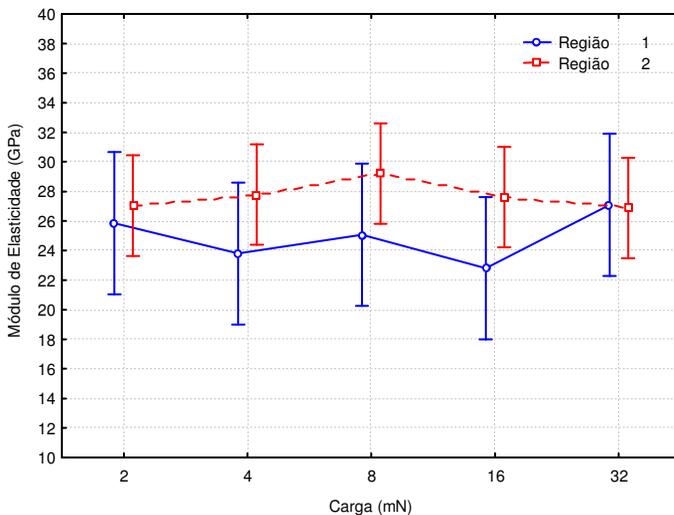


Figura 50: Módulo de elasticidade do 0,7 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

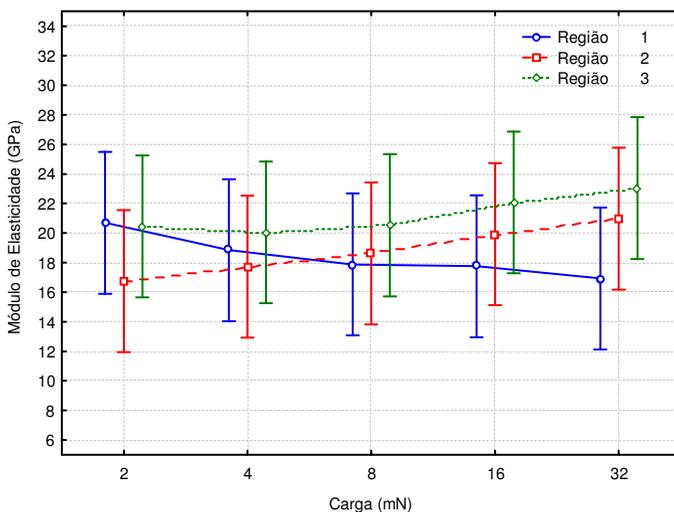


Figura 51: Módulo de elasticidade do 2,1 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

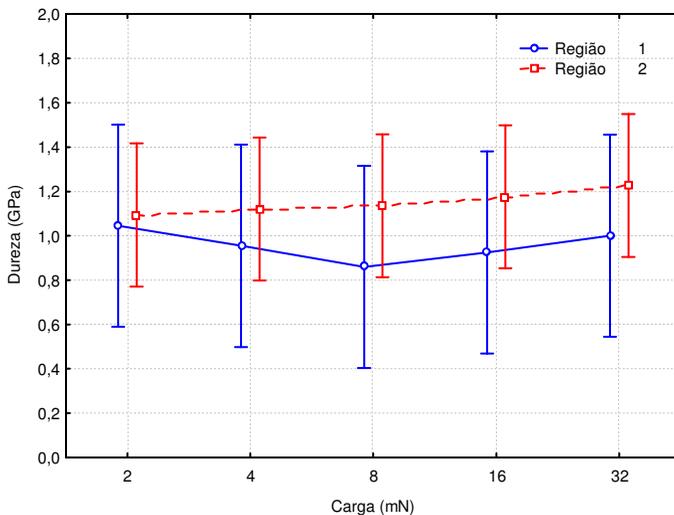


Figura 52: Dureza do 0,7 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

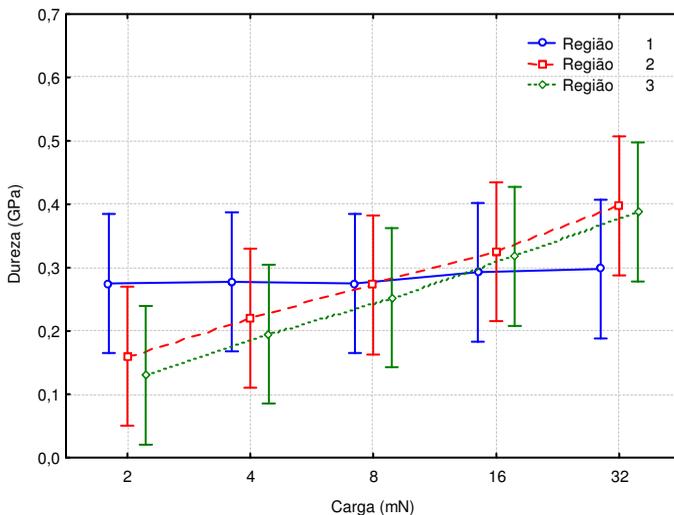


Figura 53: Dureza do 2,1 C-S-H em função da carga aplicada em regiões diferentes.

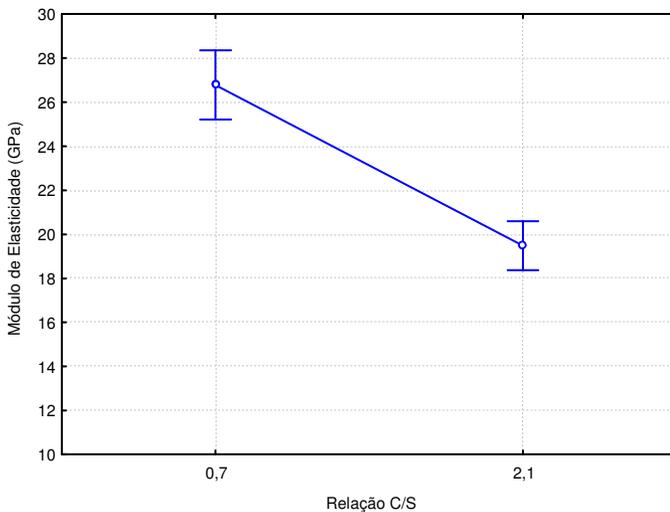


Figura 54: Efeito da relação C/S no módulo de elasticidade do C-S-H.

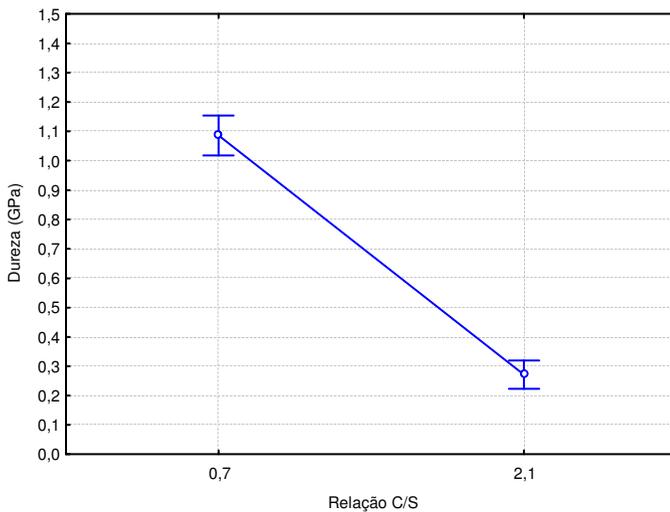


Figura 55: Efeito da relação C/S na dureza do C-S-H.

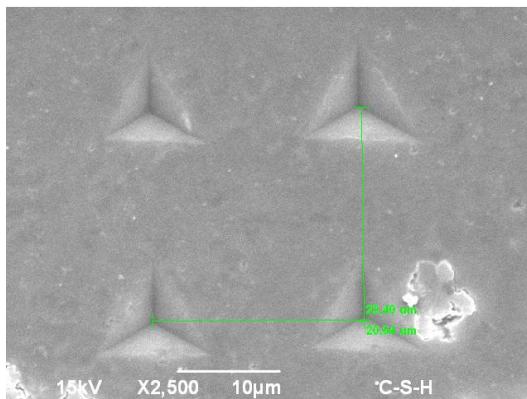


Figura 56: Micrografia da matriz indentedada - 0,7 C-S-H.

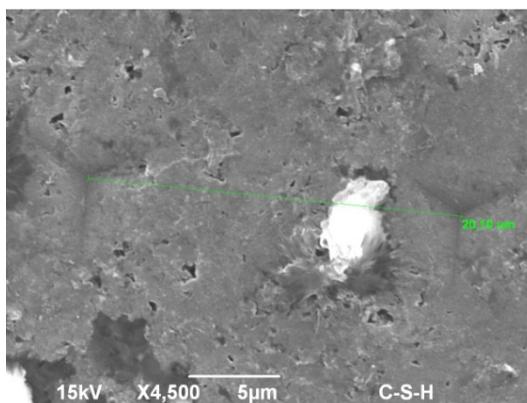


Figura 57: Micrografia da matriz indentedada - 2,1 C-S-H.

Podem ser observadas, nas figuras 58 e 59, as indentações (com carga até 512mN) nas duas matrizes, para as relações C/S de 0,7 e de 2,1, respectivamente.

Nota-se, na figura 58, a presença de microfissuras na superfície, mas os valores medidos não apresentaram variação em função disto, com exceção da indentaçãoc III, que atingiu praticamente apenas a área da fissura. É importante ressaltar que, nos ensaios de indentaçãoc realizados em pastas de cimento, considerando os resultados apresentados na literatura, o C-S-H de síntese produzido neste trabalho apresenta aparentemente uma menor rugosidade, o que é importante para precisão das leituras.

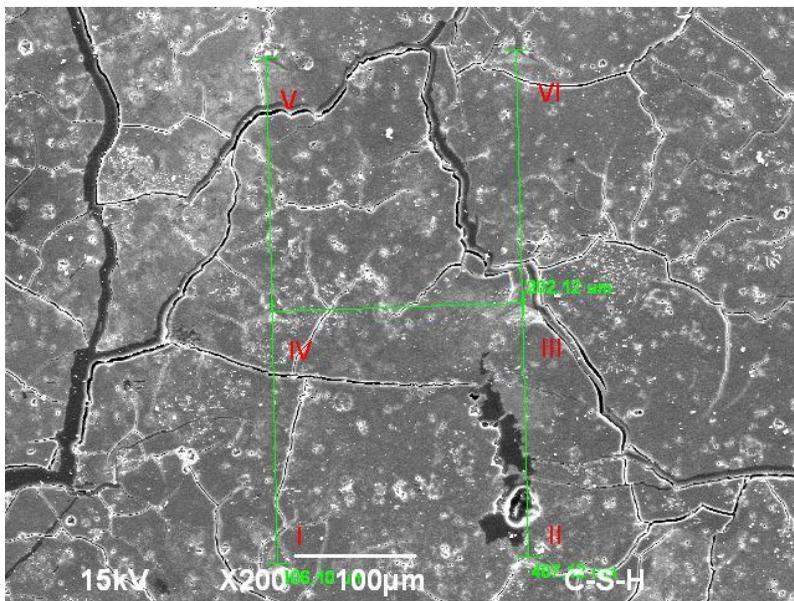


Figura 58: Micrografia da matriz de indentação tipo 2 - 0,7 C-S-H.

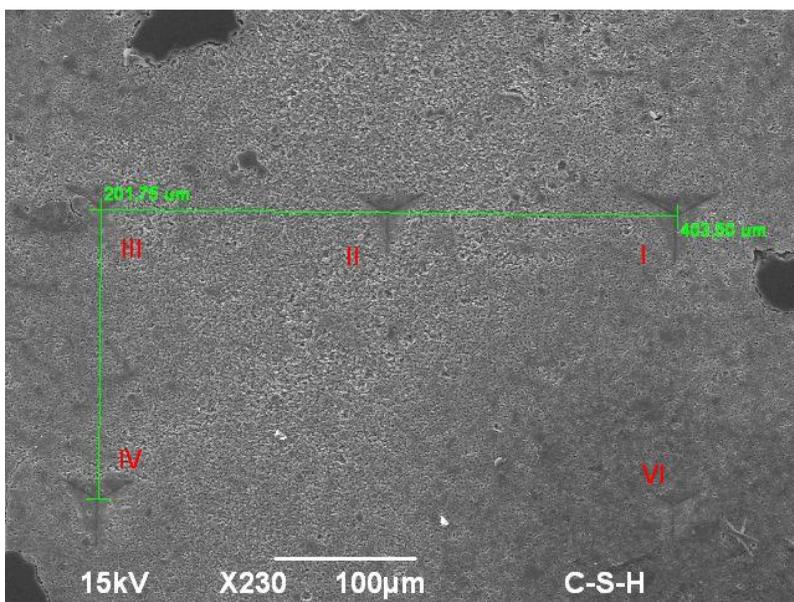


Figura 59: Micrografia da matriz de indentação tipo 2 - 2,1 C-S-H.

As figuras 60 e 61 mostram que há pouca variação do módulo de elasticidade e da dureza entre os ciclos de carga utilizados também para a matriz 2, de 1mN a 512mN. O mesmo comportamento foi observado para matriz tipo 1 (carga de 2 a 32mN) como mostram os resultados da análise estatística apresentados nas tabelas 12 e 13. O acréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da carga ($C/S = 2,1$) é atribuído a contribuições de camadas inferiores (figura 63) e seu decréscimo ($C/S = 0,7$), pelas fraturas ocorridas na zona indentada (figura 64). Isso permite concluir que os módulos de elasticidade para o 0,7C-S-H e 2,1C-S-H são de 27 GPa e 20 GPa, respectivamente, apresentando uma diferença aproximada de 25%. Os valores da dureza foram de 1,10 e 0,32GPa (média das 2 matrizes) para o 0,7C-S-H e 2,1C-S-H, respectivamente, apresentando uma diferença mais significativa.

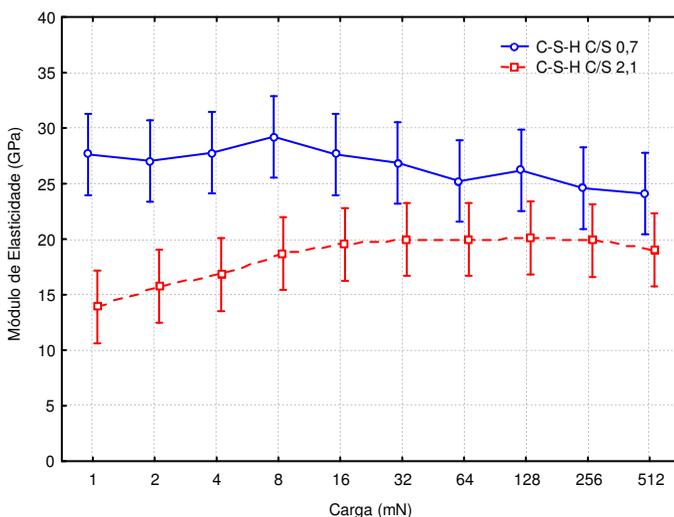


Figura 60: Módulo de Elasticidade médio em função da carga aplicada para o 0,7 e 2,1 C-S-H com 10 ciclos de carregamento-descarregamento.

Como relatado na revisão bibliográfica sobre as propriedades mecânicas do C-S-H (item 3.4), para aumentar módulo de elasticidade e dureza, deve-se produzir C-S-H com baixa relação C/S . No entanto, para que isso ocorra, o fator de empacotamento ou porosidade intrínseca do gel de C-S-H deverá ser mantido constante. As figuras 62 e 63 mostram que a avaliação, pelo menos qualitativa, da porosidade fina do material ajuda na interpretação dos dados. Baseado nas considerações acima (Manzano et al, 2009), conclui-se que o módulo de elasticidade do C-S-

H com relação C/S de 2,1 seja menor do que do C-S-H com C/S de 0,7. Essa diferença é provavelmente acentuada pela maior micro e nano porosidade evidente na micrografia do primeiro (figura 62).

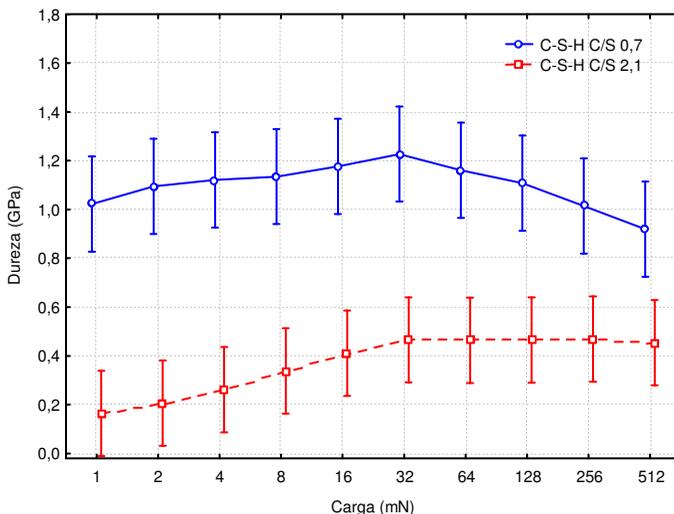


Figura 61: Dureza média em função da carga aplicada para o 0,7 e 2,1 C-S-H com 10 ciclos de carregamento-descarregamento.

Tabela 12 – Propriedades nanomecânicas do 0,7 C-S-H (*M*: módulo de elasticidade; *H*: dureza).

Variáveis / Respostas		0,7 C-S-H			
		Matriz 1		Matriz 2	
		<i>M</i> (GPa)	<i>H</i> (GPa)	<i>M</i> (GPa)	<i>H</i> (GPa)
Cargas	2mN	26,6±1,8	1,08±0,8	27,0±1,8	1,09±0,10
	512mN	-	-	24,1±1,8	0,90±0,10
	Média	26,8±3,2	1,09±0,3	26,6±2,9	1,10±0,24

Tabela 13 – Propriedades nanomecânicas do 2,1 C-S-H (*M*: módulo de elasticidade; *H*: dureza).

Variáveis / Respostas		2,1 C-S-H			
		Matriz 1		Matriz 2	
		<i>M</i> (GPa)	<i>H</i> (GPa)	<i>M</i> (GPa)	<i>H</i> (GPa)
Cargas	2mN	19,3±1,2	0,19±0,05	15,8±0,6	0,20±0,08
	512mN	-	-	19,0±1,65	0,45±0,09
	Média	19,5±4,5	0,27±0,12	18,4±4,3	0,37±0,16

No caso do C-S-H produzido pela hidratação de cimento, a literatura parece confirmar que o C-S-H HD (alta densidade) tem uma relação média C/S maior do que o C-S-H LD (baixa densidade), mas como o primeiro apresenta módulo de elasticidade e dureza maiores do que o segundo, o empacotamento das partículas de C-S-H ou densidade parece ser o fator de maior influência sobre essas características mecânicas, como mostram os resultados obtidos por Jennings et al. (2007), mostrados na tabela 3.

Em termos gerais, se quase todos os avanços nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios conseguidos nas últimas décadas foram realizados através da redução da porosidade capilar e pela otimização dos empilhamentos granulares, em termos de desempenho, chegou-se próximo de uma assíntota. Tal fato sugere que a melhoria dessas propriedades pode vir, em parte, a partir de modificações e domínio das características nanoestruturais do gel de C-S-H, com o controle da relação C/S e, sobretudo, do arranjo e empacotamento das nanocristalitas que o compõe.

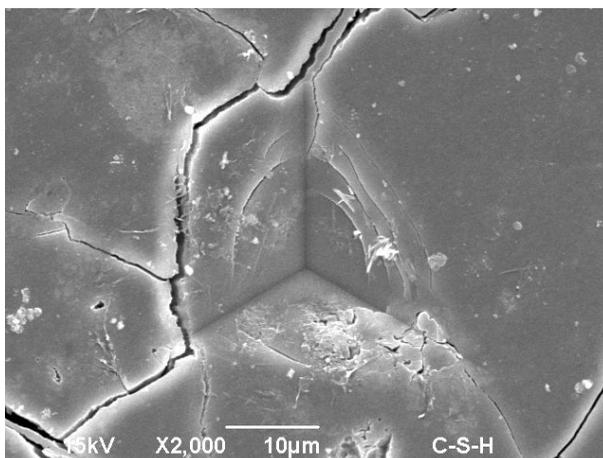


Figura 62: Micrografia do 0,7 C-S-H/Indentação I (27,8GPa em 2mN)

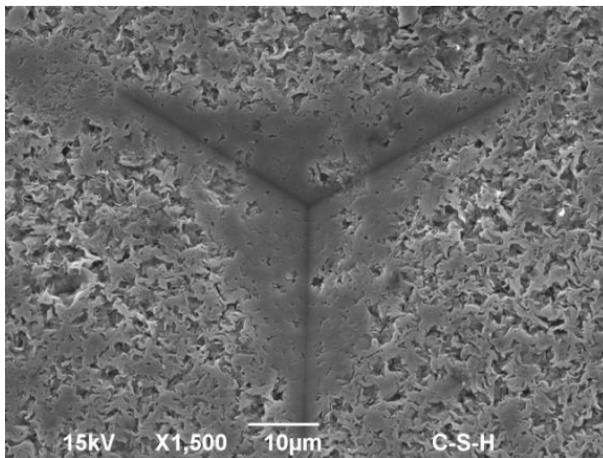


Figura 63: Micrografia do 2,1 C-S-H/Indentação II (14,2GPa em 2mN)

5.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Os planos do C-S-H foram visualizados em microscópio eletrônico de transmissão (100kV). As partículas de C-S-H foram colocadas em matrizes circulares, contendo aproximadamente cem regiões retangulares para visualização, das quais foram selecionadas aproximadamente 10 regiões para obtenção das imagens.

Nas figuras 64 e 65 podem ser visualizadas as inúmeras partículas do 2,1 C-S-H formadas de maneira aleatória e com diferentes espessuras, ocasionadas pela variação da quantidade de folhas empilhadas.

As ampliações foram realizadas até 300.000 vezes, havendo, mesmo assim, dificuldade para medir a distância entre os planos, sendo necessário o uso de um MET de alta resolução para uma maior ampliação, o que permite visualizar claramente uma partícula de C-S-H. Porém, ao centro da imagem da figura 66, onde formou-se um xis entre as partículas, é possível verificar um empilhamento de partículas espaçadas em aproximadamente 12,5nm, sendo que, uma ampliação neste feixe de partículas bem definido, permitiria medir a distância entre os planos do C-S-H, que fica em torno de 1,1 a 1,6nm.



Figura 64: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H

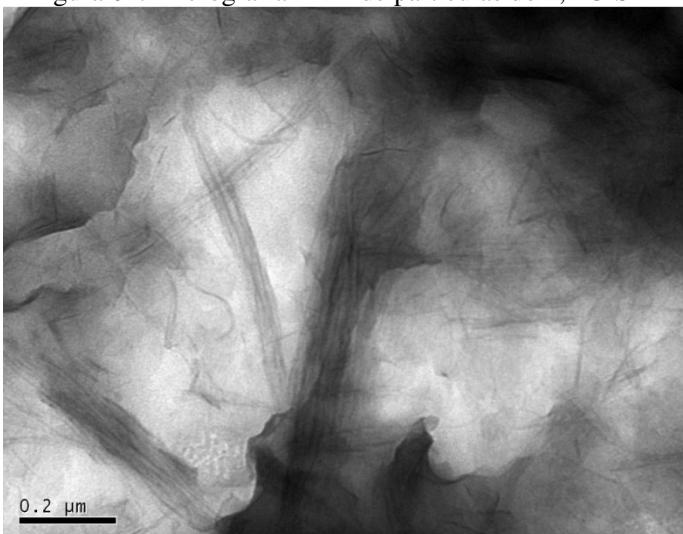


Figura 65: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H

Nota-se, através da figura 66, a formação da estrutura de C-S-H de maior densidade (parte mais escura – abaixo e a direita), denominado produto interno – Ip (*inner product*), e C-S-H de menor densidade, denominado produto externo – Op (*outer product*) (RICHARDSON, 2004).

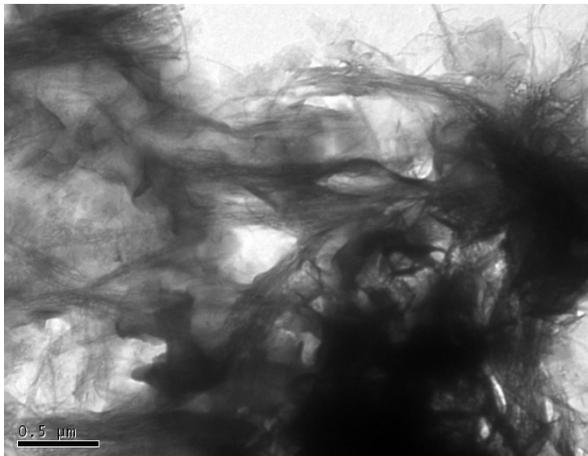


Figura 66: Micrografia MET de partículas do 2,1 C-S-H mostrando regiões de Ip e Op

5.1.5. Principais Conclusões

Através da caracterização físico-química da estrutura do C-S-H, pode-se verificar o efeito da baixa (0,7) e da alta (1,4 e 2,1) relação C/S na distância interplanar, atingindo 15,3Å para relação C/S de 0,7, e 12,2Å para as relações C/S de 1,4 e 2,1. O tempo de reação mostrou-se constante na formação do C-S-H a partir dos 21 dias, no entanto, até a idade de 35 dias, ocorre a presença de duas fases com distâncias interplanares de 12Å e 15Å (rel. C/S de 1,4 e 2,1).

Considerando os ensaios nanomecânicos e análises morfológicas, foi possível observar que a técnica da nanoindentação instrumentada aliada à observação das zonas indentadas por microscopia eletrônica de varredura são métodos úteis para avaliação do módulo de elasticidade e da dureza do C-S-H de síntese. De maneira mais específica, puderam ser obtidas as seguintes conclusões:

- Com essa técnica, as propriedades mecânicas do C-S-H foram avaliadas com sucesso, utilizando-se somente 18 pontos indentados, com vários ciclos de carga para cada indentação;
- A intensidade da carga de indentação (de 1 a 32mN e de 1 a 512mN) não se mostrou um fator de influência significativo, apesar de ocasionar, em alguns casos, acréscimo do módulo de elasticidade devido a contribuições de camadas inferiores e, em outros casos, decréscimo pelas fraturas ocorridas;
- Os resultados experimentais confirmam aqueles baseados nos métodos de campo de forças usados por Manzano et al, (2009), mostrando que o módulo de elasticidade do C-S-H aumenta quando a relação C/S diminui. Porém, foi constatado que micro e nano porosidade parecem influenciar no resultado;
- Um incremento nas características mecânicas do C-S-H, tais como módulo de elasticidade e dureza, pode vir, em parte, a partir de modificações de sua nanoestrutura, como, por exemplo, reduzindo a relação C/S (aumento do comprimento médio das cadeias de silicatos) e, sobretudo, controlando o empacotamento de suas partículas ou nanocristalitas.

5.2. O Efeito do Poli(cloreto de dialildimetilamônio) (PDC)

5.2.1. Análise Físico-Química

Os C-S-H foram produzidos, variando-se a relação C/S (de acordo com a tabela 7), a fim de se obter uma relação C/S real abaixo de 0,8 para facilitar a intercalação dos polímeros catiônicos (MATSUYAMA e YOUNG, 1999d, e). Produziu-se C-S-H puros e com adição de PDC. Os resultados mostram a formação de silicato de cálcio hidratado de forma similar à tobermorita 14 Å (para o plano basal d_{002}), como pode se observar nas figuras 67, 68 e 69.

A figura 67 mostra que não há modificação da distância interplanar com a adição de PDC para o C-S-H produzido com relação C/S de 0,6 (obtido 0,56 – em análise química), mostrando que não há evidência de intercalação do PDC no plano basal [002], contrariando os resultados obtidos por Matsuyama e Young (1999d, e).

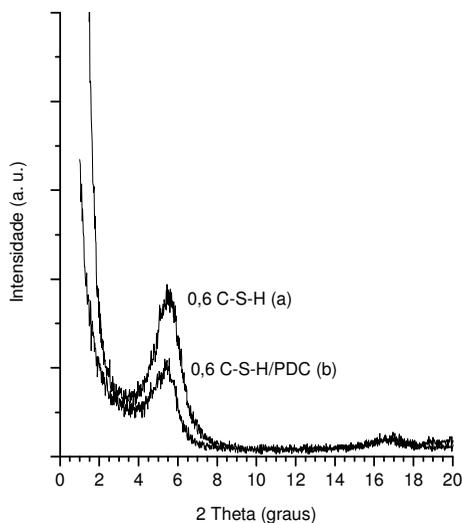


Figura 67: Difratometria de raios-X do 0,6 C-S-H(a) e 0,6 C-S-H/PDC(b)

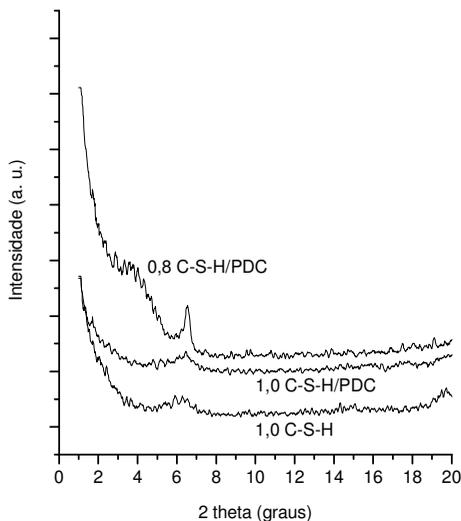


Figura 68: Difratometria de raios-X do 1,0 C-S-H e 0,8-1,0 C-S-H/PDC

Porém, ao observar, na figura 68, o difratograma de raios-X para o C-S-H/PDC com relação C/S de 0,8 (obtido 0,62), verifica-se a formação de tobermorita 14\AA , com pico característico aos $6,5^\circ(2\theta)$ e um outro pico aos $4,1^\circ(2\theta)$, caracterizando uma distância interplanar aumentada para $21,6\text{\AA}$, indicando assim a intercalação do polímero. Este resultado coincide com a distância interplanar observada por Matsuyama e Young (1999d, e), que verificaram para os C-S-H de síntese modificados com PDC uma distância interplanar de 21\AA . Para relação C/S de 1,0 não houve sinais de intercalação do PDC.

Análises do teor de carbono mostram um aumento de 1,20% – C-S-H sem polímeros (MATSUYAMA e YOUNG, 1999d mediram em média 1,10%) – para 2,65% (CHN) para o C-S-H/PDC, mostrando, desta maneira, uma fixação parcial do PDC. Considerando a quantidade dos materiais adicionados e o teor de carbono do PDC, a concentração máxima de carbono possível no C-S-H/PDC poderia ser de 18%. Matsuyama e Young (1999d, e) mediram um teor de carbono de 10% para o C-S-H/PDC, sugerindo uma intercalação do polímero. Já os resultados apresentados por Merlin et al. (2002), também com uma concentração obtida de 10% de carbono, os mesmos concluem que

ocorreu uma adsorção do polímero, uma vez que a DRX não mostrou alteração da distância interplanar.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem a formação parcial de um nanocompósito C-S-H/PDC. Uma nova série de misturas foi realizada. Os resultados mostraram um aumento para 1,7nm da distância interplanar com a adição de PDC (figura 69). Esse valor é similar ao obtido por Merlin et al. (2002), que o consideraram como insuficiente para caracterizar uma intercalação. Para esta última mistura do 0,8 C-S-H/PDC (17 Å) o teor de carbono foi medido em 5%.

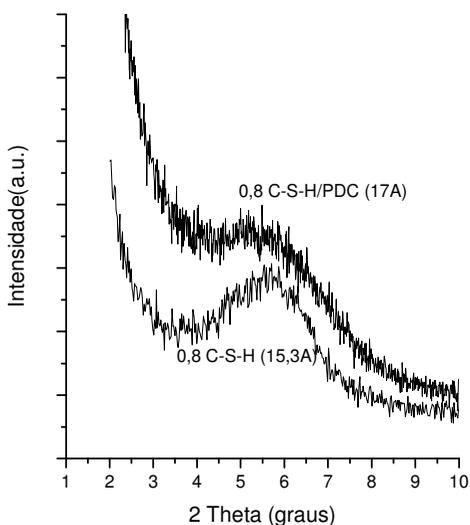


Figura 69 – Difractometria de raios-X do 0,8 C-S-H e 0,8 C-S-H/PDC

Considerando os resultados obtidos e os da literatura, constata-se que a formação e a estrutura de ligação do C-S-H é aleatória e irregular, o que, segundo Pellenq et al. (2008), dificultaria a intercalação do polímero de forma homogênea.

Nos espectros FT-IR (figura 70), o PDC é claramente identificado nas bandas 2970 cm^{-1} (CH_3) e $1474/1381\text{ cm}^{-1}$ (N^+Cl^-). Ligações do tipo OH são observadas no C-S-H e no C-S-H/PDC em 3433 cm^{-1} (tabela 14). Porém, as diferenças do C-S-H/PDC com relação ao C-S-H foram observadas nas ligações do tipo Si-O-Si, ou seja, tanto para o C-S-H e C-S-H/PDC constatou-se a presença da ligação nos silicatos do tipo Q^2

nas bandas identificadas a 972 cm^{-1} / 998 cm^{-1} e 895 cm^{-1} / 902 cm^{-1} para o C-S-H e C-S-H/PDC respectivamente. A diferença mais importante é observada na banda 802 cm^{-1} no C-S-H, referente à ligação tipo Q^1 , que é quase inexistente para o C-S-H/PDC.

De acordo com Matsuyama e Young (1999d, e), a relação Q^2/Q^1 , indica que o grau de polimerização dos silicatos através da repetição de unidades dreierketten, que é aumentada em presença de polímeros. Através de análises por ressonância magnética nuclear (^{29}Si NMR), Matsuyama e Young (1999d) verificaram a presença dos picos do C-S-H aos $-79,8\text{ ppm}$ e $-85,5\text{ ppm}$, correspondente as ligações Si-O tipo Q^2 e Q^1 , respectivamente. Já para o nanocompósito C-S-H/PDC, foi verificado a inexistência do pico referente a ligação Q^1 . Esse tipo de análise também foi realizada por Popova et al. (2000) que, apesar de ter utilizado o método de síntese pozolânica, não observou diferença significativa com a adição dos polímeros.

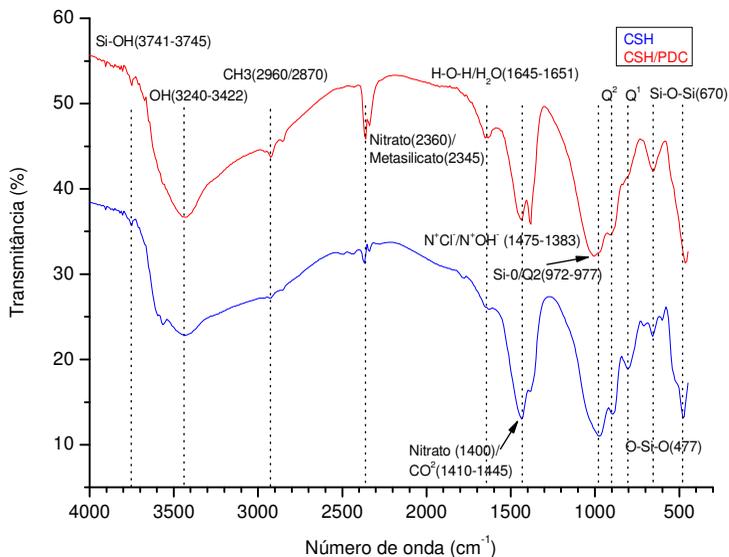


Figura 70: Espectros FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,8 C-S-H/PDC.

Tabela 14 – Espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H e C-S-H/PDC.

Identificação		Compósito	
Ligações	Banda	0,8C-S-H	0,8C-S-H/PDC
Si-OH	3745 ⁽¹⁾	-	-
OH	3390-3268 ⁽¹⁾	3433	3433
CH ₃	2925 ⁽¹⁾	-	2924
CH ₂	2876 ⁽¹⁾	-	2854
Nitrato	2359 ⁽²⁾	2369	2361
Nitrato / CO ²⁻	1400/1434 ^(1,2)	1435	1435
N ⁺ Cl ⁻	1475/1383 ⁽³⁾	-	1381
ν (Si-O) Q ²	969 ⁽⁴⁾	972	998
ν (Si-O) Q ²	903 ⁽⁴⁾	895	902
ν (Si-O) Q ¹	814 ⁽⁴⁾	802	-
δ (Si-O-Si)	672 ⁽⁴⁾	656	679
δ (O-Si-O)	477 ⁽⁴⁾	480	480
Si-O-Ca	850-1000 ⁽⁵⁾	-	-

¹ Raki e Monjumbar (2005), ² Este trabalho, ³ Matsuyama e Young (1999), ⁴ Mostafa et. al. (2008), ⁵ Meiszterics (2008).

5.2.2. Propriedades Nanomecânicas e Microscopia Eletrônica

Módulo de elasticidade (figura 71) e dureza (figura 72) médias do 0,8 C-S-H/PDC foram bastante diferentes dos medidos para o 0,8 C-S-H. O módulo de elasticidade apresenta um valor médio de $5,7\pm 0,4$ GPa (para carga de 2mN) no C-S-H/PDC e de $26,6\pm 1,8$ no C-S-H (tabela 15) e verifica-se um comportamento semelhante entre as duas matrizes. Para a dureza, o valor médio obtido foi de $0,16\pm 0,02$ GPa para C-S-H/PDC e de $1,1\pm 0,08$ GPa para o C-S-H. As figuras 73 e 74 mostram os resultados de módulo e dureza obtidos em cada uma das regiões para o C-S-H/PDC.

Tabela 15: Propriedades nanomecânicas (módulo de elasticidade – M e dureza – H) do C-S-H e C-S-H/PDC.

Variáveis		Matriz 1		Matriz 2	
Material	Carga	M(GPa)	H(GPa)	M(GPa)	H(GPa)
C-S-H	2mN	$26,6\pm 1,8$	$1,08\pm 0,08$	$27,0\pm 1,8$	$1,09\pm 0,10$
	512mN	-	-	$24,1\pm 1,8$	$0,90\pm 0,10$
	Média	$26,8\pm 3,2$	$1,09\pm 0,30$	$26,6\pm 2,9$	$1,10\pm 0,24$
C-S-H/ PDC	2mN	$5,70\pm 0,44$	$0,16\pm 0,02$	$3,88\pm 0,57$	$0,11\pm 0,04$
	512mN	-	-	$2,80\pm 0,52$	$0,09\pm 0,01$
	Média	$4,44\pm 1,68$	$0,11\pm 0,07$	$3,50\pm 0,68$	$0,10\pm 0,03$

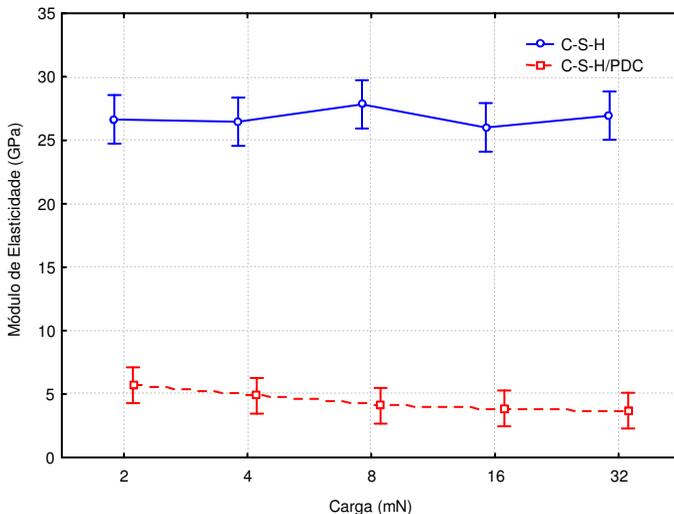


Figura 71: Módulo de elasticidade médio em função da carga do C-S-H e C-S-H/PDC

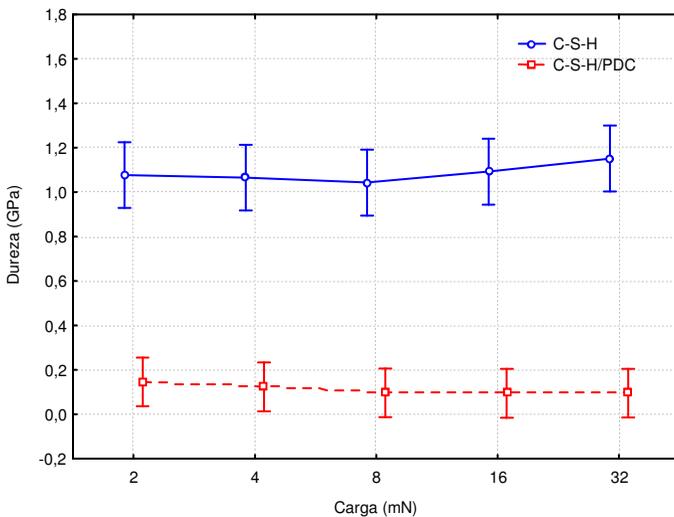


Figura 72: Dureza média em função da carga do C-S-H e C-S-H/PDC

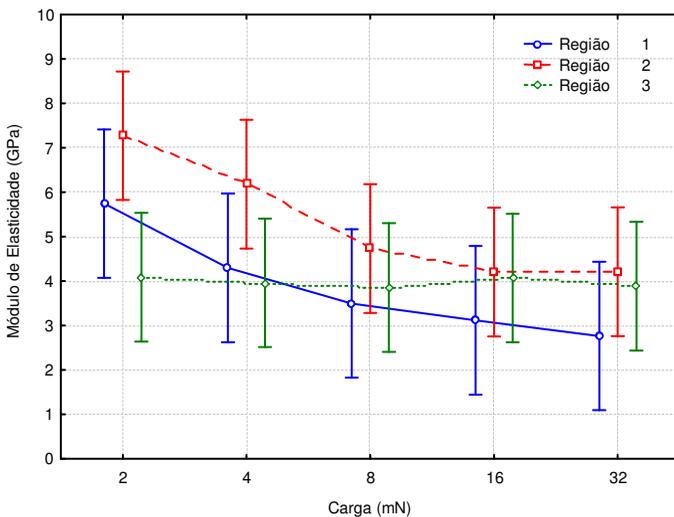


Figura 73: Módulo de elasticidade em função da carga e da região de medida do C-S-H/PDC

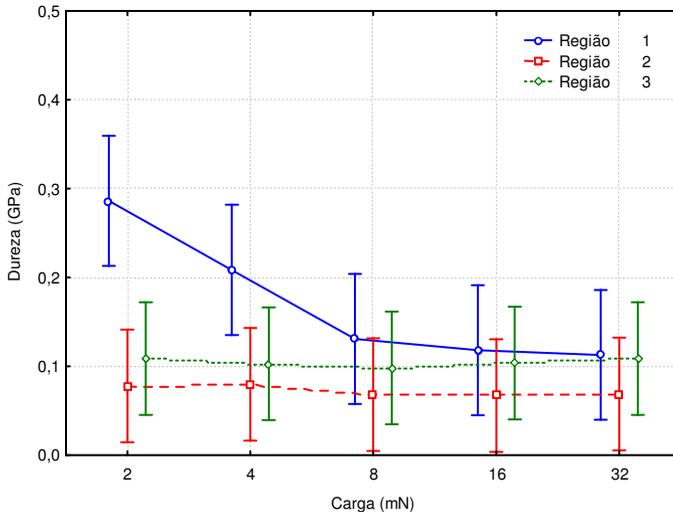


Figura 74: Dureza em função da carga e da região de medida do C-S-H/PDC

Na figura 75 observa-se os cinco pontos na matriz indentada da mistura C-S-H/PDC, utilizando a maior carga. O maior valor do módulo de elasticidade alcançado situa-se no ponto IV (4,5 GPa na carga de 2mN – as indentações são geralmente realizadas da esquerda para direita e de baixo para cima percorrendo o menor trajeto) e o menor valor está no ponto V (de 3,1 GPa a 2mN). A figura 76 mostra a marca da indentação no ponto I, que atingiu o valor de 3,6GPa. Os valores obtidos no ponto III (ao lado de um poro, conforme figura 77) foram de 4,1GPa (a 2mN) e de 2,3GPa (a 512mN). Após análise das curvas carga/deslocamento para estes pontos (figura 78), fica evidente a maior deformação no ponto III, bem como uma alteração da inclinação da curva de carregamento, principalmente nos dois últimos ciclos, indicado uma ruptura do material no ponto, como pode ser visualizado na figura 77. Nos demais pontos, as curvas de carregamento mostraram um comportamento uniforme.

A análise química por EDS, em uma área no ponto I (figura 76), revelou uma grande concentração de carbono, de 49%, conforme apresentado na tabela 16. Este elevado teor de carbono pode ter pequenas contribuições de uma carbonatação superficial ou da resina utilizada para preparação na amostra. No entanto, é possível concluir que a maior parte do carbono presente é devida ao polímero já que no

0,8 C-S-H (apresentado no item 5.1) o valor médio do teor de carbono em três regiões indentadas não passou de 6,5%. Porém, é necessário lembrar que o alto teor de carbono não significa que o PDC está intercalado, podendo ser somente adsorvido. Na microscopia referente à figura 79, há duas colorações, indicando a presença de duas fases do C-S-H, podendo estar associada à interação do C-S-H/PDC.

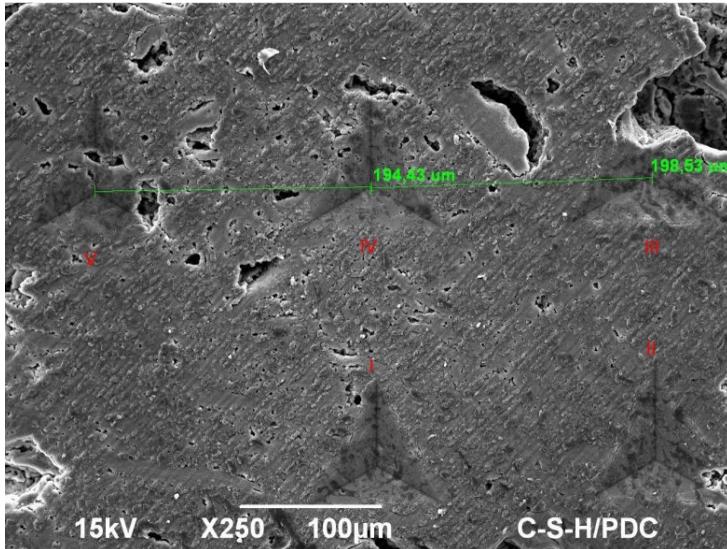
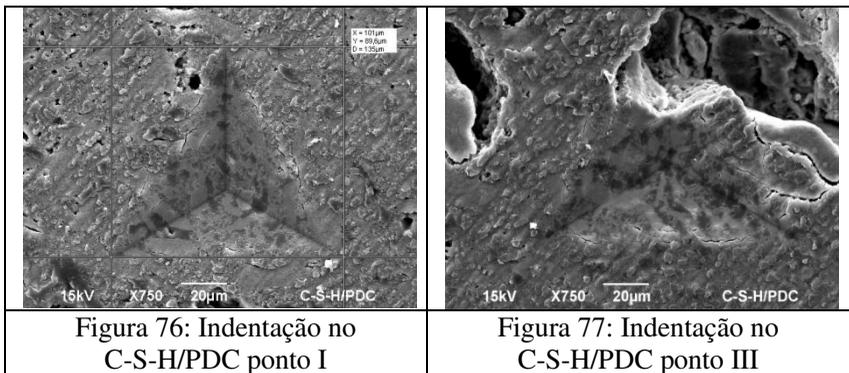


Figura 75: Indentação no C-S-H/PDC – matriz tipo 2



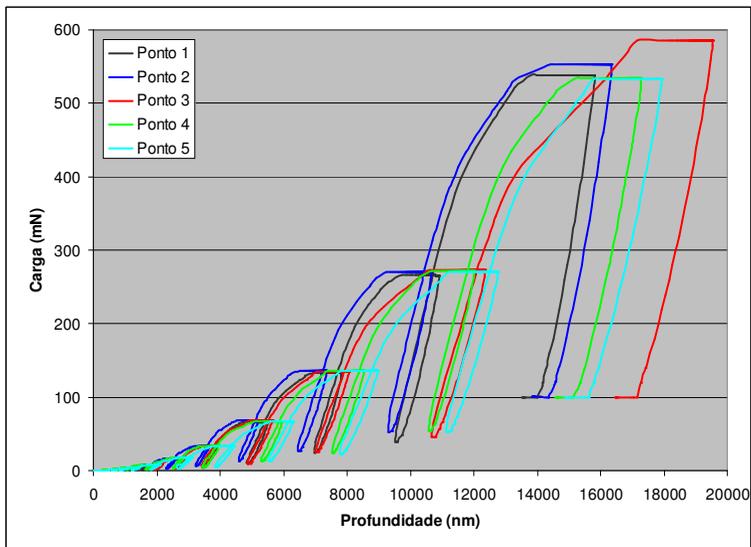


Figura 78: Curvas carga x deslocamento do C-S-H/PDC - matriz 2

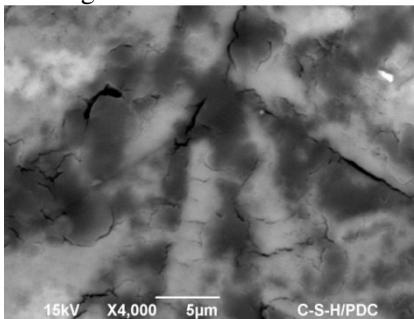


Figura 79: Análise química no centro do C-S-H/PDC - ponto I

Tabela 16 – Análise química do C-S-H e C-S-H/PDC.

Elemento	Peso (%) - erro			
	C-S-H/PDC	C-S-H/a	C-S-H/b	C-S-H/c
Ca	15,5±0,1	15,1±0,2	15,6±0,2	17,2±0,2
Si	11,7±0,1	28,7±0,1	25,5±0,1	26,4±0,1
O	21,8±0,2	42,8±0,3	44,8±0,3	41,9±0,3
Na	1,3±0,1	7,0±0,1	7,9±0,1	7,5±0,1
C	49,3±0,9	6,4±0,5	6,2±0,5	7,0±0,5
Cl	0,3±0,1	-	-	-
Al	0,1±0,0	-	-	-

Nas Figuras 80 e 81 verifica-se, respectivamente, os valores médios para o módulo de elasticidade e a dureza obtidos para o C-S-H e C-S-H/PDC, ao utilizar o carregamento até 512mN. Nota-se, considerando a matriz 1 e a 2, que a carga utilizada nas indentações não foi uma variável significativa, como pode-se comprovar com a obtenção de um coeficiente estatístico para o módulo de elasticidade (tabela 17 - considerando a matriz tipo 1) e para dureza (tabela 18 – considerando a matriz tipo 1), embora para a dureza o valor esteja muito próximo do índice de significância. O efeito não significativo da carga utilizada mostra a formação de um material com estrutura homogênea (TRTIC et al. 2009). Considerando o material, C-S-H e C-S-H/PDC, o coeficiente mostra a significância dos resultados entre estes, para o módulo de elasticidade e para dureza ($p=0,000$), sendo realizada análise estatística por ANOVA (coeficiente de confiabilidade de 95%), da matriz 1 (adotando carregamento até 32mN).

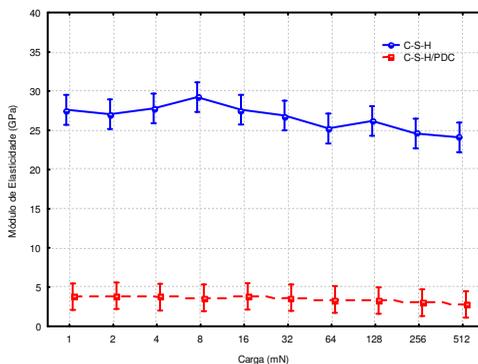


Figura 80: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PDC com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

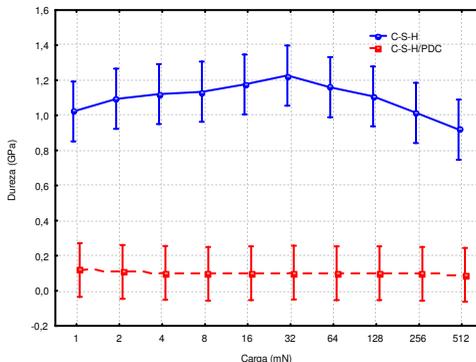


Figura 81: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PDC com 10 ciclos de carregamento-d Descarregamento

Tabela 17: Análise estatística por ANOVA para o módulo de elasticidade do C-S-H e C-S-H/PDC.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	9687	1	9687	1761	0,000	Signific.
Carga	15,09	4	3,77	0,686	0,603	Não-signif.
Erro	412	75	5,50	-	-	-

SQ= soma dos quadrados; GL=Grau de liberdade;

MQ=média dos quadrados; F=Parâmetro Fisher; p= Significância dos resultados.

Tabela 18: Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PDC.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	18,458	1	18,458	555,33	0,000	Signific.
Carga	0,0258	4	0,0064	0,1941	0,940	Não-signif.
Erro	2,4929	75	0,0332	-	-	-

Essa alteração significativa das propriedades mecânicas pode ter forte influência do fator de empacotamento das partículas de C-S-H em presença dos polímeros, observadas através de MET. As Figuras 82 e 83 mostram a estrutura do C-S-H, onde a disposição das partículas ocorre de forma mais regular se comparado a do C-S-H/PDC (Figuras 84 e 85). Pode-se visualizar na Figura 85, que abrange uma maior região, que a disposição das partículas de C-S-H/PDC é menos

empilhada e mais angulosa. Essa formação pode interferir nas propriedades mecânicas. De acordo com os resultados de módulo de elasticidade em pastas de cimento mostrados por Pellenq et al. (2008), utilizando o método clássico de minimização da energia, foi observado que o módulo de elasticidade perpendicular às partículas de C-S-H é muito menor que o módulo de elasticidade longitudinal. Essa diferença está associada à nanoporosidade entre as folhas de C-S-H. No nanocompósito C-S-H/PDC o polímero causa uma estruturação das partículas de forma mais angulosa, o que aumenta sua porosidade, reduzindo suas propriedades mecânicas, além do efeito da presença do polímero de menor módulo de elasticidade. Observa-se também a formação de alguns aglomerados de maior densidade, denominados I_p (*inner product*), e outros de menor densidade, mais claros, denominados O_p (*outer product*), nos dois materiais.

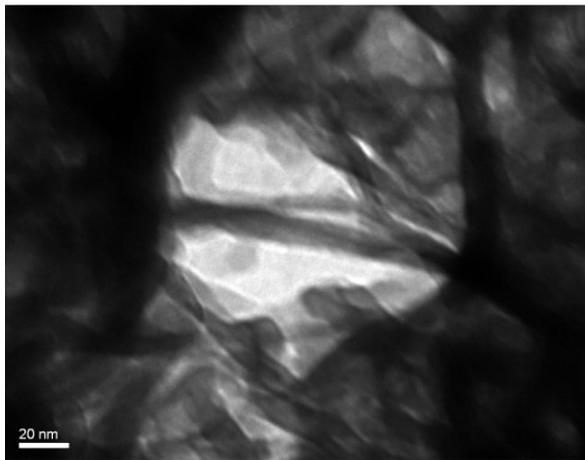


Figura 82: Micrografia MET mostrando partículas de 0,8 C-S-H

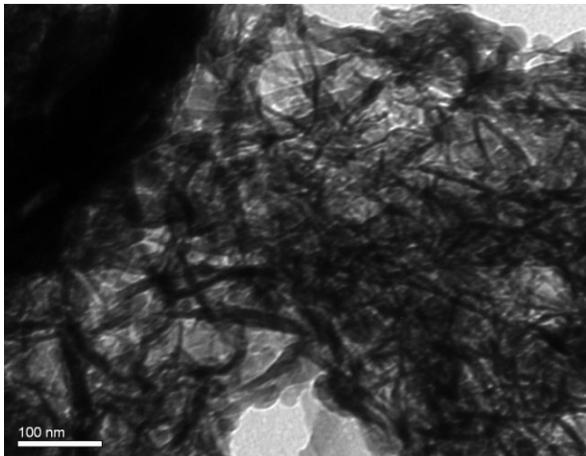


Figura 83: Micrografia MET mostrando Ip e Op no 0,8 C-S-H

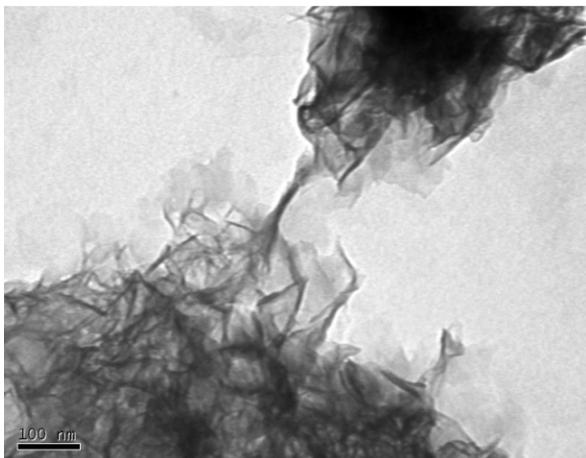


Figura 84: Micrografia MET mostrando partículas de C-S-H/PDC

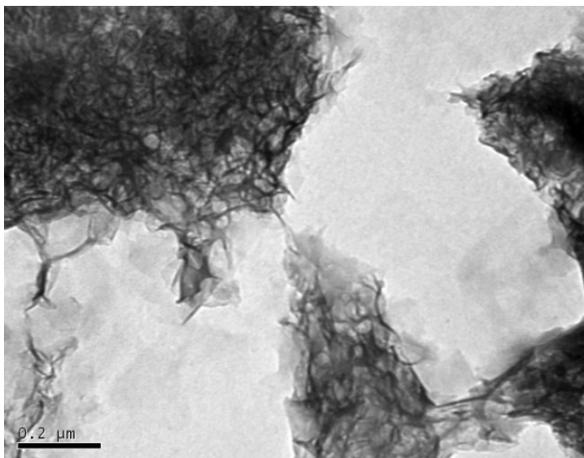


Figura 85: Micrografía MET mostrando empaquetamiento angular de partículas de C-S-H/PDC

5.2.3. Principais Conclusões

Os principais resultados com relação à alteração nanoestrutural do C-S-H de síntese modificado com o polímero de PDC são apresentados a seguir:

- Observou-se que o PDC ocasionou uma modificação parcial da distância interplanar do 0,8 C-S-H, aumentando-a de 1,40nm para 2,16nm. Embora, para a mesma mistura (0,8 C-S-H/PDC), também tenha sido observada a formação de uma fase com distância interplanar de 1,4nm, indicando uma intercalação parcial do PDC na nanoestrutura do C-S-H;
- Através de análises de FT-IR foi verificado a presença do PDC, bem como uma alteração no tipo de ligação do Si-O-Si entre as folhas de C-S-H com adição do PDC. Para o C-S-H foram verificadas ligações tipo Q^1 e Q^2 , já para o composto C-S-H/PDC, apenas ligações do tipo Q^2 , indicando que o PDC aumenta o grau de polimerização entre as cadeias dreierketten;
- Foi verificada uma alteração significativa nas propriedades nanomecânicas do C-S-H na presença do PDC, obtendo-se redução do módulo de elasticidade e da dureza. Essa redução, de aproximadamente 80%, ocorreu devido a uma estruturação das partículas do C-S-H de forma mais angulosa, formando predominantemente regiões denominadas Op, de menor densidade, influenciadas pela presença do polímero, formando um mesocompósito;
- O conjunto de resultados apresentados – DRX e FT-IR - parece confirmar a intercalação do PDC no espaço interfolha do C-S-H, formando assim um nanocompósito.

5.3. O Efeito do Poli(ácido acrílico) (PAA)

5.3.1. Propriedades Físico-Químicas

O C-S-H/PAA foi avaliado, variando-se a relação C/S (1,3, 1,8 e 2,1, de acordo com a tabela 7), a fim de se obter uma relação C/S real acima de 1,3 para facilitar a intercalação dos polímeros aniônicos, segundo recomendações de Matsuyama e Young (1999c, e).

Na figura 86, pode-se observar a formação de C-S-H com relação C/S de 1,8 e 2,1, ambos com e sem adição de PAA, onde verifica-se no C-S-H puro, para ambas as relações C/S a formação de silicato de cálcio hidratado na forma de tobermorita 14 Å, com seu principal pico d_{002} em volta de 12,5 Å. Como relatado por Walker (2008), para relações C/S acima de 1,7, nota-se também a formação de portlandita, com um de seus principais picos aos 4,88 Å (d_{001}).

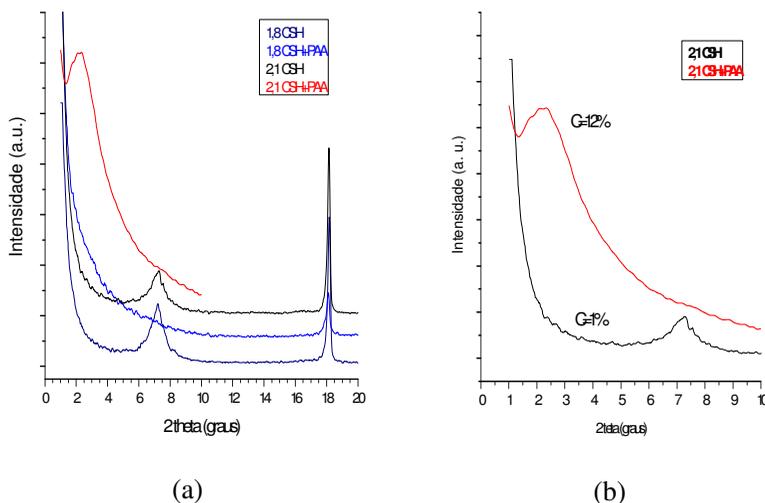


Figura 86: Difratoimetria de raios-X do C-S-H e do C-S-H/PAA

Como já foi relatado por Matsuyama e Young (1999c, e), os espectros de difração de raios-X para a mistura de 1,8 C-S-H/PAA (figura 86) sugerem uma perda de cristalinidade ou uma cristalização mais lenta do C-S-H em presença do PAA mostrado pela ausência do pico d_{002} da tobermorita em 12,5 Å. No entanto, ao se observar o difratograma da mistura 2,1C-S-H/PAA, verifica-se um deslocamento do pico para aproximadamente $2,5^\circ$ (2θ), indicando uma distância interplanar de 3,6nm, ou seja, com uma expansão de 2,3nm, ficando

próxima da expansão medida por Matsuyama e Young (1999c), de 1,5nm (distância interplanar de 2,9nm). Esta diferença pode ser explicada pela maior massa molar do PAA utilizado nesse trabalho (240.000g/mol enquanto MATSUYAMA e YOUNG, 1999c utilizaram PAA de 90.000g/mol), caracterizando um diâmetro superior das cadeias poliméricas, com maior potencial para expansão quando ligadas aos íons cálcio. Mojumdar e Raki (2006), usando um PAA de 5.000 g/mol, constataram que a distância interplanar do C-S-H passava de 1,22 nm para 1,3-1,4 nm. Resumidamente, a expansão foi de 10% para massa molar de 5.000g/mol, 107% para 90.000g/mol e 177% para 240.000g/mol, indicando uma relação direta entre a expansão e o aumento da massa molar.

Esse aumento da distância interplanar ocorre devido a ligações do polímero aniônico com os íons cálcio entre as cadeias de silicatos. Ou seja, para C-S-H com elevada relação C/S, há íons cálcio “em excesso” entre as cadeias de silicatos, parcialmente ligado aos íons sílicato e a água (MATSUYAMA e YOUNG, 1999c), por ligações caracterizadas como parcialmente covalentes (PELLENQ et al. 2008). Estes íons cálcio podem se combinar-se com até duas cadeias do PAA (aniônico) (PLANK et al. 2009), aumentando, assim, a distância interplanar.

Foi constatado também um grande aumento do teor de carbono: de 1,1% no C-S-H puro para 12,1% no C-S-H com PAA. Considerando a quantidade dos materiais adicionados e o teor de carbono do PAA, a concentração máxima de carbono possível no C-S-H/PAA poderia ser no máximo de 26%. Esta concentração de carbono obtida é semelhante aos 14% encontrados por Matsuyama e Young (1999c). Porém, esse resultado não confirma a intercalação do polímero, mas sim a sua presença na mistura.

Os espectros FT-IR mostram ligações do tipo Si-OH para o C-S-H e sua ausência no C-S-H/PAA (figura 87 e tabela 19). Mojumdar e Raki (2005, 2006) também constataram alteração da banda referente à ligação Si-OH (aos 3741-3745 cm^{-1}) para o C-S-H/PVA e C-S-H/PAA, indicando que um dos maiores efeitos do PVA no C-S-H, em relação aos espectros de FT-IR, é a diminuição da intensidade das bandas com o aumento da concentração de polímero, sugerindo um decréscimo progressivo dos grupos Si-OH. Este comportamento seria consequência da menor quantidade de água presente na região interfolhas. Também observa-se uma diminuição de intensidade das bandas da ligação Si-O-Si do tipo Q^2 (972 a 977 cm^{-1}) para o nanocompósito C-S-H/PAA em relação ao C-S-H. Na figura 87 observa-se uma modificação no pico de H-O-H (1645-1651 cm^{-1}) para o C-S-H/PAA, indicando um estiramento

diferenciado para molécula de água.

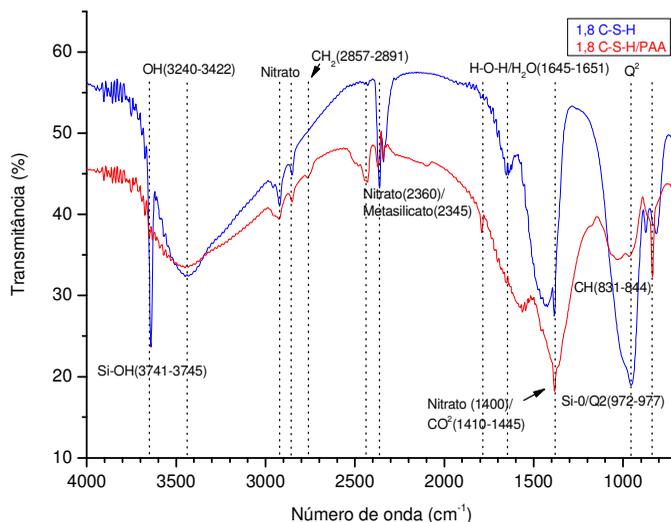


Figura 87: Espectros FT-IR do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PAA

Tabela 19: Espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H/PAA.

Identificação		Sínteses	
Ligações	Banda	1,8CSH	1,8CSH/PAA
Si-OH	3745 ⁽¹⁾	3650	-
OH	3390-3268 ⁽¹⁾	3435	3447
Metasilicato/ Nitrato	2345/2360 ⁽²⁾	2345	2444
CH ₃	2925 ⁽¹⁾	-	-
H-O-H	1645-1651 ⁽¹⁾	1645	1580
Nitrato / CO ²	1400/1434 ^(1,2)	1390	1383
v (Si-O) Q ²	969 ⁽³⁾	960	960/1020
v (Si-O) Q ¹	814 ⁽³⁾	-	-

¹ Raki e Monjumbar (2005), ² Pelisser (2009), ³ Mostafa et. al. (2008).

Como pode ser visto na tabela 7, a relação C/S teórica de 1,8 passou para 1,62 no caso do C-S-H puro, enquanto para o compósito com o PAA foi medido 1,95, indicando um maior índice de fixação do cálcio na região da wollastonita em presença do polímero. Esse tipo de

comportamento foi verificado nas pesquisas de Matsuyama e Young (1999c,e). Com relação à mistura 2,1 C-S-H/PAA o valor obtido foi de 1,91, ou seja, inferior a mistura 2,1 C-S-H. Porém, a redução da concentração de íons Ca no material foi inferior a redução do C-S-H, indicando também uma fixação do cálcio pelo polímero. Essa redução da relação C/S ocorre normalmente na formação do C-S-H, pois sua estrutura apresenta relação C/S máxima de 1,5 (meta-jenita) a 1,75, considerando a ausência de Ca(OH)_2 (ALLEN, THOMAS e JENNINGS, 2007; RICHARDSON, 2008).

Uma vez verificada a modificação da distância interplanar para o C-S-H/PAA em elevada relação C/S, foram realizadas novas misturas, com a relação C/S mínima indicada pela literatura para intercalação de polímeros aniônicos na nanoestrutura do C-S-H, de acordo com Matsuyama e Young (1999 c, e). Foi também variada a concentração do polímero em 0,4, 0,5 e 0,7 g/g de sal de cálcio (tabela 7).

Pode-se observar, na figura 88, o efeito do teor de adição do PAA para uma relação C/S de 1,30, constatando uma redução de intensidade do pico aos $7^\circ(2\theta)$ para todas as amostras com o PAA, indicando a formação de um material amorfo, sendo este comportamento observado com frequência para as misturas de C-S-H/polímeros (MATSUYAMA et al. 1999, PELLENQ et. al. 2008). Matsuyama e Young (1999, c) observaram, também, um retardamento no processo de hidratação de amostras produzidas com PAA.

Para o C-S-H com adição de PAA na concentração de 0,5 g/g Ca, observa-se um patamar no diagrama indicando uma possível intercalação, com um pequeno aumento da distância interplanar.

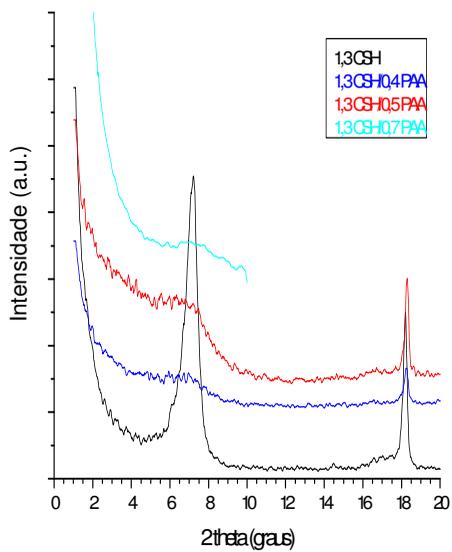


Figura 88: Difratoogramas de raios-X do C-S-H/PAA com diferentes concentrações do polímero

5.3.2. Propriedades Nanomecânicas e Morfológicas

Ao realizar a caracterização nanomecânica para a mistura de 2,1 C-S-H/PAA, observa-se que os resultados de módulo de elasticidade (figura 89) e dureza (figura 90) são bastante diferentes dos medidos para o C-S-H (tabela 20). O módulo de elasticidade apresenta um valor médio de $2,6\pm 0,2$ GPa (para carga de 2mN) no C-S-H/PAA e de $19,3\pm 1,2$ GPa no C-S-H. Para os valores da dureza, o valor médio obtido foi de $0,16\pm 0,01$ GPa para o C-S-H/PAA e de $0,19\pm 0,05$ GPa para o C-S-H sem polímero. As figuras 91 e 92 mostram os resultados de módulo e dureza obtidos em cada uma das regiões para o C-S-H/PAA. Na figura 93 observa-se a curva carga versus deslocamento para o C-S-H/PAA, em uma região correspondente a matriz 1.

Tabela 20: Propriedades nanomecânicas do C-S-H e C-S-H/PAA.

Variáveis		Matriz 1		Matriz 2 ¹	
Material	Carga	M(GPa)	H(GPa)	M(GPa)	H(GPa)
C-S-H	2mN	$19,3\pm 1,2$	$0,19\pm 0,05$	$15,8\pm 0,6$	$0,20\pm 0,08$
	512mN	-	-	$19,0\pm 1,6$	$0,45\pm 0,09$
	Média	$19,5\pm 4,5$	$0,27\pm 0,12$	$18,4\pm 4,3$	$0,37\pm 0,16$
C-S-H/ PAA	2mN	$2,62\pm 0,24$	$0,16\pm 0,01$	$2,61\pm 1,26$	$0,20\pm 0,06$
	512mN	-	-	-	-
	Média	$1,91\pm 0,73$	$0,10\pm 0,05$	$1,61\pm 0,99$	$0,10\pm 0,08$

¹Valores obtidos para média de duas indentações.

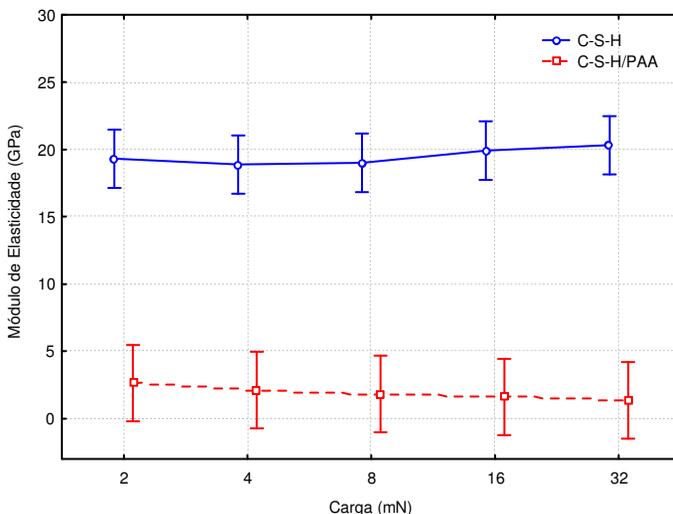


Figura 89: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PAA

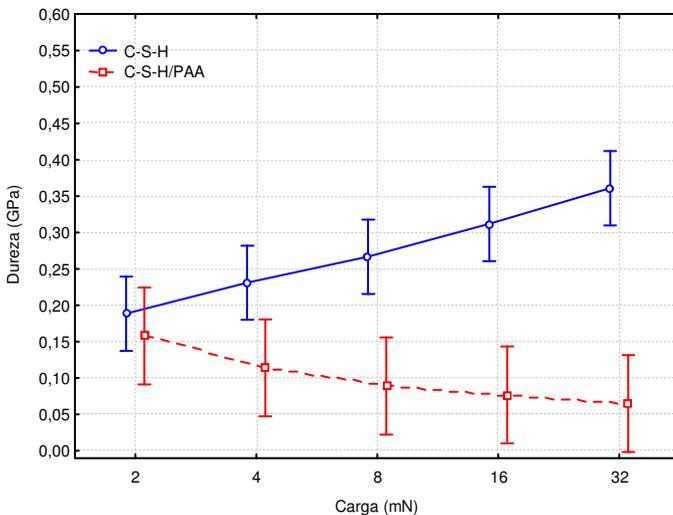


Figura 90: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PAA

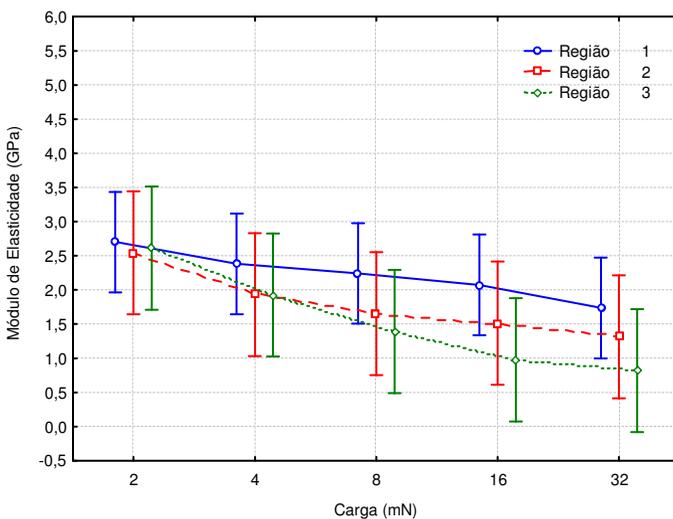


Figura 91: Módulo de elasticidade em função da carga e da região de medida do C-S-H/PAA

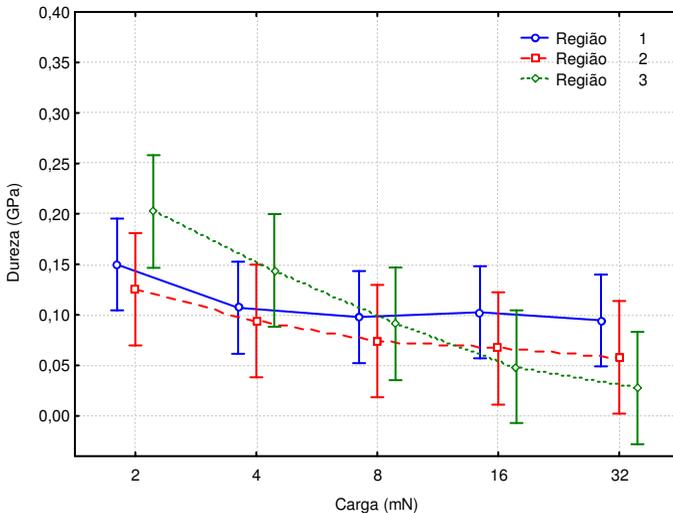


Figura 92: Dureza em função da carga e da região de medida do C-S-H/PAA

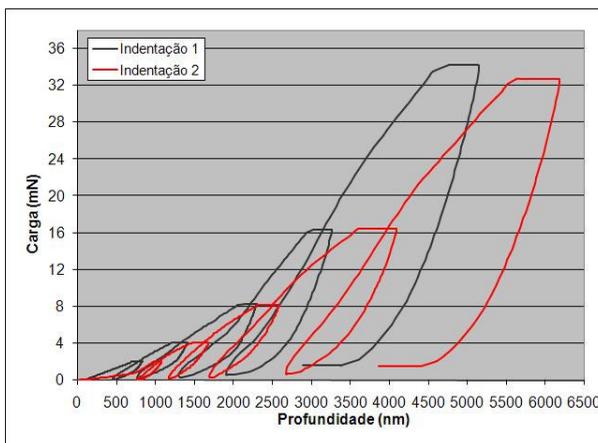


Figura 93: Curvas carga x deslocamento do C-S-H/PAA – matriz 1

Excepcionalmente para este polímero, não foi possível identificar as regiões indentadas. Porém, ao realizar esta busca pode-se analisar a micro-nanoestrutura do C-S-H/PAA em MEV-FEG, onde é observada uma alteração de sua morfologia (figura 94), ao comparar com o C-S-H

(figura 95), com a formação de compostos diferenciados - aciculares e curvados.

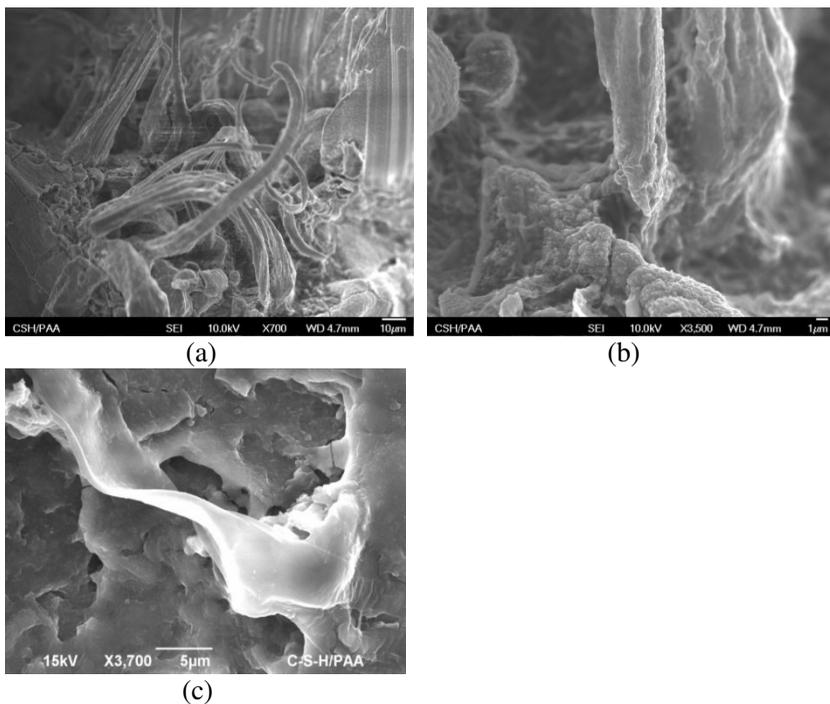


Figura 94: Microestrutura do 2,1 C-S-H/PAA

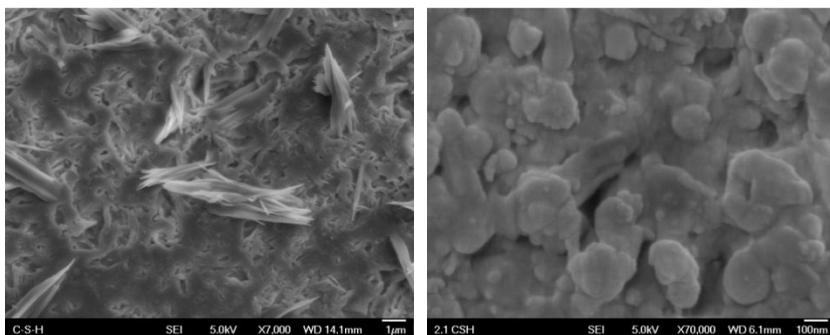


Figura 95: Morfologia da micro e nanoestrutura do 2,1 C-S-H

Na figura 96, onde foi realizada análise química nos pontos 1 e 2 indicados, mostram a coexistência de dois compostos com estruturas

diferentes: o primeiro ponto apresenta a morfologia convencional da estrutura do C-S-H; e o segundo, uma morfologia diferenciada – acicular e curvada -, indicando uma alteração em parte da estrutura. Nestes pontos foi realizada uma análise química por EDS e pode-se verificar, um elevado teor de carbono e a ausência de cálcio e sílica no ponto dois, indicando a presença predominante do PAA. Porém, no ponto 1 não foi verificada a presença de carbono - tabela 21.

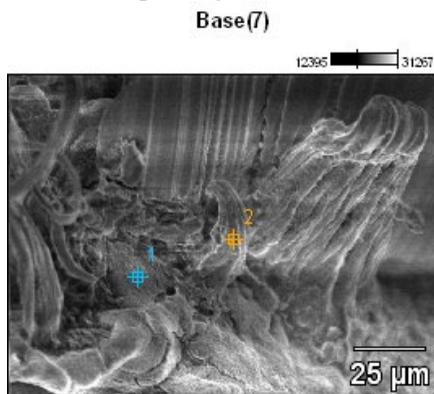


Figura 96: Microestrutura do C-S-H/PAA indicando análise química.

Tabela 21: Análise química da microestrutura C-S-H/PAA.

Material	Si	Ca	O	C	Na	Al
C-S-H/PAA(1)	2,2	18,5	43,4	-	32,7	3,2
C-S-H/PAA(2)	-	-	31,8	20,7	47,5	-

Ao analisar a nanoestrutura do C-S-H/PAA por MET (figuras 97, 98 e 99), observa-se uma estrutura mais angulosa (figura 97), similar ao descrito anteriormente para o C-S-H/PDC, bem como a formação de filmes poliméricos entre as partículas de C-S-H (figura 98), podendo-se considerar a hipótese de envolvimento do C-S-H pela camada polimérica (figura 99). Essa modificação visual da estrutura, somada aos valores de módulo de elasticidade com redução superior a 85% - em relação ao C-S-H – permite-nos concluir que a irregularidade morfológica nas partículas de C-S-H influencia suas propriedades nanomecânicas.

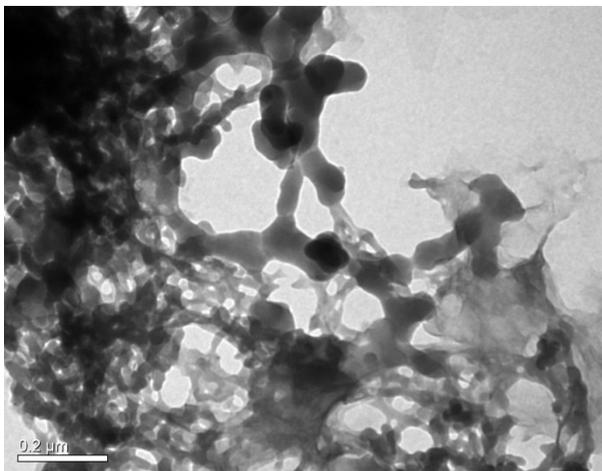


Figura 97: Micrografia MET mostrando a estruturação das partículas de C-S-H/PAA

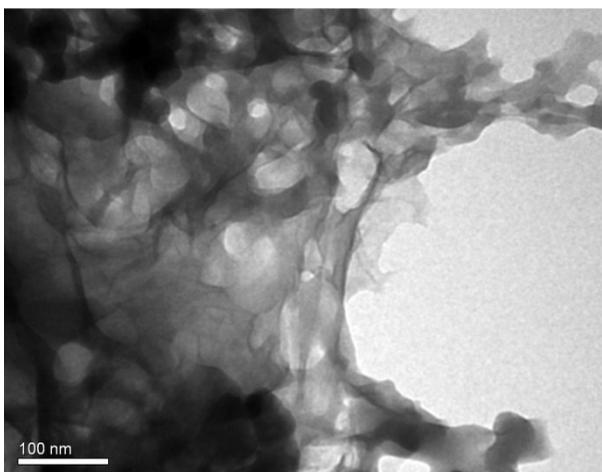


Figura 98: Micrografia MET mostrando o filme polimérico nas partículas de C-S-H/PAA

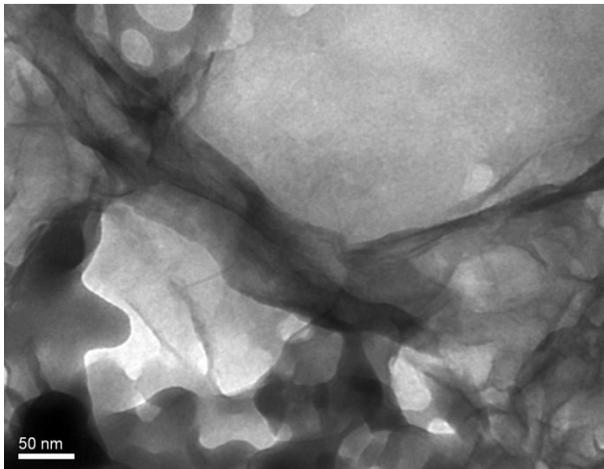


Figura 99: Micrografia MET mostrando o filme polimérico no C-S-H/PAA

5.3.3. Principais Conclusões

Os principais resultados sobre a alteração nanoestrutural do C-S-H de síntese modificado com o polímero de PAA são apresentados a seguir:

- Considerando a adição do PAA ao C-S-H, observou-se um aumento da distância interplanar de 1,4nm para 3,6nm. Estes valores são superiores aos já encontrados por Matsuyama e Young (1999c, e), porém foi utilizado PAA de maior massa molar (240.000 g/mol), gerando um maior diâmetro do polímero e, conseqüentemente, maior potencial de expansão;
- A espectrometria FT-IR mostrou uma modificação na nanoestrutura do C-S-H pelo PAA: ausência da ligação Si-OH para o nanocompósito C-S-H/PAA, assim como alterações nas intensidades das bandas referentes às ligações H-O-H e Q^2 ;
- Ao analisar o efeito da concentração do polímero – 2,1 C-S-H/PAA (em 0,4, 0,5 e 0,7 g/g Ca) -, foi observada uma alteração na cristalinidade do C-S-H em presença do polímero, em todas as concentrações, bem como, uma alteração da distância interplanar;
- Através das propriedades nanomecânicas, pode-se verificar que o polímero PAA ocasionou uma grande redução do módulo de elasticidade do C-S-H. Este resultado mostra forte influência do PAA na formação da estrutura das partículas do C-S-H, como mostrado nas imagens de MEV e MET, formando um mesocompósito;
- O conjunto de resultados apresentados – DRX, FT-IR - parece confirmar a intercalação do PAA no espaço interfolha do C-S-H, formando assim um nanocompósito.

5.4. O Efeito do Poli(ácido metacrílico) (PMA)

5.4.1. Propriedades Físico-Químicas

As misturas de C-S-H/PMA foram avaliadas variando-se a relação C/S (0,7, 1,8 e 2,1 - conforme tabela 7), adotando os mesmos critérios utilizados para o PAA.

Na figura 100, pode-se observar a formação de C-S-H com relação C/S de 2,1, com e sem adição de PMA. Verifica-se, no C-S-H, picos aos 15,3Å e 12,2Å, e na mistura C-S-H/PMA, um pequeno acréscimo na distância interplanar para os 16,4Å, apresentando, também, picos aos 11,4Å e 10Å. O pico a 10Å pode ser referente à formação de acetato de sódio (CH_3COONa) ou silicato de sódio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$). Complementarmente, foi testada uma mistura com baixa relação C/S, de 0,7, e os resultados foram idênticos para o 2,1 C-S-H/PMA, como pode ser observado na figura 101.

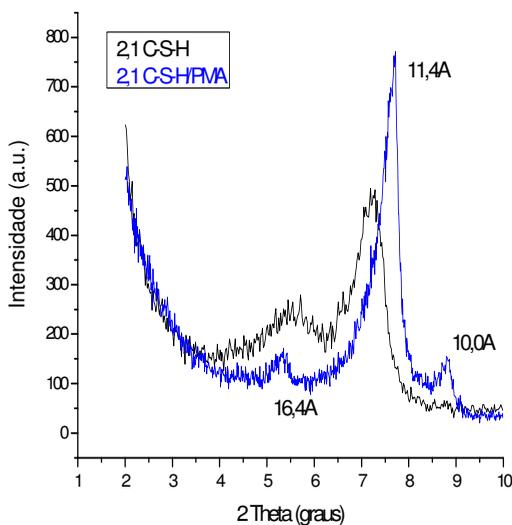


Figura 100: Difractometria de raios-X do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA

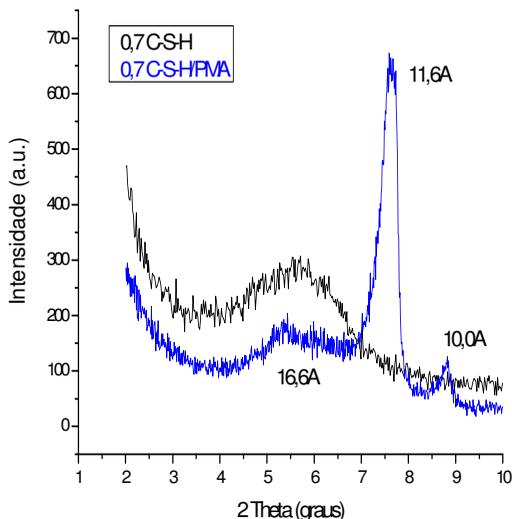


Figura 101: Difractometria de raios-X do 0,7 C-S-H e 0,7 C-S-H/PMA

Ao realizar a análise dos espectros de FT-IR, pode-se verificar na figura 102 a presença do polímero nas ligações representadas pelas bandas 2970, 1419, 1458, 1470 e 1250cm^{-1} . Observa-se ligações referentes a íons hidroxilas, nitrato, Q^2 e Q^1 para o C-S-H/PMA (figura 102 e tabela 22). Porém, observa-se duas bandas, aos 957 e 910cm^{-1} para o C-S-H/PMA, e praticamente apenas uma – referente ao Q^2 em 910 para o C-S-S -, indicando um aumento da relação Q^2/Q^1 e, conseqüentemente, maior comprimento das cadeias e polimerização na região de dreierketten com a presença do PMA. O mesmo comportamento foi observado por Beaudoin, Raki e Alizadeh (2008), no estudo de nanocompósitos C-S-H/polímeros (de polietileno glicol e hexa-deciltrimetilamônio), através de técnica de RMN.

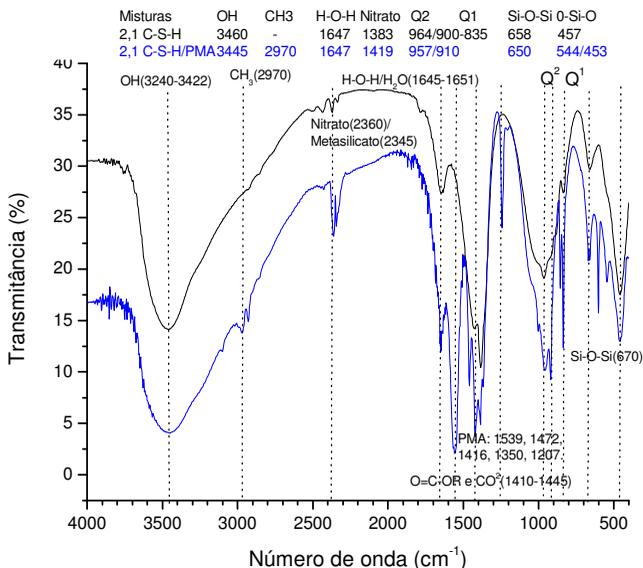


Figura 102: Espectros FT-IR do 2,1 C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA
Tabela 22 – Identificação das bandas dos espectros de FT-IR (cm^{-1}) para C-S-H/PMA

Identificação		Sínteses	
Ligações	Banda	2,1C-S-H	2,1CSH/PMA
OH	3268-3375 ⁽¹⁾	3508	3445
CH ₃	2925 ⁽¹⁾	-	2970
Nitrato	2359 ⁽²⁾	2359	2359
H-O-H	1651 ⁽¹⁾	1618	1647
Nitrato/CO ₂	1400/1434 ^(2,1)	1385/1420	1419/1458
C=O-OR	1434 ⁽¹⁾	-	1419
Q ²	969 ⁽³⁾	964	957
Q ²	903 ⁽³⁾	900	910
Q ¹	814 ⁽³⁾	835	835
δ (Si-O-Si)	672 ⁽³⁾	651	650
δ (O-Si-O)	477 ⁽³⁾	457	544/453
-	1647, 1539, 1472, 1416, 1350, 1207, 1101 ^(2,4)	-	1553, 1460, 1419, 1380, 1350, 1242 ⁽²⁾

¹ Mojumdar e Raki (2005), ² Esse trabalho (2009), ³ Mostafa et. al. (2008).

⁴ Bandas identificadas na caracterização do PMA.

5.4.2. Propriedades Nanomecânicas e Morfológicas

Quanto à caracterização nanomecânica para a mistura de 2,1 C-S-H/PMA, observa-se que os resultados de módulo de elasticidade e dureza (tabela 23, figuras 103 e 104) são bastante diferentes dos medidos para o C-S-H. O módulo de elasticidade apresenta um valor médio de $6,3\pm 0,8$ GPa (para carga de 2mN) no C-S-H/PMA e de $19,3\pm 1,2$ GPa no C-S-H, apresentando, assim, uma redução de 67%. As figuras 105 e 106 mostram os resultados de módulo e dureza obtidos em cada uma das regiões para o C-S-H/PMA. Para os valores da dureza o valor médio obtido foi de $0,10\pm 0,03$ GPa para C-S-H/PMA e de $0,27\pm 0,12$ GPa para o C-S-H. Na figura 107 observa-se a curva carga versus deslocamento para o C-S-H/PMA em uma região correspondente a matriz 1.

Tabela 23 – Propriedades Nanomecânicas do C-S-H e 2,1 C-S-H/PMA.

Variáveis		Matriz 1		Matriz 2	
Material	Carga	M(GPa)	H(GPa)	M(GPa)	H(GPa)
C-S-H	2mN	$19,3\pm 1,2$	$0,19\pm 0,05$	$15,8\pm 0,6$	$0,20\pm 0,08$
	512mN	-	-	$19,0\pm 1,6$	$0,45\pm 0,09$
	Média	$19,5\pm 4,5$	$0,27\pm 0,12$	$18,4\pm 4,3$	$0,37\pm 0,16$
C-S-H/ PMA	2mN	$6,34\pm 0,83$	$0,10\pm 0,03$	$4,43\pm 1,47$	$0,06\pm 0,02$
	512mN	-	-	$3,84\pm 0,78$	$0,05\pm 0,01$
	Média	6,25	0,10	4,17	0,05

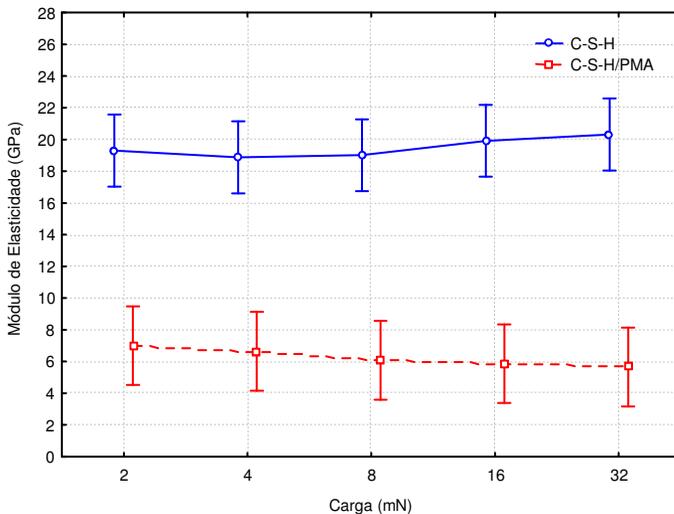


Figura 103: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PMA

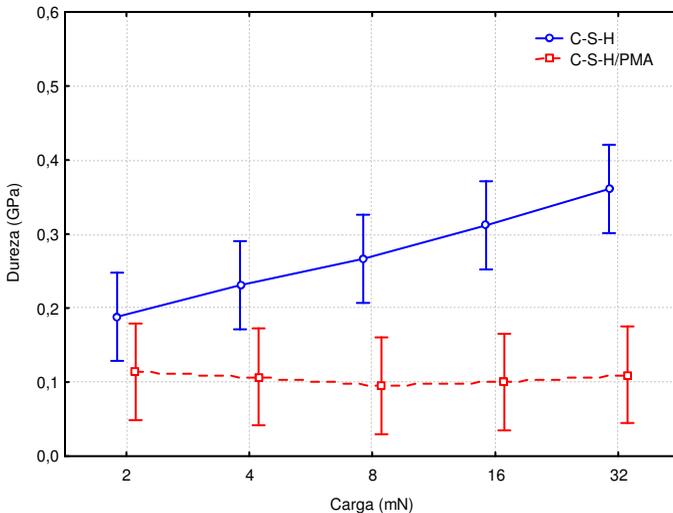


Figura 104: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PMA

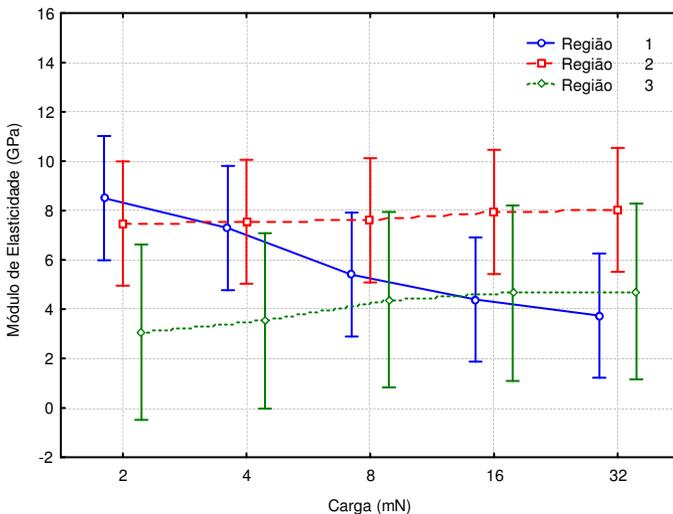


Figura 105: Módulo de elasticidade em função da carga aplicada do C-S-H/PMA

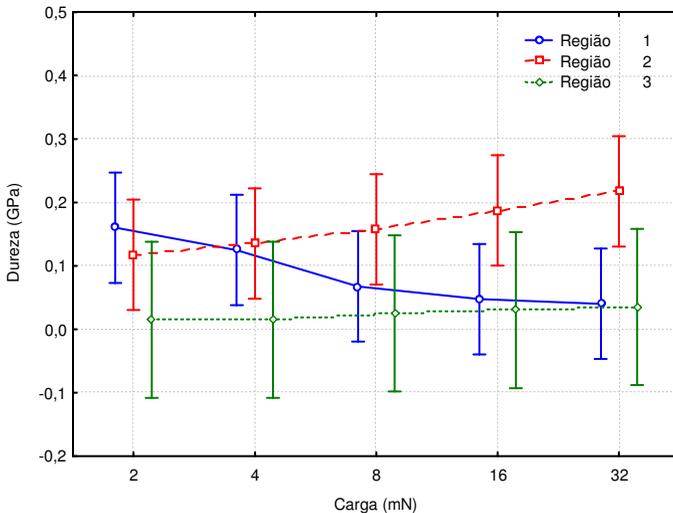


Figura 106: Dureza em função da carga aplicada do C-S-H/PMA

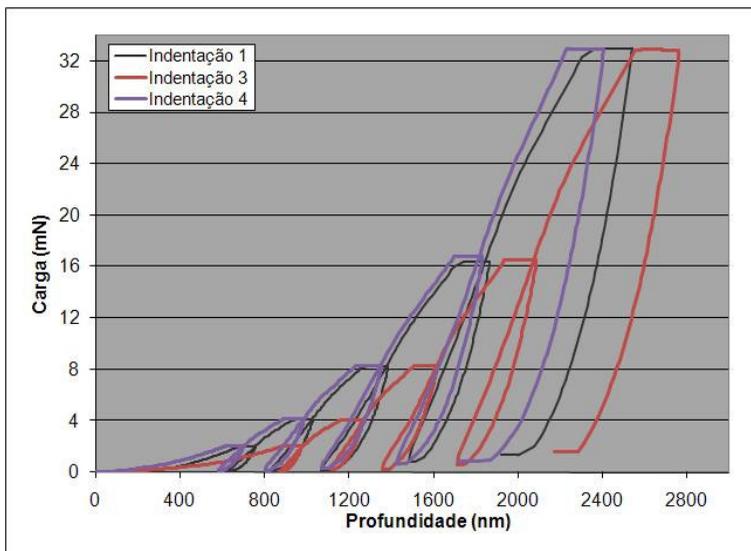


Figura 107: Curva tensão x deformação na indentação do C-S-H/PMA-matriz 1

Na figura 108, observa-se os pontos na matriz indentada da mistura C-S-H/PMA, utilizando a maior carga (matriz 2). Os valores

obtidos para as seis indentações foram próximos e ficaram em aproximadamente 4,4GPa, conforme apresentado na tabela 23. Na indentação V, que apresenta um defeito superficial próximo, foi medido um valor do módulo de 2,3GPa (figura 109). As indentações nos pontos III (figura 110) e VI apresentaram valores de 5,8 e 5,9GPa, respectivamente. As indentações nos pontos II e IV, onde também podem ser observados defeitos superficiais (figura 108), não puderam ser realizadas. As indentações I e VII atingiram valores de 4,3 e 3,9GPa, respectivamente. Todos esses valores foram extraídos com a carga referência de 2mN. Nas indentações I e V ocorreu acréscimo do módulo quando a carga foi aumentada a 512mN, sendo que o contrário aconteceu nas indentações III, VI e VII, que apresentaram redução. Este acréscimo do módulo de elasticidade ocorre devido a contribuições de camadas inferiores enquanto os decréscimos, resultam de fraturas ocorridas.

Análise química por EDS, em uma área referente ao ponto III (figuras 110 e 111), revelou uma elevada concentração de carbono, de 68%, conforme apresentado na tabela 24. Esse teor elevado de carbono pode ter pequenas contribuições de uma carbonatação superficial. No 2,1 C-S-H sem polímero, o valor médio do teor de carbono em três regiões indentadas não passou de 6,5%.

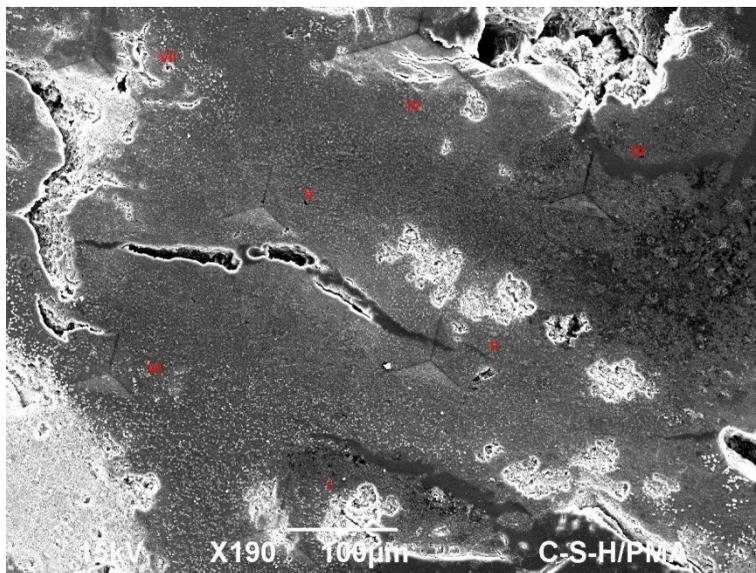


Figura 108: Indentações no C-S-H/PMA – matriz tipo 2

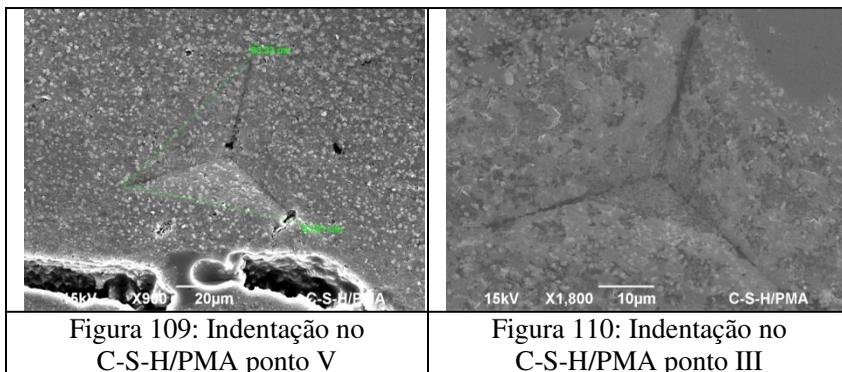


Figura 109: Indentação no C-S-H/PMA ponto V

Figura 110: Indentação no C-S-H/PMA ponto III

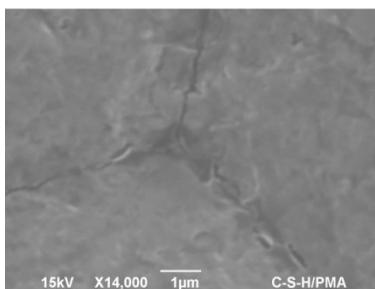


Figura 111: Ampliação do ponto III referente ao local da análise química

Tabela 24 – Análise química por EDS do C-S-H/PMA.

Elementos/ misturas	Peso (%) – erro	
	2,1 C-S-H/PMA	2,1 C-S-H
Ca	7,92 +/-0,08	26,35 +/-0,18
Si	5,23 +/-0,04	19,41 +/-0,09
O	16,10 +/-0,19	38,97 +/-0,25
Na	1,93 +/-0,04	7,73 +/-0,08
C	68,82 +/-0,30	7,54 +/-0,36

Nas figuras 112 e 113 podem ser observados os valores médios obtidos para o C-S-H e C-S-H/PMA. As tabelas 25 e 26 mostram os resultados da análise estatística (ANOVA), com diferença significativa do módulo de elasticidade e da dureza entre o C-S-H e C-S-H/PMA e um efeito não significativo das diferentes cargas utilizadas

(considerando metodologia adotada na matriz 1 – carga até 32mN) nos resultados de módulo de elasticidade e de dureza.

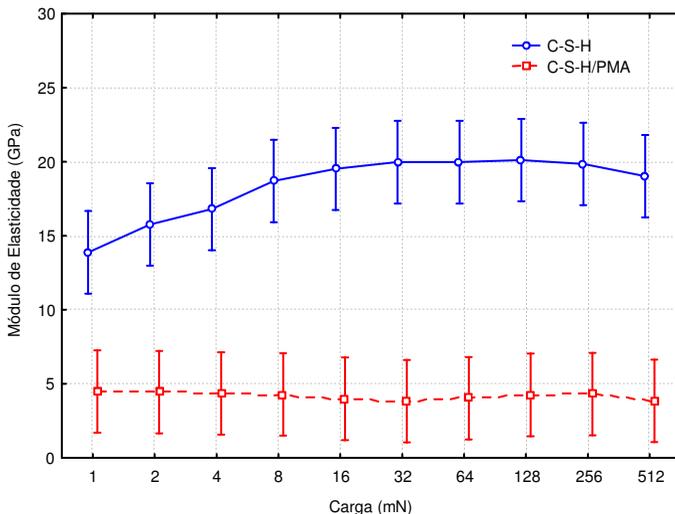


Figura 112: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PMA com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

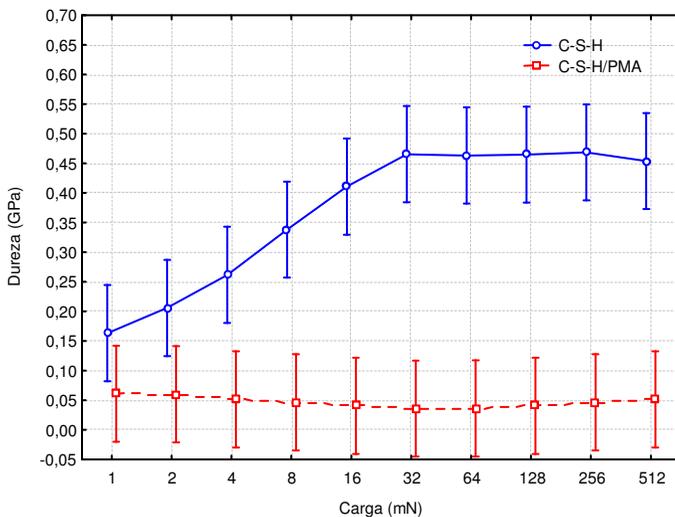


Figura 113: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PMA com 10 ciclos de carregamento-descarregamento
Tabela 25: Análise estatística por ANOVA para o módulo de

elasticidade do C-S-H e C-S-H/PMA.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	4778,56	1	4778,56	304,70	0,000	Signific.
Carga	4,66	4	1,17	0,074	0,9898	Não-signif.
Erro	1568,28	100	15,68	-	-	-

SQ= soma dos quadrados; GL=Grau de liberdade;
 MQ=média dos quadrados; F=Parâmetro Fisher; p= Significância dos resultados.

Tabela 26 – Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PMA.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	0,7558	1	0,7558	69,5601	0,000	Signific.
Carga	0,0946	4	0,0237	2,1777	0,07690	Não-signif.
Erro	1,0865	100	0,0109	-	-	-

A análise das micrografias próximas as regiões indentadas (figuras 114 e 115) mostra, além dos grandes vazios, uma estrutura formada por cristais alongados em formas de favo e, aparentemente, com maior porosidade do que o C-S-H (figura 116 e 117).

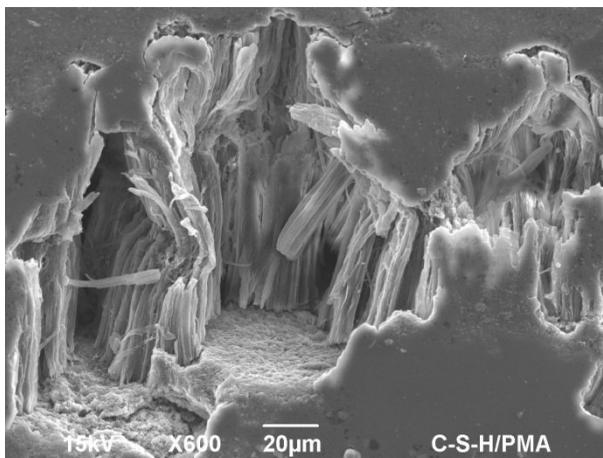


Figura 114: Micrografia MEV mostrando a microestrutura do C-S-H/PMA (x600)

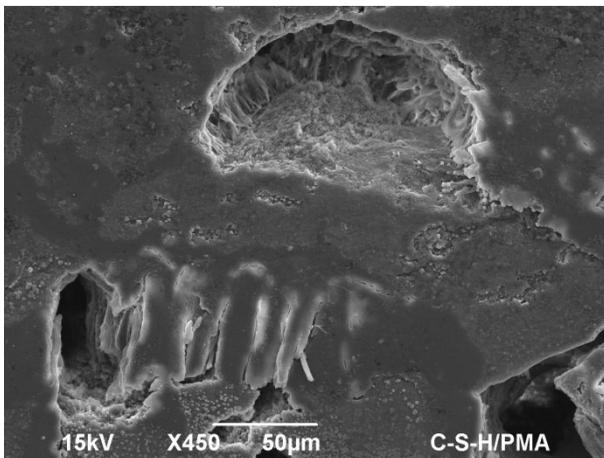


Figura 115: Micrografia MEV mostrando a microestrutura do C-S-H/PMA (x450)

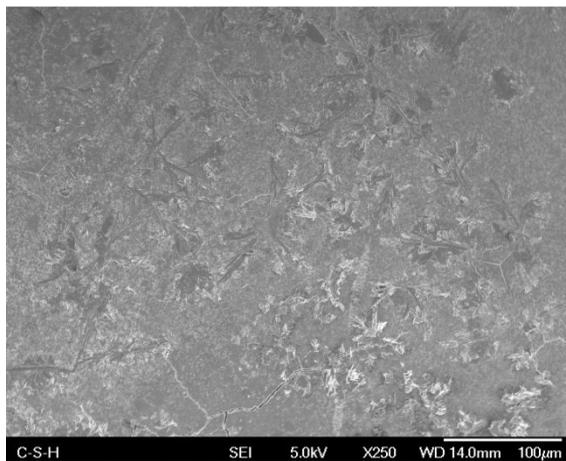


Figura 116: Micrografia FEG mostrando a microestrutura do 2,1 C-S-H (x250)

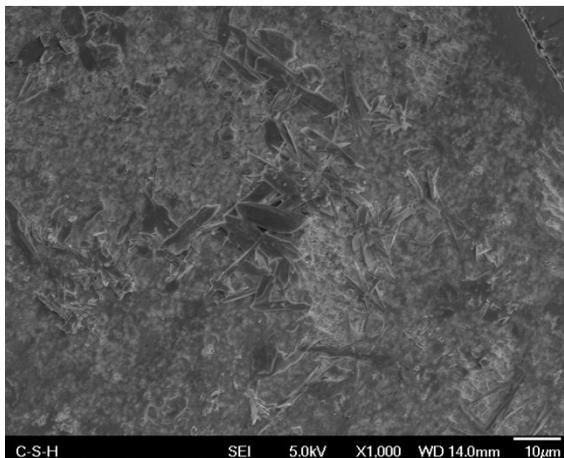


Figura 117: Micrografia FEG mostrando a microestrutura do 2,1 C-S-H (x1000)

Na figura 118, observam-se, também, alterações microestruturais, com formação de estruturas alongadas e planas; e na figura 119, em formato de um aglomerado de fios.

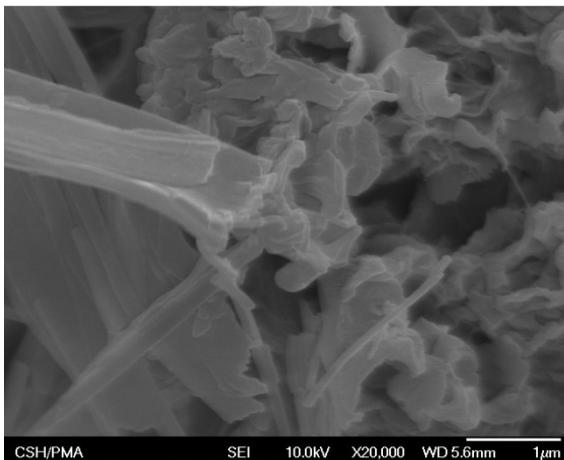


Figura 118: Micrografia MEV mostrando detalhes das estruturas alongadas do C-S-H/PMA

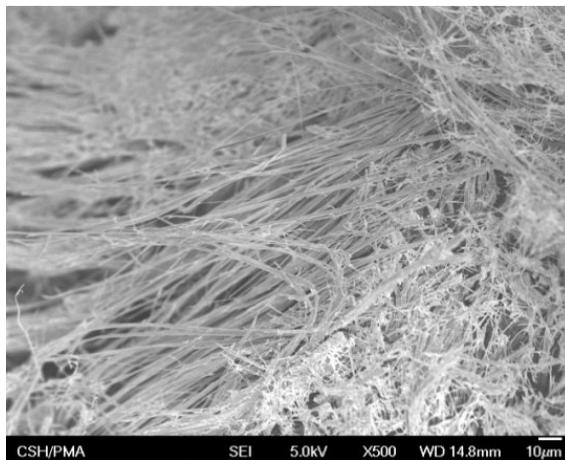
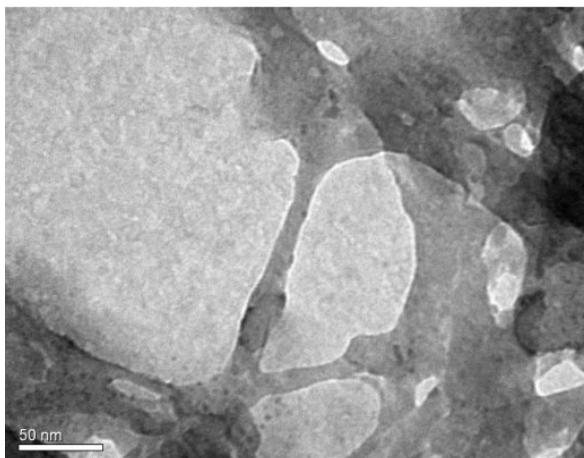
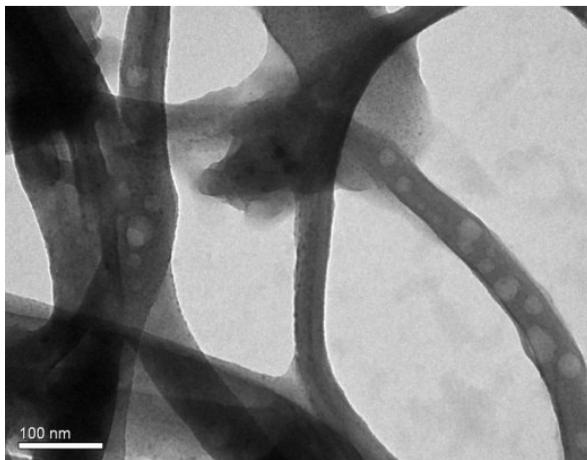


Figura 119: Micrografia MEV mostrando o aglomerado de fios do C-S-H/PMA

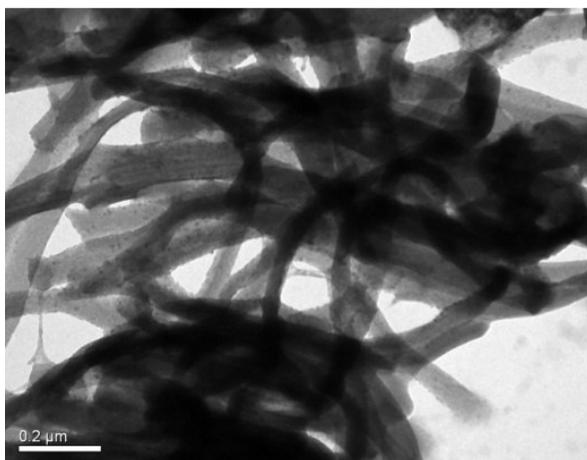
Ao analisar a estrutura do C-S-H/PMA em escala nanométrica (através de MET/figura 120), observa-se a estrutura fibrosa, indicando a modificação nanoestrutural do C-S-H, em meso-escala, pelo polímero.



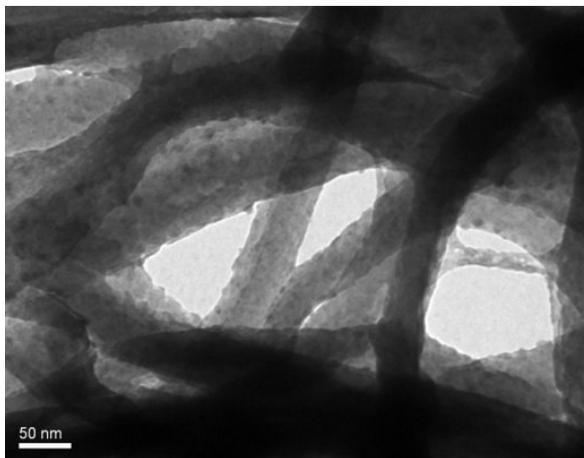
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 120: Micrografias MET mostrando a estrutura fibrosa encontrada no C-S-H/PMA

5.4.3. Principais Conclusões

Os principais resultados sobre a alteração nanoestrutural do C-S-H modificado com o polímero de PMA são apresentados a seguir:

- Considerando a adição do PMA ao C-S-H, observou-se um aumento da distância interplanar de uma das fases, de 1,53nm para 1,64nm. Esses valores são inferiores aos já encontrados por Matsuyama e Young (1999c, e), e equivalentes aos medidos por Merlin et al. (2002) para outros polímeros aniônicos. Desta forma, esse pequeno aumento na distância interplanar, não foi considerado como uma intercalação do polímero;
- Foi verificada uma alteração significativa nas propriedades nanomecânicas do C-S-H na presença de PMA, obtendo-se redução do módulo de elasticidade e da dureza. Esta redução, de aproximadamente 67%, ocorreu devido a uma estruturação das partículas do C-S-H de forma mais angulosa e com menor densidade com a presença do polímero indicando a formação de um mesocompósito. Foi observada a formação de uma estrutura diferenciada, em formas de bastões/fibras e, aparentemente, aumentando a porosidade do C-S-H nesta fase;
- Os resultados apresentados não confirmam a intercalação do PMA no C-S-H.

5.5. O Efeito do Poli(álcool vinílico) (PVA)

5.5.1. Propriedades Físico-Químicas

O PVA é um polímero não-iônico bastante utilizado na construção civil, sendo que, atualmente, suas propriedades vêm sendo estudadas em materiais à base de cimento para produção de argamassas adesivas (MANSUR et al., 2007) a fim de melhorar sua capacidade de aderência com substratos e placas cerâmicas.

Para a análise do efeito do PVA foram produzidos C-S-H de síntese com baixa (0,7 e 0,8) e alta (1,8 e 2,1 – utilizado apenas para o PVA de alta massa molar) relação C/S, utilizando PVA com baixa e alta massa molar.

O espectro de DRX (figura 121) mostra um aumento da distância interplanar do 0,8 C-S-H/PVAL de 15Å para 17Å. Mojumdar e Raki (2005), ao estudarem o PVA em C-S-H sintetizado, observaram um aumento da distância interplanar de 12,6Å para 12,7Å a 14Å para o 0,7 C-S-H/PVA, em relação ao C-S-H, e concluindo que a expansão foi pequena se levado em consideração o diâmetro médio das moléculas de PVA, de 4,5Å.

Para o 2,1 C-S-H/PVAH não foi observada diferença significativa da distância interplanar em relação ao C-S-H (figura 122a). Para a mistura 0,8 C-S-H/PVAH não ocorreu a formação de C-S-H cristalino (plano basal 002) (figura 122b). O mesmo fenômeno ocorreu para outras misturas do PVAH (com relações C/S de 0,7 e 1,8), mostrando que o polímero pode alterar o processo de formação da estrutura do C-S-H, através de uma maior irregularidade entre os planos, ou ainda, retardando o processo de hidratação (MATSUYAMA e YOUNG, 1999c, e). Matsuyama e Young (1999c, e) também não observaram para o PVAH (ver tabela 4) um aumento significativo entre a distância interplanar do C-S-H (0,98Å) e do C-S-H/PVAH (1,08Å) para a relação C/S de 1,3; já para baixa relação C/S de 0,8, os valores permaneceram os mesmos para o C-S-H e C-S-H/PVA, em 1,19Å. Raki e Mojumdar (2005) também verificaram um aumento pouco expressivo da distância interplanar de 0,13 nm para o 0,7 C-S-H/PVA.

Assim, o PVAL proporcionou o maior aumento na distância interplanar. Segundo Matsuyama e Young (1999 c, d, e), os polímeros de mais elevada massa molar propiciam maiores expansões na formação do C-S-H, porém este comportamento não foi constatado. Embora para a mistura 2,1 C-S-H/PVAH haja um pequeno pico indicando uma distância entre os planos aumentada para 27Å, comprovando a teoria de Matsuyama e Young (1999c), talvez em alguns casos os polímeros de

maiores massa tenham maior dificuldade física de se estruturarem nas partículas de C-S-H.

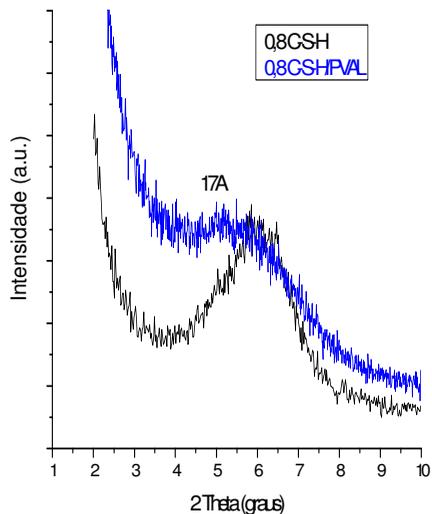
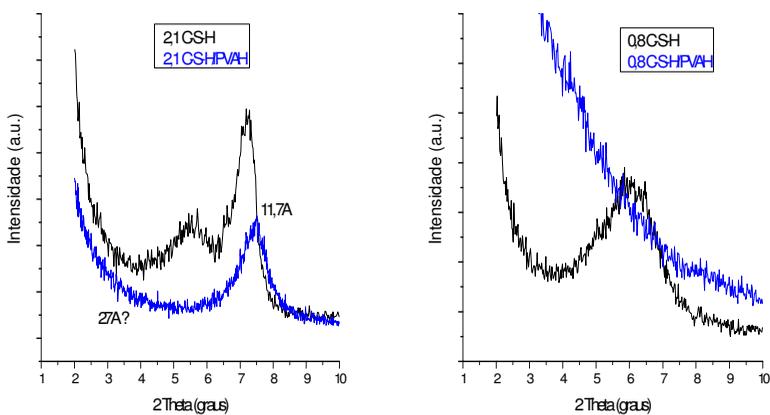


Figura 121: Difratometria de raios-X do 0,8 C-S-H/PVAL e 0,8 C-S-H



(a)

(b)

Figura 122: Difratometria de raios-X do 2,1 (a) e 0,8 (b) C-S-H/PVAH

A espectrometria FT-IR mostra que há uma alteração na formação das bandas em volta de 800cm^{-1} , equivalente a ligação do tipo Q^1 , para o 0,7 C-S-H/PVAL, como pode-se observar nas figuras 123 e 124. Mojumdar e Raki (2005) obtiveram suas principais conclusões sobre a interação do PVA com C-S-H a partir de medidas de análises térmicas e espectrometria FT-IR. Nesta última, foi observado qualitativamente como uma das principais características o decréscimo da intensidade das bandas com o aumento da concentração do polímero, sugerindo o decréscimo da quantidade de grupos Si-OH. Esse comportamento pode ser verificado na figura 123, próximo às bandas de 3400cm^{-1} (OH) e 1600cm^{-1} (H-O-H). A presença do PVA pode ser observada em 2900cm^{-1} (CH_3) e 1400cm^{-1} (C=O-OR). Esta banda também pode ter sido oriunda do nitrato de cálcio. Mojumdar e Raki (2005) concluíram, a partir da presença das bandas do PVA no compósito C-S-H/PVA, somado aos resultados de DRX e MEV, que as moléculas de PVA intercalam na nanoestrutura do C-S-H. Na figura 125, podem ser observados os resultados de FT-IR do 0,7 e 0,8 C-S-H/PVAH, onde não foi observado o mesmo comportamento em relação as ligações Q^2/Q^1 do 0,7 C-S-H/PVAL. Para a mistura 2,1 C-S-H/PVAH também não foi observada diferença no FT-IR.

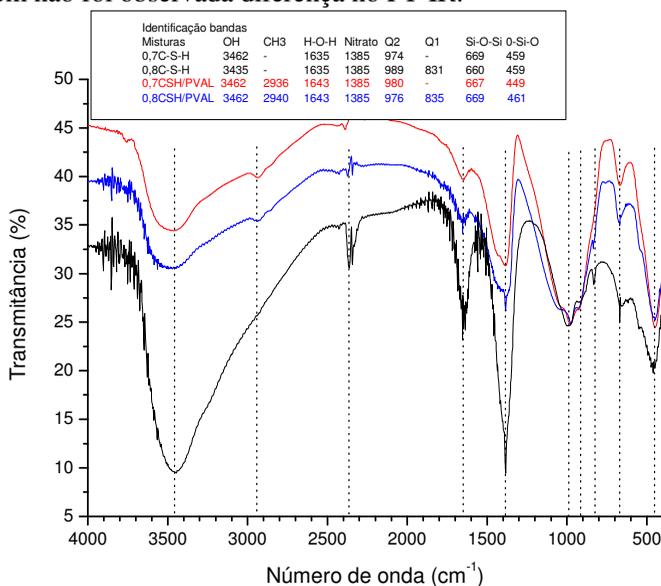


Figura 123: Espectro FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,7-0,8 C-S-H/PVAL

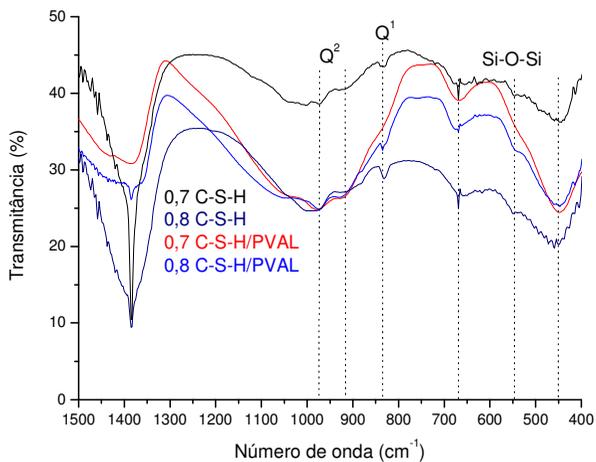


Figura 124: Ampliação da figura 135 acrescentando o espectro do 0,7 C-S-H

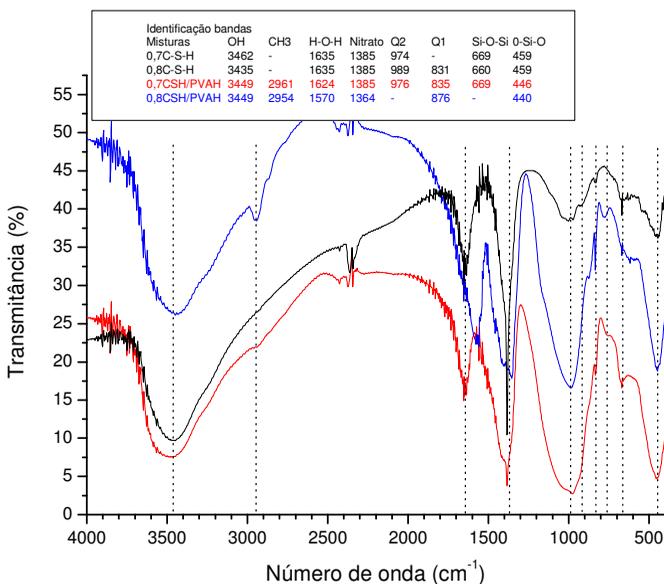


Figura 125: Espectro FT-IR do 0,8 C-S-H e 0,7-0,8 C-S-H/PVAH

5.5.2. Propriedades Nanomecânicas e Morfológicas

A caracterização nanomecânica da mistura de 2,1 C-S-H/PVAH mostra que os resultados de módulo de elasticidade e dureza são bastante diferentes dos medidos para o C-S-H, como podem ser observados os valores médios na tabela 27 e figuras 126 e 127. Nas figuras 128 e 129 estão as médias para cada uma das matrizes indentadas.

Tabela 27: Propriedades nanomecânicas do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Variáveis		Matriz 1		Matriz 2	
Material	Carga	M(GPa)	H(GPa)	M(GPa)	H(GPa)
C-S-H	2mN	19,3±1,2	0,19±0,05	15,8±0,6	0,20±0,08
	512mN	-	-	19,0±1,6	0,45±0,09
	Média	19,5±4,5	0,27±0,12	18,4±4,3	0,37±0,16
2,1 C-S-H/ PVAH	2mN	6,06±0,68	0,14±0,02	1,57±0,20	0,03±0,01
	512mN	-	-	3,81±0,49	0,08±0,03
	Média	5,00±2,66	0,12±0,07	2,23±1,00	0,04±0,02

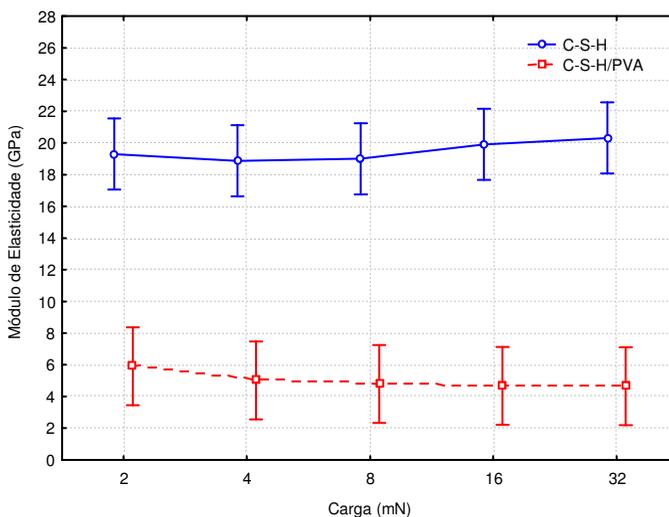


Figura 126: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PVAH

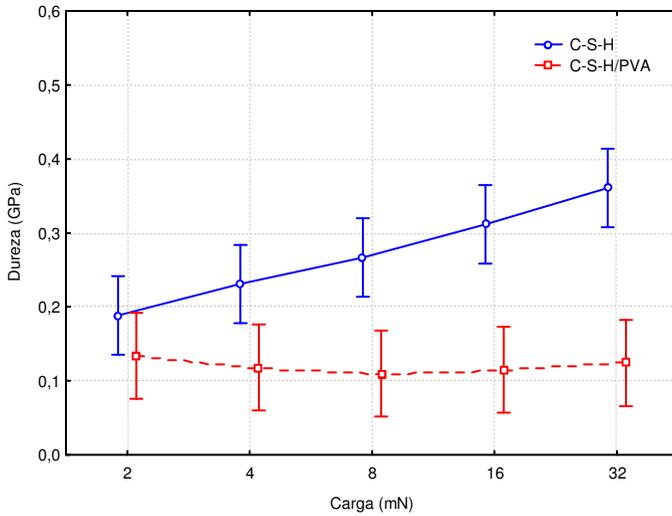


Figura 127: Dureza média em função da carga aplicada do C-S-H e C-S-H/PVAH

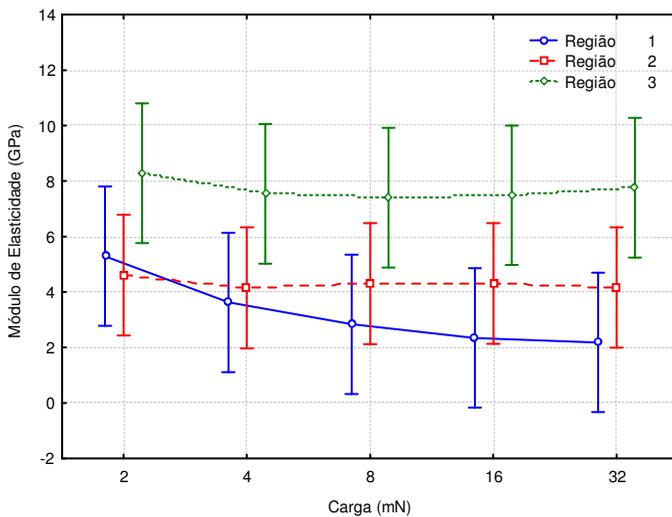


Figura 128: Módulo de elasticidade em função da carga aplicada do C-S-H/PVAH

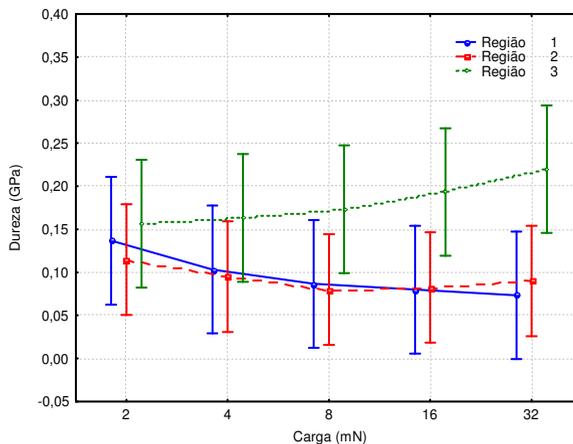


Figura 129: Dureza em função da carga aplicada do C-S-H/PVAH.

Na figura 130 observam-se os três pontos na matriz indentada da mistura C-S-H/PVAH utilizando maior carga (matriz 2). Os valores obtidos foram próximos, com valor médio de 1,57GPa, conforme apresentado na tabela 27. As curvas referentes às indentações constam na figura 131.

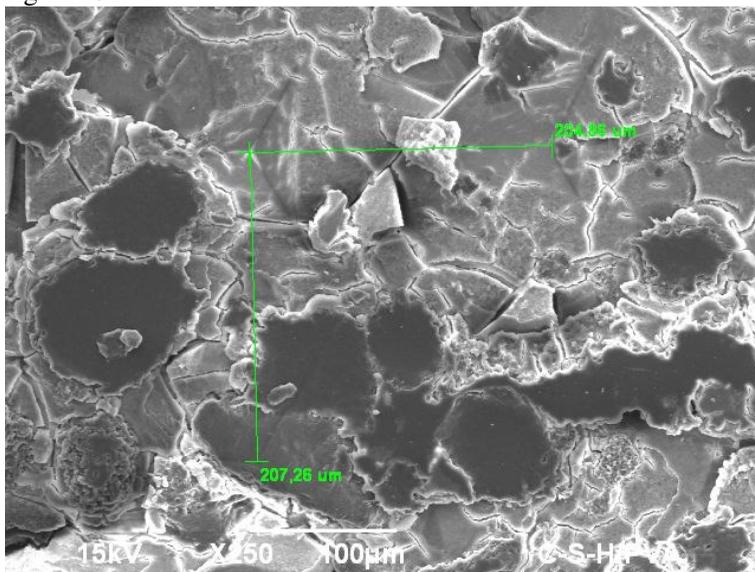


Figura 130: Micrografia MEV mostrando os pontos indentados com 10 carregamentos no C-S-H/PVAH

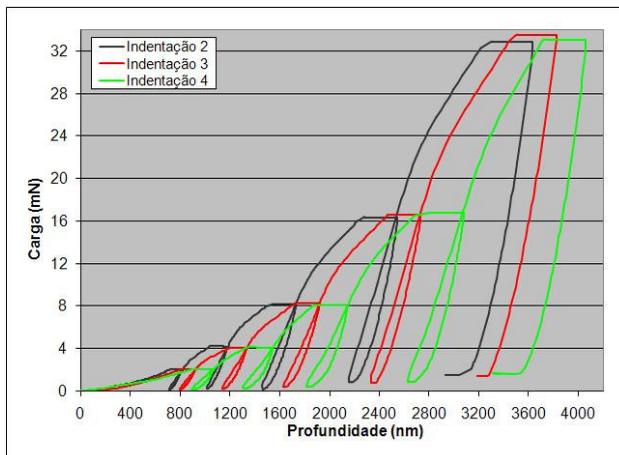


Figura 131: Curva tensão x deformação na indentação do C-S-H/PVAH-matriz 1.

Foi realizada análise química por EDS em uma área no ponto II (figura 132) e observou-se uma concentração de carbono estimada em 10%, conforme apresentado na tabela 28.

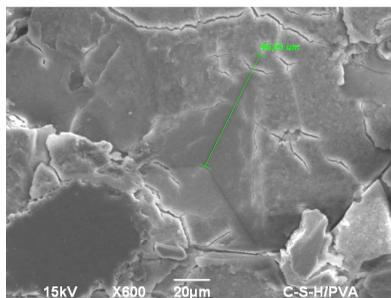


Figura 132: Micrografia da indentação com análise química (ponto I) do C-S-H/PVAH.

Tabela 28: Análise química do C-S-H/PVAH.

Elemento	Peso (%) – erro
Ca	28,7±0,2
Si	22,2±0,1
O	37,4±0,3
Na	3,0±0,1
C	8,8±0,4

Nas figuras 133 e 134 encontram-se os valores médios obtidos para o C-S-H e C-S-H/PVAH de módulo de elasticidade e dureza aplicando 10 ciclos de carregamento-descarregamento (matriz 2). As tabelas 29 e 30 mostram os resultados da análise estatística (ANOVA), com diferença significativa do módulo de elasticidade e da dureza entre o C-S-H e C-S-H/PVAH e um efeito não significativo das diferentes cargas utilizadas (considerando os valores de 2, 4, 8, 16 e 32mN).

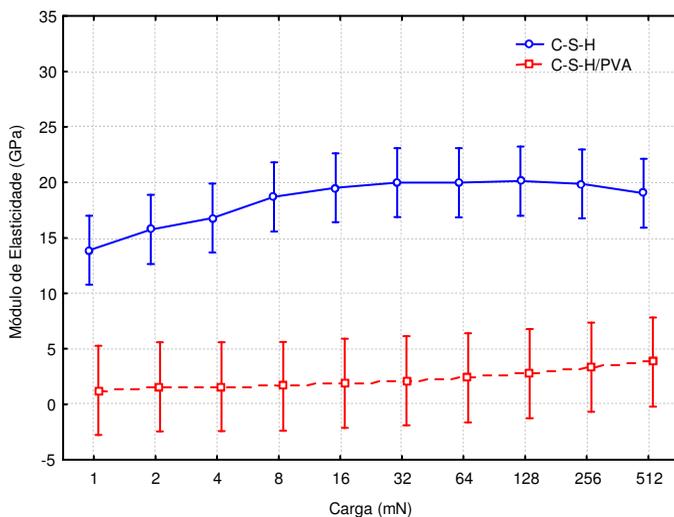


Figura 133: Módulo de elasticidade médio em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PVAH com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

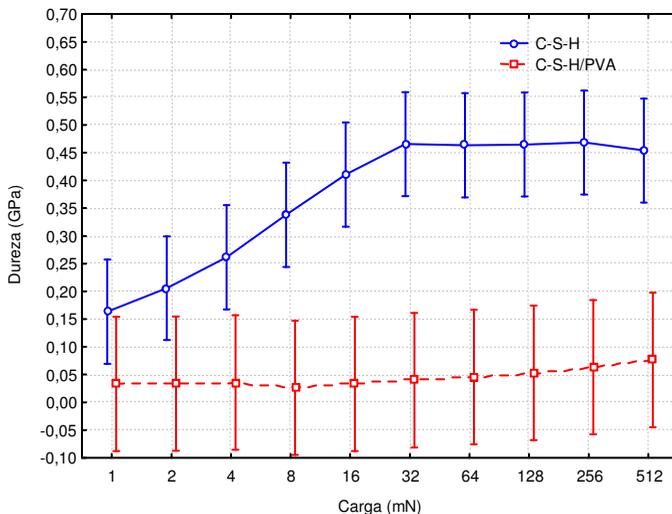


Figura 134: Dureza média em função da carga aplicada para o C-S-H e C-S-H/PVAH com 10 ciclos de carregamento-descarregamento

Tabela 29: Análise estatística por ANOVA para o módulo de elasticidade do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	6829	1	6829	477,8	0,000	Signific.
Carga	3,74	4	0,93	0,065	0,992	Não-signif.
Erro	1214,8	85	14,29	-	-	-

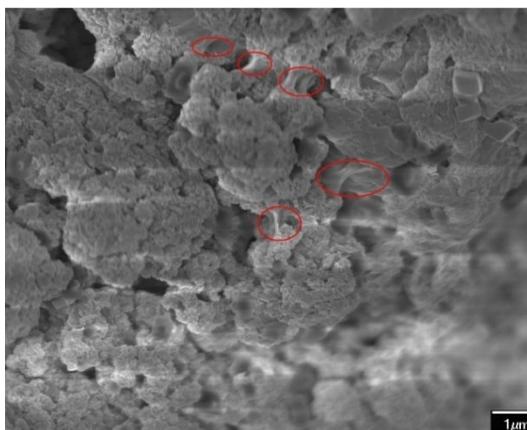
SQ= soma dos quadrados; GL=Grau de liberdade;

MQ=média dos quadrados; F=Parâmetro Fisher; p= Significância dos resultados.

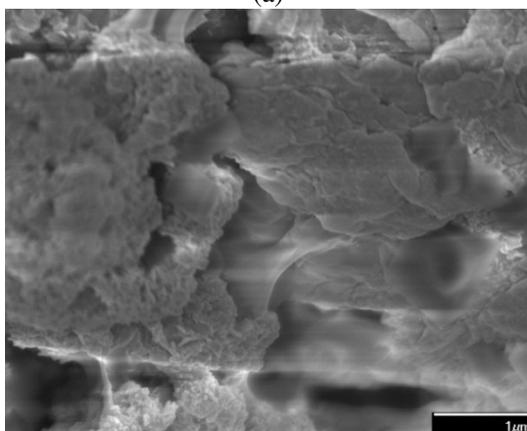
Tabela 30: Análise estatística por ANOVA para a dureza do C-S-H e C-S-H/PVAH.

Variável	SQ	GL	MQ	F	Significância (p)	Resultado
Composição	0,6476	1	0,6476	82,11	0,000	Signific.
Carga	0,02136	4	0,0053	0,677	0,6097	Não-signif.
Erro	0,67035	85	0,0079	-	-	-

Ao analisar a morfologia do C-S-H/PVAH, verifica-se a formação de um filme polimérico (figura 135). Esse efeito já foi observado na literatura (CHANDRA e OHAMA, 1994; MOJUMDAR et al., 2005; SILVA e MONTEIRO, 2005; MANSUR et al., 2007; KNAPEN e VAN GEMERT, 2009) em compósitos cimento portland / PVA e EVA-PVA.



(a)



(b)

Figura 135: (a) Micrografia MEV do C-S-H/PVAH mostrando os filmes de polímero e (b) ampliada ao centro.

Algumas distorções nas imagens ocorreram devido à irregularidade superficial, pois se optou em não fazer o polimento das

amostras para esta análise, evitando-se a retirada do material polimérico superficial. A análise química por EDS, no local indicado na figura 136, mostra um alto teor de carbono, evidenciando elevada concentração do polímero na formação do filme de PVA.

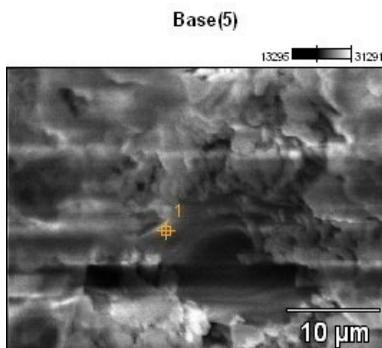


Figura 136: Microestrutura com análise química no ponto 1 (concentração de carbono de 75%) do C-S-H/PVAH.

Ao analisar a nanoestrutura do C-S-H/PVAL no MET, observa-se a coalescência das partículas de PVAL - que apresentam um diâmetro variando de 50 a 150nm -, conforme ilustra a figura 137, onde pode ser visualizado um filme polimérico entre as partículas. Nas figuras 138 e 139 observa-se a formação de aglomerados, dificultando o empacotamento das partículas de C-S-H. Yao et al. (2008), ao estudarem a síntese de um nanogel de PAA/PVA em água através de MET, verificaram a coalescência das partículas do polímero (figura 140), com o mesmo tamanho das apresentadas neste trabalho.

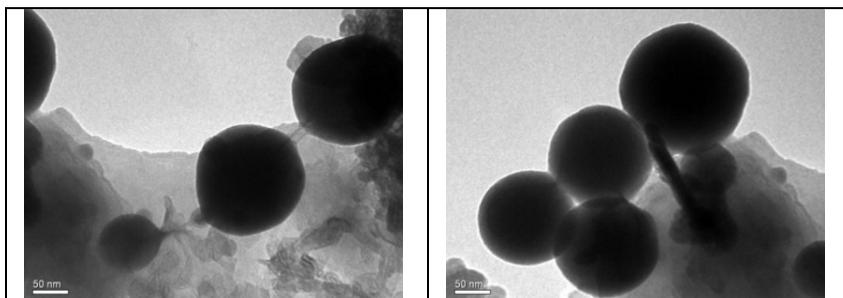


Figura 137: Micrografia MET do C-S-H/PVAL mostrando o tamanho das partículas de PVAL

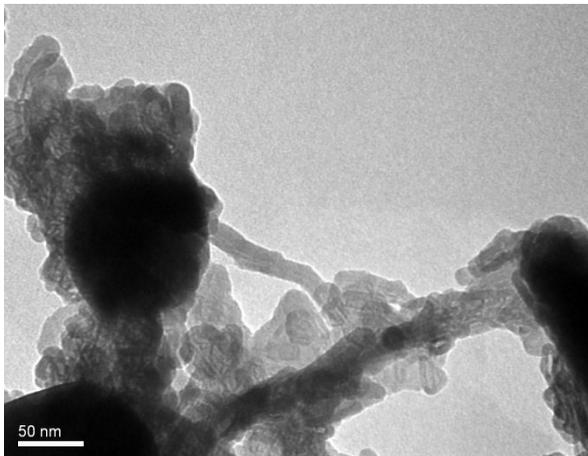


Figura 138: Micrografia MET do C-S-H/PVAL

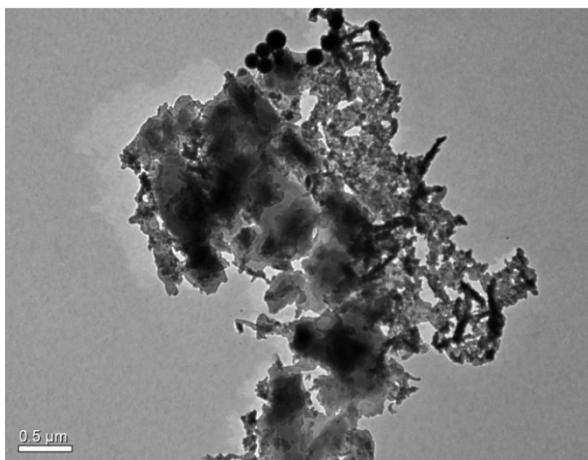


Figura 139: Micrografia MET do C-S-H/PVAL com menor ampliação

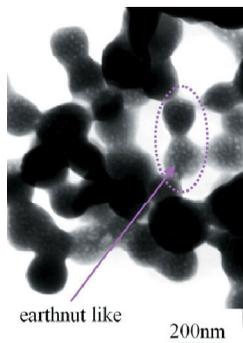


Figura 140: Micrografia MET do nanogel PAA/PVA (Yao et al. 2008)

As figuras 141 e 142 mostram as micrografias MET do C-S-H/PVAH, com a formação do filme polimérico na nanoestrutura do C-S-H. A formação de aglomerados de partículas e do filme polimérico pode reduzir significativamente a densidade do gel de C-S-H, levando a formação de maiores áreas denominadas *Outer product* (*Op*) de menor densidade de partículas (ao invés do *inner product* – *Ip* de maior densidade), o que provavelmente teve forte influência sobre as propriedades nanomecânicas das misturas caracterizando a formação de um mesocompósito de C-S-H/PVAH. A figura 143 mostra a variação do tamanho das partículas encontradas no C-S-H/PVAH.

Por fim, não houve diferença morfológica significativa entre os nanocompósitos de C-S-H/PVA de alta e baixa massa molar.

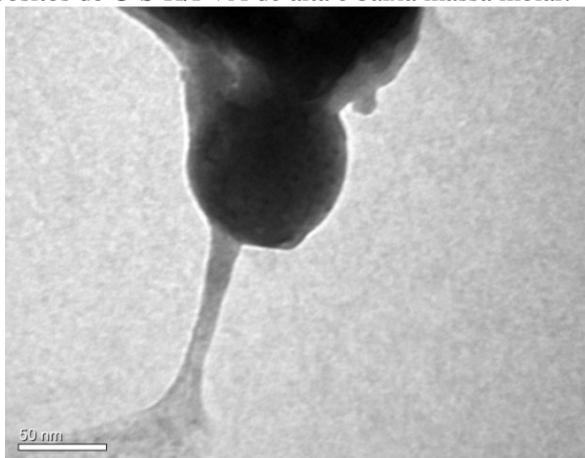


Figura 141: Micrografia MET com formação de filme polimérico no C-S-H/PVAH

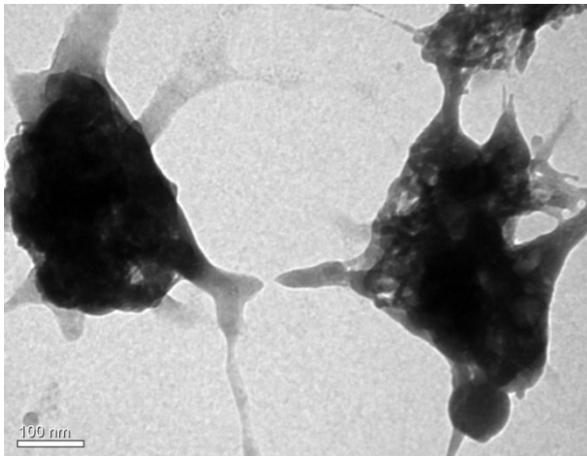


Figura 142: Micrografia MET com formação de filme polimérico no C-S-H/PVAH com menor ampliação

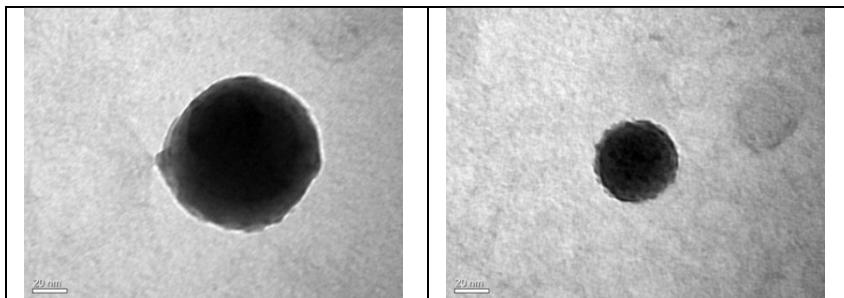


Figura 143: Micrografia MET do C-S-H/PVAH mostrando o tamanho das partículas.

5.5.3. Principais Conclusões

Os principais resultados com relação à alteração nanoestrutural do C-S-H modificado com o PVA são apresentados a seguir:

- Observou-se que o PVAL ocasionou uma modificação da distância interplanar do 0,8C-S-H, aumentando-a de 1,23 a 1,53nm para 1,70nm. Esses resultados confirmam os encontrados por Mojumdar e Raki (2005), porém não são significativos para confirmar a intercalação, segundo classificação de Matsuyama e Young (1999c) e Merlin et al. (2002);
- Através de análises de FT-IR foi verificado que o polímero de PVA provoca um decréscimo da intensidade das bandas;
- Houve uma alteração significativa nas propriedades nanomecânicas do C-S-H em presença do PVAH, obtendo-se redução do módulo de elasticidade e da dureza. Essa redução, que foi de aproximadamente 69% para o módulo de elasticidade, ocorreu devido a um empacotamento diferenciado entre as partículas de C-S-H em meio ao filme polimérico e ao baixo módulo do PVA adicionado, formando provavelmente maiores regiões de menor densidade de C-S-H, denominadas Op. Esta mesma alteração morfológica da nanoestrutura foi observada para o C-S-H/PVAL;
- Considerando-se a massa molar do PVA, foi o de menor massa que provocou alteração significativa da distância interplanar, embora o PVAH indique sinais de alteração da distância interplanar de 15Å para 27Å. Considerando que os polímeros de maior massa molar possam propiciar maiores alterações na distância interplanar (Matsuyama, 1999c, d, e), os polímeros de menor massa têm potencialmente maior facilidade para se estruturar dentro das partículas de C-S-H;
- O conjunto de resultados apresentados não confirma a intercalação do PVA no espaço interfolha do C-S-H, mas mostra indícios do potencial para intercalação, uma vez que ocorreram pequenas alterações na distância interplanar;
- Os resultados confirmam a formação de um mesocompósito C-S-H/PVAH.

6. SÍNTESE DOS RESULTADOS

No quadro abaixo encontra-se um resumo dos resultados dos compósitos C-S-H/polímeros testados. Pode-se constatar, através do aumento da distância interplanar, que os polímeros de PDC e PAA intercalam na nanoestrutura do C-S-H. A presença dos polímeros também pode ser observada através da alteração da relação Q^2/Q^1 para o C-S-H/PDC, indicando maior grau de polimerização entre os planos (embora não foi quantificada). Essa alteração, da relação Q^2/Q^1 , não foi verificada para o PAA, porém foram observadas alterações nos espectros de FT-IR, indicando a presença do polímero na estrutura do nanocompósito C-S-H/PAA.

Polímeros	Rel C/S	Aumento da distância interplanar	Presença Q^2/Q^1	Módulo de elasticidade (GPa)	Morfologia	Conc.
PDC (catiônico)	0,8	0,7nm	Sim/Não	M: 5,70 (red.78%)	Alterada	IT ¹
PAA (aniônico)	2,1	2,3nm	Sim/Sim	M: 2,62 (red.86%)	Alterada	IT ¹
PMA (aniônico)	2,1	0,1nm	Sim/Não	M: 6,34 (red.67%)	Alterada	AD ²
PVAH (neutro)	2,1	(1,2nm ²)	Sim/Sim	M: 6,06 (red.69%)	Alterada	AD ²
PVAH (neutro)	0,8	-	Sim/Não	-	Alterada	AD ²
PVAL (neutro)	0,8	0,2nm	Sim/Sim	-	Alterada	AD ²

¹ IT: intercalação; ² AD: adsorvido.

Esse mesmo comportamento não foi observado para os polímeros de PMA, PVAL e PVAH, os quais não apresentaram aumentos significativos em suas distâncias interplanares, que devem ser superiores a 0,2nm (MATSUYAMA e YOUNG, 1999c, d; MERLIN et al. 2002), embora tenham causado algumas alterações na relação Q^2/Q^1 e na morfologia da nanoestrutura, através da alteração do empacotamento das partículas de C-S-H, observado em MET.

As propriedades nanomecânicas analisadas (módulo de elasticidade e dureza) sofrem a influência de um conjunto de partículas de C-S-H, já que a ponta utilizada para medida destas propriedades mede aproximadamente 100nm de diâmetro. Sendo assim, apesar do decréscimo significativo destas propriedades, não se pode concluir que seja causado pela intercalação do polímero entre as folhas do C-S-H. No entanto, pelo decréscimo nítido do módulo de elasticidade e da dureza, todos os polímeros interagem claramente com o C-S-H (adsorvendo-se

na nanoestrutura) formando um mesocompósito. Contudo, também não pode-se descartar que a intercalação do polímero não altere as propriedades nanomecânicas do C-S-H, pois ao observar a redução percentual do módulo de elasticidade ocasionada pelos polímeros de PDC, PAA, PMA e PVAH, observa-se que as maiores reduções ocorreram nos polímeros que apresentaram um maior aumento da distância interplanar.

Considerando o histórico na tentativa de intercalação de polímeros na nanoestrutura do C-S-H, através dos resultados controversos na literatura, entre Matsuyama e Young (1999a, b, c, d, e)/Mojumdar e Raki (2005, 2006) e Popova et al. (2000)/Merlin et al. (2002) e os resultados obtidos neste trabalho (conforme tabela 31), podemos concluir o seguinte:

- Polímero catiônico PDC: sua intercalação no C-S-H ocorre de forma parcial, visto que para relação C/S 0,8 houve a formação de duas fases, de 1,4nm e de 2,16nm. Esse fato pode ter influenciado as análises de Matsuyama e Young (1999d, e) e Merlin et al. (2002), ao obterem resultados controversos. Cabe salientar também que Merlin et al. (2002) não realizaram controle de pH nas misturas, o que também pode ter influenciado nos resultados.

- Polímero aniônico PAA: pode-se observar uma intercalação do polímero um pouco mais expressiva neste trabalho em relação à Matsuyama e Young (1999c, e), provavelmente devida a maior massa molar do PAA utilizado, o que também explicaria o resultado menos satisfatório obtido por Mojumdar e Raki (2006). Porém, além da menor massa molar, Mojumdar e Raki (2006), utilizaram uma baixa relação C/S, o que, segundo os primeiros autores, não propicia a intercalação deste tipo de polímero. Popova et al. (2000) e Merlin et al. (2002), que testaram outros tipos de polímeros aniônicos, denominados A e B, e PSS (ver denominação completa na tabela 4), respectivamente, não observaram intercalação. Salienta-se que os autores citados acima usaram o processo de síntese pozolânica que, mesmo se representasse melhor as condições de formação do C-S-H durante a hidratação do cimento Portland, é muito lento, o que poderia ter prejudicado a formação do C-S-H/polímero.

- Polímero de PMA (com sódio): ao contrário de Matsuyama e Young (1999c,e), não foi verificada expansão satisfatória da mistura 2,1 C-S-H/PMA (0,1nm). A composição um pouco diferenciada do polímero associada à baixa massa molar pode ter influenciado a intercalação, embora o C-S-H/PMA formado apresentou morfologia diferenciada.

Tabela 31: Resumo e comparações dos resultados de interação C-S-H/polímeros.

Polímeros	Autores	Processo de síntese	Relação C/S	Massa molar (g/mol)	Expansão C-S-H (nm)	Interação C-S-H/polímero
PDC (catiônico)	Matsuyama e Young (1999)	Precipitação	0,8	100.000-200.000	0,91	IT
	Merlin et al. (2002)	Precipitação	0,6, 0,8, 1,4	100.000-200.000	≅ 0,0	AD
	Este trabalho	Precipitação	0,8	100.000-200.000	0,70	IT
PAA (aniônico)	Matsuyama e Young (1999)	Precipitação	1,3	90.000	1,04	IT
				5.000	0,50	-
	Mojumdar e Raki (2006)	Precipitação	0,7	5.000	0,13	IT
	Este trabalho	Precipitação	2,1	240.000	2,3	IT
A e B (aniônico)	Popova et al. (2000)	Pozolânica	0,66 a 1,50	-	0,10	AD
PSS (aniônico)	Merlin et al. (2002)	Pozolânica	0,8-1,4	70.000	≅ 0,0	AD
PMA (aniônico)	Matsuyama e Young (1999)	Precipitação	1,3	100.000	1,34	IT
	Este trabalho	Precipitação	2,1	4.000-6.000	0,10	AD
PVA (neutro)	Matsuyama e Young (1999)	Precipitação	1,3	6.000	0,06	AD
		Precipitação	1,3	78.000	0,10	AD
		Precipitação	0,8	78.000	0,00	AD
	Mojumdar e Raki (2006)	Precipitação	0,7	5.000	0,13	IT
	Este trabalho	Precipitação	2,1	89.000-	(1,2nm?)	AD
		Precipitação	0,8	98.000		-
		Precipitação	0,8	13.000-23.000	0,20	AD

- Polímeros neutros de PVA: não se pode elaborar uma conclusão quanto a influência da relação C/S ou da massa molar na facilidade de intercalação do polímero, considerando os resultados deste trabalho e as tentativas já realizadas (tabela 31), pois não foram verificadas alterações significativas. Matsuyama e Young (1999c, e) observaram expansões máximas de 0,10nm e Mojumdar e Raki (2005) de 0,13nm, embora através de ensaios complementares de FT-IR e, principalmente, de análises térmicas, os últimos autores concluíram haver intercalação. Neste trabalho foi constatada a maior expansão dentre os autores, de 0,20nm para a relação C/S 0,8 no PVAL, assim como a formação de filme polimérico na microestrutura (MEV-FEG) e mesoestrutura do C-S-H (MET), com alteração da morfologia do C-S-H. Esses resultados não satisfatórios para o PVAL e PVAH podem sofrer influência do próprio filme polimérico durante a estruturação do C-S-H além do fato de as partículas com elevado diâmetro (aproximadamente entre 50 a 100nm) não poderem ser incorporadas ao C-S-H.

7. CONCLUSÕES

Os materiais poliméricos apresentam grande potencial para modificar as características frágeis dos materiais cimentícios. Os nano e mesocompósitos C-S-H/polímeros apresentaram diferenças significativas de morfologia. De uma forma geral, ocorreu uma distribuição de partículas de forma mais angulosa com a presença do polímero, propiciando uma maior nanoporosidade e influenciando na redução das propriedades nanomecânicas. A medida da alteração da distância interplanar decorrente da intercalação do polímero através das imagens de MET não foi possível, pois seria necessária uma maior ampliação (conseguida com um MET de alta resolução). Porém, considerando a temperatura na câmara deste tipo de equipamento, as análises em materiais poliméricos não podem ser realizadas.

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com as pesquisas desenvolvidas por Matsuyama e Young (1999c, d, e), as quais mostraram que os polímeros de PDC e PAA intercalam na nanoestrutura do C-S-H, e parcialmente de acordo com o trabalho de Mojumdar e Raki (2005, 2006), que concluíram através de análises térmicas e espectroscopia FT-IR, haver intercalação dos polímeros de PVA e PAA, mesmo com alterações pouco significativas da distância interplanar.

Oteve-se nesta pesquisa o maior aumento da distância interplanar dentre os nanocompósitos C-S-H/polímeros, de 2,3nm, considerando os estudos já desenvolvidos com estes polímeros utilizados. Porém, resultados recentes de Beaudoin, Dramé, Raki e Alizadeh (2008), testando o polímero de PEG e utilizando o processo de síntese pozolânica, obtiveram uma distância interplanar de 4,5nm (expansão de 3,0nm) para o nanocompósito C-S-H/PEG.

Os resultados parecem ser fortemente influenciados pelo tipo de processo de síntese e pelas características do polímero, que, somadas às características de formação aleatória e irregular do C-S-H, propiciam a intercalação parcial na nanoestrutura do C-S-H. Todavia, mesmo que a intercalação de polímeros entre as folhas do C-S-H não seja fácil, foi mostrado claramente neste trabalho, a partir de medidas nanomecânicas e observações em microscopia eletrônica, que sua adição altera significativamente a formação e a mesoestrutura do C-S-H.

Esta pesquisa mostrou a possibilidade de obtenção de nano e mesocompósitos C-S-H/polímeros. A incorporação de polímeros na estrutura do C-S-H, via intercalação e/ou adsorção, é o primeiro passo para o desenvolvimento de materiais à base de cimento com características diferenciadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACKER, P. Micromechanical analysis of creep and shrinkage mechanisms. In: Ulm, F.-J.; Bazant, Z.P.; Wittmann, F.H. (Eds.); **Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi-brittle Materials**. Elsevier, Oxford, UK, Cambridge, MA, 2001, 832p.

ALLEN, A.J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composite and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. **Nature Materials**, v. 6, n. 4, p.311-316, 2007.

ANDERSON, D.; ROY, A.; SEALS, R.K.; CARTLEDGE, F.K.; AKHTER H.; JONES, S.C. A preliminary assessment of the use of an amorphous silica residual as a supplementary cementing material, **Cement and Concrete Research**, v.30, p.437-445, 2000.

BEAUDOIN, J. La nanotechnologie appliquée aux matériaux de construction, *Innovation en Construction*, 7 (4), 2002, Institut de la Recherche em Construction, Canadá, http://irc.nrc-cnrc.gc.ca/newsletter/v7no4/nanotechnology_f.html

BEAUDOIN, J.J. The 12th International Congress on the Chemistry of Cement. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.109-110, 2008.

BEAUDOIN, J.J.; DRAMÉ, H.; RAKI, L.; ALIZADEH, R. Formation and properties of C-S-H-PEG nano-structures. **Materials and Structures**, doi: 10.1617/s11527-008-9439-x, 2008.

BEAUDOIN, J.J.; RAKI, L.; ALIZADEH, R. A ²⁹Si MAS NMR study of modified C-S-H nanostructures. **Cement & Concrete Composites**, v.31, p.585-590, 2009.

BISHNOI, Shashank; SCRIVENER, Karen. Studying nucleation and growth kinetics of alite hydration using μ c. **Cement and Concrete Research**, v.39, p.849-860, 2009.

BONACCORSI, E.; MERLINO, S.; TAYLOR, H.F.W. The crystal structure of jennite, Ca₉Si₆O₁₈(OH)₆·8H₂O, **Cement and Concrete Research**, v.34, p.1481-1488, 2004.

BONACCORSI, E.; MERLINO, S.; KAMPF, A.R. The crystal structure of tobermorite 14 Å (plombierite), a C-S-H phase, **J. Am. Ceram. Soc.**, v.88, p.505–512, 2005.

BONEN, D.; DIAMOND, S. Microstructure of Hardened Cement Paste - A New Interpretation, **Journal of the American Ceramic Society**, v.76, p. 1993-1999, 1993.

BONEN, D; DIAMOND, S. Interpretation of compositional patterns found by quantitative energy-dispersive x-ray-analysis for cement paste constituents. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, n.7, p.1875-1882, 1994.

CARTLEDGE, F.K.; KURTZ, R.L.; BYERLY, G.R.; WALES, A.J.; BRYANT, P.L.; EMERY, E.F.; DOWD, B. X. Xie, **Synchrotron X-ray Microtomography, Electron Probe Microanalysis, and NMR of Toluene Waste in Cement**, Environ. Sci. Technol., v. 34, p.3269-3275, 2000.

CHANDRA, Satish; OHAMA, Yoshihiko. **Polymers in Concrete**, Tokyo, CRC Press, 1994, 203 p.

CHAPPUIS, J. A new model for a better understanding of the cohesion of hardened hydraulic materials, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.156, p.223–241, 1999.

CHENA, J.J.; THOMAS, J.J.; TAYLOR, H.F.W.; JENNINGS, H.M. Solubility and structure of calcium silicate hydrate, **Cement and Concrete Research**, v.34, p.1499–1519, 2004.

CONG, X.; KIRKPATRICK, R.J. ²⁹Si MAS NMR study of the structure of calcium silicate hydrate, **Adv. Cem. Bas. Mat**, v.3, p.144-156, 1996.

CONSTANTINIDES, G. ULM, F.-J. VAN VLIET, K. On the use of nanoindentation for cementitious materials. **Materials and Structures**, v.36, p.191-196, 2003.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling, **Cement and Concrete Research**, v.34, p.67–80, 2004.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J.; The nanogranular nature of C-S-H. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**. v.55, p.64-90, 2007.

DEJONG, M. J.; ULM, F.-J. The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700°C). **Cement and Concrete Research**, v.37, p1-12, 2007.

DIAMOND, S. The Microstructure of Cement Paste in Concrete, In: **Congr. Int. de Química do Cimento**, Rio de Janeiro, Brasil, 8, vol 1, p.122-147, 1986.

DIAMOND, S. Aspects of concrete porosity revisited. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1181-1188, 2000.

FOLLIOU, A. ; BUIL, M. La structuration progressive de la pierre de ciment. In : **Le béton hydraulique**. Paris, Presse de l' Ecole National des Ponts et Chaussées, 1982.

GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v.40, p.4-13, 2010.

GARRAULT-Gauffinet, S.; NONAT, A. Experimental investigation of calcium silicate hydrate (C-S-H) nucleation. **Journal of Crystal Growth**, v.200, p.565-574, 1999.

GATTY, L.; BONNAMY, S.; FEYLESSOUFI, A.; CLINARD, C.; RICHARD, P.; VAN DAMME, H. Transmission electron microscopy study of interfaces and matrix homogeneity in ultra-high-performance cement-based materials. **Journal of Materials Science**, v.36, p.4013-4026, 2001.

GIRÃO, A.V.; RICHARDSON, I.G.; PORTENEUVE, C.B.; BRYDSON, R.M.D. Composition, morphology and nanostructure of C-S-H in white Portland cement pastes hydrated at 55°C. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.1571-1582, 2007.

GLEIZE, Philippe Jean Paul. **Elaboration de nitrure de bore filamentaire**. Tese de Doutorado, Institut National Polytechnique de Grenoble, França, 1991.

GLEIZE, Philippe Jean Paul. Nanotecnologia e Materiais de Construção. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. Editora: IBRACON, São Paulo, v.2, 2007, p.1659-1685.

DAL MOLIN, Denise Carpena Coitinho. Técnicas Experimentais para Estudo da Microestrutura. In: G.C. Isaia. (Ed.) **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**, Editora: IBRACON, São Paulo, v.2, 2007, p.1659-1685.

GMIRA, A. **Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment**. Tese de Doutorado, Université d'Orléans, França, 2003, 217p.

GRUTZECK, M.W. A new model for the formation of calcium silicate hydrate (C-S-H). **Mat. Res. Innovat.**, v.3, p.160–170, 1999.

Hadley, D.W.; Dolch, W.L.; Diamond, S. On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste, *Cement and Concrete Research*, 30 (2000) 1-6.

HERBST, M. H.; FERNANDES MACÊDO, M. I; ROCCO, A. M. Tecnologia dos nanotubos de carbono: tendências e perspectivas de uma área multidisciplinar. **Química Nova**, v.27, n.6, p.986-992, 2004.

VAIA, R. A.; GIANNELIS, E. P. Polymer nanocomposites: status and opportunities. **Material Research Society Bulletin**, p.394-401, 2001.

JENNINGS, Hamlin M.; THOMAS, Jeffrey J.; GEVRENOV, Julia S.; CONSTANTINIDES, Georgios. ULM, Franz-Josef. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. **Cement and Concrete Research**, n.37, p.329–336, 2007.

JOHANSSON, K.; LARSSON, C.; ANTZUTKIN, O.N.; FORSLING, W.; RAO KOTA, H.; RONIN, V. Kinetics of the hydration reactions in the cement paste with mechanochemically modified cement ²⁹Si magic-angle-spinning NMR study. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1575–1581, 1999.

JUENGER, M.C.G.; MONTEIRO, P.J.M.; GARTNER, E.M.; DENBEAUX, G.P. Using soft x-ray transmission microscopy to examine cement hydration in the presence of retarders. *Proc. 11th. Int Congr Chem Cem (ICCC)*, Durban (South Africa), p.249-258, 2003.

JUENGER, M.C.G. **Quantifying microstructural variations in cement pastes: implications on drying shrinkage**, Ph.D., Northwestern University, Illinois, 1999.

KIRKPATRICK, R. J.; YARGER, J.L.; MCMILLAN, P.F.; PING, Y.; CONG, X. Raman spectroscopy of C-S-H, tobermorite, and jennite, **Advanced Cement Based Materials**, v.5, p.93-99, 1997.

KJELLEN, K.O.; LAGERBLAD, B.; JENNINGS, H.M. Hollow-shell formation - An important mode in the hydration of portland cement, **J. Materials Sci.**, v.32, p.2921-2927, 1997.

KNAPEN, E.; VAN GEMERT, D. Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers. **Cement and Concrete Research**, v.39, p.6-13, 2009.

LESKO, S.; LESNIEWSKA, E.; NONAT, A.; Mutin, J-C.; Goudonnet, J-P. Investigation by atomic force microscopy of forces at the origin of cement cohesion. **Ultramicroscopy**, v.86, p.11-21, 2001.

LEQUEUX, Nicolas ; MORAU, Alain ; Philippot ; BOCH, Philippe. Extended X-ray Adsorption Fine Structure Investigation of Calcium Silicate Hydrates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.82, n.5, p.1299-1306, 1999.

MANZANO, H. DOLADO, J.S. AYUELA, A. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. *Acta Materialia*, v.57, p.1666-1674, 2009.

MARTIN, Juan Fernando Matías. Aditivos para Concreto. In: ISAIA, G. C. (Ed.). **Concreto. Ensino, Pesquisa e Realizações**. Editora: IBRACON, São Paulo, v.1, 2005, p.381-406.

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. The formation of C-S-H/polymer complexes by hydration of reactive β -dicalcium silicate. **Concrete Science and Technology**, v.1, p.66-75, 1999(a).

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. The formation of C-S-H/polymer complexes with superplasticizing polymers. **Concrete Science and Technology**, v.1, p.148-156, 1999(b).

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I: Anionic and nonionic polymers. **Journal of Materials Research**, v.14, p.3379-3388, 1999(c).

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part II: Cationic polymers and complex formation with different polymers. **Journal of Materials Research**, v.14, p.3389-3396, 1999(d).

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Intercalation of Polymers in Calcium Silicate Hydrate: A New Synthetic Approach to Biocomposites? **Chem. Mater.**, v.11, p.16-19, 1999(e).

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. *Concreto - Microestrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: PINI, 1994, 573p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. *Concrete - Microstructure, Properties, and Materials*. New York: McGraw-Hill (3^oed.), 2006, 659p.

MEHTA, P. K. Ternary Blended Cements – A Powerful Tool for Sustainable Structures of the Future. In: **50^o Congresso Brasileiro do Concreto**, Salvador, 2007.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. *Concreto - Microestrutura, Propriedades e Materiais*. São Paulo: IBRACON (3^oed.), 2008, 674p.

MEISZTERICS, A.; SINKÓ, K. Sol-gel derived calcium silicate ceramics. **Colloids and Surfaces A**, p.143-148, 2008.

MERLIN, Fabrice; LOMBOIS, Hélène; JOLY, Stéphane; LEQUEUX, Nicolas; HALARY, Jean-Louis; VAN DAMME, Henri. Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference. **J. Material Chemistry**, v.12, p.3308-3315, 2002.

MICHEL, Milton Domingos. **Propriedades Mecânicas e Fraturas Induzidas por Nanoindentação em Filmes de Carbono Amorfo**

Hidrogenado. 2005. 129p. Tese (Doutorado em Física), Curso de Pós-Graduação em Física, Univ. Fed. do Paraná, Curitiba.

MILLER, M.; BOBKO, C.; VANDAMME, M.; ULM, F.-J. Surface Roughness criteria for cement paste nanoindentation. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.467–476, 2008.

MIKOWSKI, Alexandre. **Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares**. 2008. 166p. Tese (Doutorado em Física) Curso de Pós-Graduação em Física, Univ. Fed. do Paraná, Curitiba.

MINET, Jérôme. **Synthèse caractérisation de silicates de calcium hydratés hybrides**. 2003. 168p. Tese de Doutorado, Université Paris-sud 11, França.

MOJUNDAR, S.C.; RAKI, L. Preparation And Properties Of Calcium Silicate Hydrate–Poly(Vinyl Alcohol) Nanocomposite Materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.82 p.89-95, 2005.

MOJUNDAR, S.C.; RAKI, L. Preparation, Thermal, Spectral and Microscopic Studies of Calcium Silicate Hydrate-Poly(Acrylic Acid) Nanocomposite Materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.85, p.99-105, 2006.

MOJUNDAR, S.C.; RAKI, L.; MATHIS, N.; SCHIMDT, K.; LANG, S. Thermal, Spectral and AFM Studies of Calcium Silicate Hydrate-Polymer Nanocomposite Materials. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.85, p.119-124, 2006.

MALISKA, Ana Maria. **Microscopia Eletrônica de Varredura**. Apostila, Laboratório de Materiais – LabMAT, Universidade Federal de Santa Catarina, 2009, 98p.

MANSUR, A.A.P.; SANTOS, D.B.; MANSUR, H.S. A Microstructural approach to adherence mechanism of poly(vinyl alcohol) modified cement systems to ceramic tiles. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.270-282, 2007.

MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; AYUELA, A. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. **Acta Materialia**, v.57, p.1666-1674, 2009.

MONDAL, Paramita.; SHAH, Surendra. P.; MARKS, Laurence D. Nanoscale Characterization of Cementitious Materials. **ACI Materials Journal**, v.105, n.2, p.174-179, 2008.

MONDAL, Paramita.; SHAH, Surendra. P.; MARKS, Laurence D. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.1440–1444, 2007.

MOSTAFA, N. Y.; SHALTOUT, A. A.; OMAR H.; ABO-EL-ENEIN, S.A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites. **Journal of Alloys and Compounds**, Article in Press, 2008.

MILLER, Mahalia; BOBKO, Christopher; VANDAMME, Matthieu; ULM, Franz-Josef. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation, **Cement and Concrete Research**, v.38, p.467–476, 2008.

OHAMA, Yoshihiko. **Handbook of Polymer-Modified Concrete and Mortars**. New Jersey: Noyes Publications, 1995, 236p.

OLIVER, W.C. PHARR, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. **J. Mater. Res.**, v.7, p.1564-1583, 1992.

PELLENQ, R. J.-M.; CAILLOL, J. M.; DELVILLE, A. Electrostatic Attraction between Two Charged Surfaces: A (N,V,T) Monte Carlo Simulation. **J. Phys. Chem. B**, v.101, p.8584-8594, 1997.

PELLENQ, R.J.-M.; VAN DAMME, H. Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based material. **MRS Bulletin**, p.319-323, 2004.

PELLENQ, R.J.-M.; LEQUEUX, N.; VAN DAMME, H. Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.159-174, 2008.

PLANK, J; KELLER, Helena; ANDRES, Philipp R.; DAI, Zhimin. Novel organo-mineral phases obtained by intercalation of maleic anhydride–allyl ether copolymers into layered calcium aluminum hydrates. **Inorganica Chimica Acta**, v.359, p.4901–4908, 2006.

PLANK, J; HIRSCH, C. Impact of zeta potential of early cement hydration phases on superplasticizer adsorption. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.537–542, 2007.

PLANK, J; DAI, Zhimin; ZOUAOU, Nadia. Novel hybrid materials obtained by intercalation of organic comb polymers into Ca-Al-LDH. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Article in press, 2008.

PLANK, J; SACHSENHAUSER, B. Experimental determination of the effective anionic charge density of polycarboxylate superplasticizers in cement pore solution. **Cement and Concrete Research**, v.39, p.1–5, 2009.

PLASSAIS, A. **Nanoporosité, texture et propriétés mécaniques de pâtes de ciments**. 2003. 160p. Tese de Doutorado, Université Paris 6, França.

PLASSAIS, A.; POMIES, M.-P.; LEQUEUX, N.; BOCH, P.; KORB, J.-P.; PETIT, D.; BARBERON, F. Micropore size analysis by NMR in hydrated cement, **Magnetic Resonance Imaging**, v.21, p.369–371, 2003.

POPOVA, A.; GEOFFROY, G.; RENOUGONNORD, M-F.; FAUCON, P.; GARTNER, E. Interactions between Polymeric Dispersants and Calcium Silicate Hydrates. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, p.2556–2560, 2000.

PORTENEUVE, C.; KORB, J.-P.; PETIT, D.; ZANNI, H. Investigation of the microporosity of high performance concrete by proton nuclear relaxation. **Magnetic Resonance Imaging**, v.19, p.551–554, 2001.

PRATT, P.L. Current Developments in Cement and Concrete Microstructure, In: **Engineering Foundation**, p.107-116, 1986.

RAMACHANDRAN, V.S. **Concrete Admixtures Handbook**. USA Park Ridge - NJ: Noyes Publications, 1984, .

RAMACHANDRAN, V.S.; MALHOTRA, V.M.; JOLICOEUR, C.; SPIRATOS, N. **Superplasticizers: properties and applications in concrete**. Canadá: CANMET, 404p.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, RALPH, M.; BEAUDOIN, James J.; DELGADO, Ana H. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**. New York: Noyes Publications, 2002, 680p.

REGOURD, M. L'hydratation du ciment Portland. In: BARON J.; SAUTEREY, R. (ed.). **Le Béton Hydraulique**. Presses de l'École Nationale des Ponts et Chaussées, Paris, 1982, p.193-221.

RICHARDSON, I.G.; GROVES, G.W. Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes. **J. of Mat. Sci.**, v.28, p.265-277, 1993.

RICHARDSON, I.G. The nature of C-S-H in hardened cements. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1131-1147, 1999.

RICHARDSON, I.G. Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, β -dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume. **Cement and Concrete Research**, v.34, p.1733-1777, 2004.

RICHARDSON, I.G. The nature of the hydration products in hardened cement pastes. **Cement & Concrete Composites**, v.22, p.97-113, 2000.

RICHARDSON, I.G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v.38, p.137-158, 2008.

RIXOM, Roger; MAILVAGANAM, Noel. **Chemical Admixtures for Concrete**. London: E & FN Spon (3ed.), 1999.

SCRIVENER, Karen L. KIRKPATRICK, R. James. Innovation in use and research on cementitious material, **Cement and Concrete Research** 38 (2008) 128-136.

SHA, W.; O'NEILL, E.A.; GUO, Z. Differential scanning calorimetry study of ordinary Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.29, p.1487-1489, 1999.

SILVA, D.A. **Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura e nas propriedades de pastas de cimento Portland**. 2001. 246p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais), Univ. Fed. de Santa Catarina, Florianópolis.

SILVA, D.A.; ROMAN, H.R.; GLEIZE, P.J.P. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v.32, p.1383-1390, 2002.

SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. Analysis of C₃A hydration using soft X-rays transmission microscopy: Effect of EVA copolymer. **Cement and Concrete Research**, v.35, p.2026-2032, 2005.

SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. Hydration evolution of C₃S-EVA composite analyzed by soft X-rays microscopy. **Cement and Concrete Research**, v.35, p. 351-357, 2005.

SILVA, D.A.; MONTEIRO, P.J.M. ESEM analysis of polymeric film in EVA-modified cement paste. **Cement and Concrete Research**, v.35, p.2047-2050, 2005.

SILVA, Cylon Gonçalves. **Nanociência & Nanotecnologia** [2002]. Disponível em <http://www.comciencia.br>. Acesso em: junho 2007.

SILVERSTEIN, R. M. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S. A., 1994, p. 85-119.

SNEDDON, I.N. The relation between load and penetration in the axisymmetric boussinesq problem for a punch of arbitrary profile. **International Journal of Engineering Science**, v.3, n.1, p.47-57, 1965.

SUNDARARAJAN, P.R. **Polymer Data Handbook**. USA, Oxford Unisersity Press, 1999.

TAYLOR, H.F.W. **Cement Chemistry**, Academic Press, 1992.

TAYLOR, H.F.W. Nanostructure of C-S-H: Current Status. **Advanced Cement Based Materials**, v.1, p.38-46, 1993.

TENNIS, Paul D. JENNINGS, Hamlin M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.855-863, 2000.

THOMAS, J.J.; JENNINGS, H.M.; ALLEN, A.J. The surface area of cement paste as measured by neutron scattering: evidence for two C-S-H morphologies. **Cement and Concrete Research**, v.28, p.897-905, 1998.

TRTIC, P.; MUNCH, B.; LURA, P. A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments. **Cement and Concrete Composites**, v.31, p.705-714, 2009.

VANDAMME, M.; ULM, F-J.; FONOLLOSA, P. Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions. **Cement and Concrete Research**, Article in press, 2009.

VERBECK, G.J.; HELMUTH, R.H. Structures and physical properties of cement pastes. **Proc. Of the Vth Int. Symp. on the Chemistry of Cement**, session III-1, 1968, Tokyo.

VILLAIN, G.; THIERY, M.; PLATRET, G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analyses and gammadensimetry. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.1182-1192, 2007.

WALKER, C. S.; SAVAGE, D; TYRER, M.; RAGNARSDOTTIR, K. V. Non-Ideal solid solution aqueous solution modeling of synthetic calcium silicate hydrate. **Cement and Concrete Research**, v.37, p.502-511, 2007.

WANG, S-D.; SCRIVENER, K.L. ^{29}Si and ^{27}Al NMR study of alkali-activated slag. **Cement and Concrete Research**, v.33, p.769-774, 2003.

YAO, Ri-Sheng; YOU, Qi-Dong; LIU, Peng-Ju; XU, Yu-Fu. Synthesis and pH-Induced Phase Transition Behavior of PAA/PVA Nanogels in Aqueous Media. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 111, p.358-362, 2009.

ZHANG, Xiaozhong. CHANG, Wenyi. ZHANG, Tiejun. CONG, K. Ong. Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate Gels in Cement Paste. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, n.10, p.2600–604, 2000.

ZHU, Wenzhong; HUGHES, John J.; BICANIC, Nenad; PEARCE, Chris J. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. **Materials Characterization**, v.58, p.1189–1198, 2007.