

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 13/03/2021.



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO” – UNESP
Instituto de Química de Araraquara



Adriana de Araújo Almeida

Desenvolvimento de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al intercalados com ânions carbonato para aplicação em materiais cimentícios

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Celso Valentim Santilli

Araraquara

2019

FICHA CATALOGRÁFICA

A447d Almeida, Adriana de Araújo
Desenvolvimento de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al intercalados com ânions carbonato para aplicação em materiais cimentícios / Adriana de Araújo Almeida. – Araraquara : [s.n.], 2019
103 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: Celso Valentim Santilli

1. Nanopartículas. 2. Hidróxidos duplos lamelares.
3. Óxidos metálicos. 4. Cimento - Aditivos. 5. Cimento Portland. I. Título.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al intercalados com ânions carbonato para aplicação em materiais cimentícios"

AUTORA: ADRIANA DE ARAÚJO ALMEIDA

ORIENTADOR: CELSO VALENTIM SANTILLI

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestra em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Celso V. Santilli

Prof. Dr. CELSO VALENTIM SANTILLI

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. LEANDRO MARTINS

Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SÉRGIO CIRELLI ANGULO

Departamento de Engenharia Civil / Escola Politécnica - USP - São Paulo

Araraquara, 13 de setembro de 2019

Identificação

Nome: Adriana de Araújo Almeida

Nome em citações bibliográficas: ALMEIDA, A. A.

Endereço profissional

Rua Prof. Francisco Degni, 55.

Bairro: Quitandinha

CEP:14800-060 - Araraquara, SP

Email: adriana.quimica012@gmail.com

Formação acadêmica

2013-2017: Graduação em Bacharelado em Química com ênfase em Química Tecnológica pela Universidade Federal de São Carlos campus São Carlos.

Bolsas e Estágios

- Bolsa de Mestrado, no período de 01/08/2017 a 01/08/2019 pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) (Proc. 143166/2017-4) com o projeto de pesquisa “Desenvolvimento de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares (HDL) de Mg e Al intercalados com ânions carbonato para aplicação em materiais cimentícios”, no Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, campus Araraquara.

- Estágio sem remuneração desenvolvendo o projeto de pesquisa “Investigação do potencial do aluminossilicato de sódio, laponita e somasif para o tratamento de efluentes a partir da adsorção do corante Rh6G” sob orientação do Prof. Dr. Hellmut Eckert no período de Março a Junho de 2017.

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Investigação sobre a estabilidade das terminações superficiais de hidrogênio em eletrodos de diamante dopado com boro” sob orientação do Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho e coorientação do Dr. Ricardo Francisco Brocenschi no período de Agosto de 2016 a Julho de 2017, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Determinação eletroquímica da norfloxacin utilizando eletrodo de diamante dopado com boro” sob orientação do Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho e coorientação do Dr. Ricardo Francisco Brocenschi no período 01/03/2015 a 30/11/2015, com bolsa do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

- Iniciação Científica desenvolvendo o projeto de pesquisa “Influência de pré-tratamentos eletroquímicos de eletrodos de diamante dopado com boro nas suas respostas para a detecção de 17β -estradiol” sob orientação do Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho e coorientação do Dr. Ricardo Francisco Brocenschi no período de Janeiro de 2013 a Fevereiro de 2015, como bolsista PET/MEC

- Bolsa do Programa de Educação Tutorial (PET) do curso de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), no período de Fevereiro de 2013 a Fevereiro de 2015;

Apresentação de Trabalhos em Congressos

- ALMEIDA, A. A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R.M.M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl com nitrato como ânion de intercalação para uso em materiais cimentícios. 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito – MS, 2019.

- SANTILLI, C.V.; ALMEIDA, A. A.; ALVES-ROSA, M.A.; Hidróxidos duplos lamelares (HDL) de MgAl com aditivos de materiais cimentícios. 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito – MS, 2019.

- ALVES-ROSA, M.A.; ALMEIDA, A. A.; SILVA, N.A.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. Síntese de nanopartículas de hidróxidos duplos lamelares de MgAl e CaAl em materiais cimentícios, 63° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Bonito – MS, 2019.

- ALMEIDA, A.A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R.M.M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. MgAl-Layered double hydroxides nanoparticles as additive for cement-based materials. XX International Sol-Gel Conference, Saint Petersburg – Russian Federation, 2019.

- ALMEIDA, A. A.; ALVES-ROSA, M.A.; SANTOS, R.M.M.; PULCINELLI, S.H.; SANTILLI, C.V. MgAl-layered double hydroxide as smart nanofiller for cement-based materials. 7th International Congress on Ceramics, Foz do Iguaçu – PR, 2018.

- ALMEIDA, A. A.; BROCCENSCHI, R. F.; COLEDAM, D.A. C; ROCHA FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R. ; BOCCHI, N. Electrochemical determination of norfloxacin in drugs and biological fluids using a cathodically pretreated boron-doped diamond electrode. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Natal – RN, 2017.

- ALMEIDA, A. A.; BROCCENSCHI, R. F.; ROCHA FILHO, R. C. Investigação sobre a estabilidade das terminações superficiais de hidrogênio em eletrodos de diamante dopado com boro. Congresso de Iniciação Científica (CIC) da UFSCar, São Carlos – SP, 217.

- ALMEIDA, A. A.; BROCCENSCHI, R. F.; ROCHA FILHO, R. C.; BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. Influence of electrochemical pre-treatments of boron-doped diamond electrodes on their responses for the detection of 17 β -estradiol. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Uberlândia – MG, 2015.

- ALMEIDA, A. A.; BROCCENSCHI, R. F.; ROCHA FILHO, R. C. BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. Estudo e Caracterização Eletroquímica do Estrogênio Natural 17 β -Estradiol Utilizando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro. 67^a Anual da Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência (SBPC), São Carlos – SP, 2015.

Publicações

- MARTIN SANTOS, ANDERSON; WONG, ADEMAR; ARAÚJO ALMEIDA, ADRIANA; FATIBELLO-FILHO, ORLANDO. Simultaneous determination of paracetamol and ciprofloxacin in biological fluid samples using a glassy carbon electrode modified with graphene oxide and nickel oxide nanoparticles. TALANTA, v. 174, p. 610-618, 2017.

*A toda minha família que, com muito amor, carinho, dedicação, paciência e incentivo,
não mediram esforços para que eu conseguisse chegar até esta
etapa da minha caminhada.*

Amo vocês!

DEDICO

Agradecimentos

Aos meus pais, Gerson e Janeci e a minha irmã Shirlei, pela confiança em mim depositada e todo amor e carinho;

Ao Anderson, pelo amor, carinho e paciência, além de todo apoio durante esse percurso;

Ao Prof. Dr. Celso Valentim Santilli pela orientação, incentivo e paciência que foram essenciais durante todo este período;

A Dra. Marinalva Aparecida Alves Rosa e ao Ms. Rodrigo Morais Menezes dos Santos por se mostrarem sempre prontos para discussões e sugestões que foram fundamentais no desenvolvimento deste trabalho, além da paciência e amizade;

Aos colegas do GFQM incluindo o Prof. Dr. Peter e a Prof.^a Dra. Sandra, pelos momentos de discussão científica e de descontração;

Ao Dr. Fábio Alonso Cardoso e Prof. Dr. Vanderley Moacyr John por realizarem as análises de calorimetria de condução isotérmicas e por contribuir com discussões científicas;

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) por permitir a execução das análises de WAXS e DRX *in situ*;

Aos demais familiares e amigos, que mesmo distantes estão sempre torcendo para o meu crescimento e sucesso;

Aos Professores do Instituto de Química da UNESP pelos seus ensinamentos;

A todos os funcionários do IQ, especialmente a técnica Danubia pela atenção e disponibilidade;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da UNESP pela oportunidade;

A todos os órgãos de fomento CAPES, FAPESP e principalmente ao CNPQ pela bolsa concedida (Proc. 143166/2017-4).

Ao INCT CEMtec Tecnologias Ecoeficientes Avançadas em Produtos Cimentícios (CNPq proj. 465593/2014, FAPESP proj. 2014/50948 3 e CAPES proj. 88887.136401/2017).

Lista de Tabelas

Tabela 1.1: Abreviações da composição e produtos de hidratação do cimento Portland ²	18
Tabela 1.2: Espaçamento basal para diferentes ânions intercalados, considerando a estrutura HDLMgAl. Adaptado: Miyata ⁶⁶	32
Tabela 3.1: Composição das soluções simuladas de poros de concreto.....	44
Tabela 3.2: Composição química do cimento Portland CPV Nacional. Fonte: Abrão ⁹⁶	45
Tabela 3.3: Nomenclatura das amostras regeneradas em diferentes soluções. Fonte: a autora.	45
Tabela 3.4: Composição e nomenclatura das amostras para os ensaios reológicos. Fonte: a autora.	49
Tabela 4.1: Valores de distância basal e tamanho médio de cristalito para as amostras regeneradas em diferentes soluções aquosas. Fonte: a autora.	59
Tabela 4.2: Atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR para água de cimento	68
Tabela 4.3: Propriedades texturais das amostras de HDL, HDL calcinado a 500 °C e HDL regenerado em água de cimento.	72
Tabela 4.4: Parâmetros reológicos obtidos a partir das curvas de escoamento para as diferentes formulações da pasta de cimento, utilizando o modelo Hershey – Bulkley. .	77
Tabela 4.5: Resultados obtidos a partir do fluxo de calor e calor acumulado para as diferentes formulações da pasta de cimento.	83
Tabela 4.6: Propriedades texturais da pasta de cimento com adição de diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%)......	88

Lista de Figuras

Figura 1.1: (a) Ilustração da hidratação do cimento e (b) fluxo de calor em função do tempo indicando a formação dos produtos de hidratação. Fonte: adaptado de Scrivener ¹⁴ e Romano ¹⁵	19
Figura 1.2: Microestrutura do cimento hidratado com a formação dos poros capilares, poros de gel e da fase C-S-H. Fonte: adaptado de Kowalczyk <i>et al.</i> ²⁶	22
Figura 1.3: Processo de carbonatação com a corrosão da estrutura metálica no concreto armado. Fonte: a autora.	24
Figura 1.4: Ciclo do CO ₂ liberado na produção do cimento e reabsorvido com a carbonatação. Fonte: adaptado de Scrivener <i>et al.</i> ⁷	24
Figura 1.5: Representação geral da estrutura do mineral brucita. Fonte: Santos ⁵¹	28
Figura 1.6: Representação da estrutura geral do HDL. Fonte: Santos ⁵¹	29
Figura 1.7: Esquema ilustrativo para os diferentes tipos de empilhamento das lamelas, considerando os polítipos (a) 3R, (b) 2H e (c) 1H. Fonte: adaptado de Crepaldi <i>et al.</i> ⁴⁸	30
Figura 1.8: Percepção do plano a-b da camada de hidróxidos duplos. Fonte: adaptado de FAN <i>et al.</i> ⁵⁷	30
Figura 2.1. Ilustração do preenchimento de poros no cimento após o efeito memória do HDL. Fonte: a autora.....	39
Figura 3.1: Esquema da montagem para síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora.	43
Figura 3.2: (a) agitador mecânico utilizado no preparo das amostras e (b) reômetro AR2000 com geometria de placas paralelas. Fonte: a autora.....	48
Figura 3.3: (a) Ensaio de varredura de deformação ($2,0 \times 10^{-5}$ a 10^{-1}) e frequência de 1 Hz, seguido de ensaio de varredura de tempo (b) com deformação de 10^{-4} e frequência de 1 Hz por 4 h. Fonte: a autora.	49
Figura 3.4: Diagrama do preparo de amostra para análise da estrutura porosa. Fonte: a autora.	51
Figura 4.1: Difratoograma de raios X para o HDL obtido pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora.	53
Figura 4.2: (a) Curva de análise termogravimétrica para HDL e (b) Perfil da isoterma realizada a 500 °C por uma hora. Fonte: a autora.	54

Figura 4.3: Monitoramento <i>in situ</i> por difração de raios X da decomposição térmica do HDL provocada pelo aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C. Fonte: a autora.	56
Figura 4.4: Variação da distância basal em função do aumento da temperatura, calculado por DRX e da termogravimetria derivada (dTG) do HDL. Fonte: a autora... 56	56
Figura 4.5: Difratoograma de raios X do CHDL calcinado a 500°C. Fonte: a autora. ... 57	57
Figura 4.6: Difratoogramas de raios X para as amostras de HDL regenerados em água deionizada (rosa), água de cimento (azul) e soluções simuladas de poros de concreto SCPS1 (verde) e SCPS2 (roxa). Fonte: a autora.	58
Figura 4.7: Evolução dos padrões de WAXS durante a regeneração da estrutura lamelar do HDL acompanhada <i>in situ</i> para o CHDL em contato com (a) água deionizada e (b) água de cimento. Fonte: a autora.	60
Figura 4.8: Evolução do tamanho de cristalito do HDL em função do tempo de regeneração em água deionizada e água de cimento. Fonte: a autora.	62
Figura 4.9: Gráfico da quantidade de lamelas empilhadas, determinado a partir da área do pico (003) da análise de WAXS durante a regeneração em água deionizada e água de cimento. Fonte: a autora.	62
Figura 4.10: Área do pico (003) em função do tamanho de cristalito ao cubo para as amostras regeneradas em água deionizada e água de cimento. (b) Esquema ilustrativo do crescimento de partículas por meio da agregação de nanocristalitos e do empilhamento de lamelas. Fonte: a autora.	64
Figura 4.11: Cinética de regeneração para o HDL calcinado à (a) 200 °C e (b) 700 °C em contato com água de cimento. Fonte: a autora.	65
Figura 4.12: Espectros de FTIR do HDL, da amostra calcinada a 500°C e regenerada na presença de água de cimento. Fonte: a autora.	67
Figura 4.13: Espectros de FTIR da amostra de água de cimento utilizando pastilha de KBr. Fonte: a autora.	68
Figura 4.14: Imagens obtidas por MEV para (a) e (b) HDL (c) CHDL e (d) RCHDL-C. Fonte: a autora.	69
Figura 4.15: Análise elementar do HDL regenerado em água de cimento, empregando EDS. Fonte: a autora.....	70
Figura 4.16: (a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do HDL, CHDL e RCHDL-C e (b) distribuição do tamanho dos poros calculadas por meio da curva de dessorção. Fonte: a autora.	71

- Figura 4.17:** (a) Curvas de WAXS do cimento hidratado por 3 dias (azul), das amostras contendo 3% (m/m) CHDL (verde) e 10% (m/m) CHDL (laranja). Em (b) é mostrado o pico correspondente ao HDL puro. Fonte: a autora..... 73
- Figura 4.18:** Variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento da pasta de cimento 0% CHDL (a) e com diferentes proporções de 0,5 % (b), 1,0% (c) e 2,0% de CHDL (d). Os símbolos vazios no gráfico indicam o comportamento da tensão de cisalhamento quando a taxa varia de 0 s^{-1} a 100 s^{-1} , já os símbolos preenchidos correspondem ao caminho inverso (100 s^{-1} a 0 s^{-1}). Fonte: a autora. 75
- Figura 4.19:** Dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento para a pasta de cimento com diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%), sendo em (a) as curvas na região das menores taxa de cisalhamento e em (b) as curvas completas. A viscosidade considerada foi obtida na desaceleração da taxa de cisalhamento. Fonte: a autora. 78
- Figura 4.20:** Componentes elástica (G') e viscosa (G'') em função do tempo para (a) a pasta de cimento contendo 0% de CHDL (azul) e (b) com adição de 0,5% (cinza), 1,0% (verde) e 2,0% CHDL (vermelho). Fonte: a autora. 80
- Figura 4.21:** (a-b) Fluxo de calor e (c-d) calor acumulado monitorado por 72 h para as diferentes formulações da pasta de cimento com adição de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%). Em ambos os gráficos a escala foi reduzida para evidenciar o perfil isotérmico nas duas primeiras horas de hidratação ((b) e (d)). Fonte: a autora..... 82
- Figura 4.22:** Distribuição volumétrica cumulativa e diferencial do tamanho de poros para as amostras de cimento com adição de diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%) para os tempos de hidratação de (a) 3 dias, (b) 7 dias, (c) 14 dias e (d) 28 dias. Fonte: a autora..... 85
- Figura 4.23:** (a) Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio para o cimento hidratado com diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%) (b) distribuição do tamanho de poros para a curva de dessorção. Fonte: a autora..... 87

Resumo

Os hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas também conhecidas como compostos do tipo hidrotalcita, esses materiais são amplamente estudados devido a uma importante propriedade denominada de *efeito memória*. O efeito memória consiste na regeneração da estrutura lamelar a partir dos precursores óxidos mistos dos metais componentes (CHDL) em contato com água ou soluções aniônicas. Os óxidos mistos obtidos pela decomposição térmica do HDL, podem ser incorporados ao cimento hidratado, de modo a auxiliar no preenchimento de poros durante a regeneração da estrutura lamelar e na imobilização de ânions indesejados. Logo, contribuindo para aprimorar as propriedades de materiais cimentícios a partir da redução da porosidade, ganho de resistência mecânica, alterando o processo de hidratação e melhorando o comportamento reológico do cimento. No presente trabalho, investigou-se a viabilidade da aplicação dos CHDL, derivados da calcinação à 500 °C de nanopartículas de HDL (Mg-Al) intercaladas com ânions carbonato, como aditivos no cimento Portland CPV. A cinética de regeneração dos óxidos mistos em contato com água deionizada e água de cimento foi acompanhado pela técnica de espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS), o que possibilitou verificar que a reestruturação do HDL ocorre nos primeiros 10 min do contato com as soluções aquosas analisadas. Ademais, a análise de WAXS permitiu constatar que as partículas das amostras calcinadas foram capazes de regenerar a estrutura lamelar tanto nas soluções quanto na pasta do cimento. Os espaçamentos basais foram calculados por meio dos dados de difração de raios X (DRX) para as amostras de HDL antes e após a regeneração em água de cimento, água deionizada e soluções simuladas de poros de cimento (SCPS1 e SCPS2). Esses resultados mostraram a elevada capacidade do HDL em intercalar ânion carbonato, um dos principais íons responsáveis pela corrosão de estrutura metálica no concreto armado pelo processo de carbonatação. Quando adicionadas ao cimento, as nanopartículas de óxido misto alteraram o comportamento reológico da pasta, contribuindo para a rápida consolidação da mesma. Ademais, o aditivo influenciou significativamente no fluxo de calor liberado durante as reações de hidratação, na estrutura porosa e com a redução expressiva da área específica do cimento hidratado.

Palavras chaves: Hidróxidos Duplos Lamelares, Óxido Misto, Cimento Portland, Efeito Memória.

Abstract

DEVELOPMENT LAYERED DOUBLE HYDROXIDES (LDH) NANOPARTICLES OF Mg and Al INTERCALATED WITH CARBONATE ANIONS FOR APPLICATIONS IN CEMENTITIOUS MATERIALS – Layered double hydroxides (LDH) are anionic clays also known as hydrotalcite-like compounds, these materials are widely studied because of an important property called *memory effect*. The memory effect consists of the regeneration of the lamellar structure from the mixed metal oxide precursors of the component metals in contact with water or anionic solutions. The mixed metal oxides obtained by the thermal decomposition of LDH can be incorporated into the cement, in order to assist in the filling of faults during the regeneration of the lamellar structure and in the immobilization of undesired anions. Thus, contributing to improve the properties of cementitious materials by reducing porosity, increasing mechanical resistance, altering the hydration process and improving the rheological behavior of cement. In the present work, the feasibility of the application of the mixed oxides as additives in the cement Portland CPV using LDH (Mg-Al) nanoparticles intercalated with carbonate anions calcined at 500 ° C. The regeneration kinetics of the lamellar structure induced by the addition of deionized water and cement water were studied *in situ* by time-resolved wide-angle X-ray scattering (WAXS), suggesting that recovery of the LDH structure occurs in the first 10 min of the contact of the mixed oxide with the analyzed solutions. In addition, the WAXS results allowed verifying that the calcined LDH particles were able to regenerate the lamellar structure also when incorporated in the paste of the cement. The basal spacing were calculated by X-ray diffraction (XRD) data for HDL samples before and after regeneration in cement water, deionized water and simulated cement pore solutions (SCPS1 and SCPS2). These results showed the high capacity of HDL in the intercalation of carbonate anion, one of the main ions responsible for the corrosion of metallic structure in the reinforced concrete by the carbonation process. When added to the cement, the mixed oxide nanoparticles changed the rheological behavior of the paste, contributing to the rapid consolidation of the same. In addition, the additive significantly influenced the flow of heat released during the hydration reactions, as well as the porous structure and reducing specific surface area of the cement.

Keywords: Layered Double Hydroxides (LDH) Mixed Oxides, Cement Portland, Memory Effect.

Sumário

CAPÍTULO 1	16
REVISÃO DA LITERATURA	16
1.1. Cimento Portland	17
1.1.2 Hidratação do cimento	18
1.1.2 Formação da microestrutura do cimento hidratado	21
1.1.3 Processos de carbonatação	23
1.1.4. Problemas ambientais da produção do cimento	24
1.1.5. Nanotecnologia utilizada em materiais cimentícios	26
1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	27
1.2.1. Estrutura dos HDL	28
1.2.2. Composição do HDL	31
1.2.3. Propriedades dos HDL	32
1.2.3.1. <i>Capacidade de troca aniônica</i>	33
1.2.3.2. <i>Estabilidade térmica</i>	33
1.2.4. Aplicações do HDL na construção civil	36
CAPÍTULO 2	38
JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS	38
2.1. Justificativas	39
2.2. Objetivo Geral	40
2.3. Objetivos Específicos	40
CAPÍTULO 3	42
MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1. Síntese do HDL	43
3.2. Obtenção dos óxidos mistos	44
3.3. Regeneração do HDL	44
3.4. Caracterizações	46
3.4.1. <i>Difração de raios X (DRX)</i>	46
3.4.2. <i>Termogravimetria (TGA)</i>	46
3.4.3. <i>Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)</i>	46
3.4.4. <i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	46
3.4.5. <i>Isotermas de fisissorção de nitrogênio</i>	47
3.4.6. <i>Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS)</i>	47

3.5. Adição dos óxidos mistos na pasta de cimento	47
3.6. Comportamento reológico da pasta de cimento.....	48
3.7. Fluxo de calor durante as reações de hidratação.....	50
CAPÍTULO 4	52
RESULTADOS E DISCUSSÕES	52
4.1. Estrutura cristalina do HDL.....	53
4.2. Decomposição térmica do HDL	53
4.3. Regeneração da estrutura lamelar do HDL	57
4.3.1. Cinética de regeneração da estrutura lamelar	59
4.4. Espécies intercalas: Morfologia e Textura	66
4.4.1. Natureza das espécies intercaladas identificadas por FTIR/ATR.....	66
4.4.2. Microestrutura observada por MEV	68
4.4.3. Textura porosa revelada por isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ . 70	
4.5. Adição do CHDL na pasta de cimento	72
4.6. Comportamento reológico da pasta de cimento.....	73
4.7. Fluxo de calor durante as reações de hidratação.....	81
4.8. Estrutura porosa do cimento hidratado	84
4.8.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio.....	84
4.8.2. Isotermas de adsorção/dessorção de N ₂	86
CAPÍTULO 5	89
CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS	92

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O método de coprecipitação a pH constante foi eficiente na obtenção do HDLMgAl intercalado com ânions carbonato como pôde ser observado a partir dos resultados de difração de raios X, em que se verifica os picos basais (00 ℓ) característicos da estrutura lamelar do HDL. Com a calcinação, foi observado o desaparecimento da reflexão nos planos cristalográficos (003), (006) e (009), indicando a obtenção dos óxidos dos metais componentes. Quando esses óxidos mistos foram colocados em contato com água de cimento, água deionizada e soluções simuladas de poros de cimento (SCPS1 e SCPS2) houve a regeneração da estrutura lamelar através do efeito memória, induzido pelas soluções avaliadas. O efeito memória foi evidenciado pelo reaparecimento dos picos basais (00 ℓ) nos difratogramas das amostras, referente ao empilhamento das lamelas.

A técnica de WAXS com resolução temporal possibilitou acompanhar a cinética de regeneração da estrutura lamelar do HDL, que teve início logo nos primeiros 10 min de contato do CHDL com a água deionizada e água de cimento. Através do tratamento dos resultados obtidos estudou-se o mecanismo de regeneração nas soluções mencionadas. Para ambos os casos verificou-se que o aumento do tamanho do cristalito é resultado, primeiramente, do processo agregativo de nanocristais seguido pelo empilhamento das lamelas na direção *c*.

A reconstrução das camadas de hidróxidos duplos ocorreu preferencialmente com a intercalação de ânions carbonato, o que é bastante interessante, uma vez que o processo de carbonatação no concreto armado é o principal responsável pela corrosão de estruturas metálicas. Com isso, o efeito memória observado para o HDL apresenta-se como uma estratégia promissora na proteção contra corrosão e no aumento da durabilidade do concreto armado.

O efeito memória do HDL foi também verificado no cimento hidratado, onde as nanopartículas de CHDL foram capazes de regenerar as camadas de hidróxidos duplos com a intercalação dos ânions da matriz cimentícia. Os resultados demonstram a capacidade desse composto do tipo hidrotalcita em regenerar a estrutura lamelar mesmo quando incorporadas na pasta do cimento e não somente em solução.

Em relação ao comportamento reológico da pasta de cimento, verificou-se que o uso de nanopartículas de óxidos mistos como aditivos contribuiu para a aceleração da consolidação da pasta do cimento, indicado pelo aumento expressivo da componente elástica G' . Os resultados das medidas de calorimetria de condução isotérmica

permitiram verificar que a adição das nanopartículas de CHDL levam a redução do fluxo de calor liberado durante as reações de hidratação, o que a priori indica a redução da reatividade dos grãos de cimento anidro.

Por fim, o estudo da estrutura porosa para as pastas com diferentes formulações evidenciou a redução da quantidade de poros, principalmente nas idades precoces de hidratação. A influência da adição de CHDL também foi verificada nas propriedades texturais do cimento hidratado, mais especificamente com a redução do valor da área superficial específica à medida que o teor de CHDL adicionado aumentou.

REFERÊNCIAS

1. SHETTY, M. S. Concrete Technology: Theory and Practice. **S. CHAND.**, ed. 8th, p.1-26, 2008.
2. JACKSON, P. J. Lea's Chemistry of Cement and Concrete deals with the chemical and physical. **Elsevier Ltd.**, v. ed. 4th, p. 1-94, 2003.
3. GARTNER, E. M.; MACPHEE, D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders. **Cement and Concrete Research**, v.41, n.7, p.736-749, 2011.
4. SCHENEIDER, M.; ROMER, M.;TSCHUDIN, M.; BOLIO, H. Sustainable cement production-present and future. **Cement and Concrete Research**, v.41, n.7, p.642-650, 2011.
5. AITCIN, P. C. Cements of yesterday and today Concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**, v.30, p.1349-1359, 2000.
6. GEYER, R.; JAMBECK, J. R.;LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science advances**, v.3, p.1-5, 2017.
7. UN ENVIRONMENT; SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v.114, p.2-26, 2018.
8. RODRIGUES, F. A.; JOEKES, I. Cement industry: Sustainability, challenges and perspectives. **Environmental Chemistry Letters**, v.9, n.2, p.151-166, 2011.
9. BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Science and Technology of Concrete Admixtures**, n.12, p.129–145, 2011.
10. DOVE, P. M.; HAN, N. Kinetics of mineral dissolution and growth as reciprocal microscopic surface processes across chemical driving force. **AIP Conference Proceedings**, v.916, p.215–234, 2007.
11. POLSON, A. Some aspects of diffusion in solution and a definition of a colloidal particle. **Journal of Physical and Colloid Chemistry**, v.54, n.5, p.649–652, 1950.
12. THANH, N. T. K.; MACLEAN, N.; MAHIDDINE, S. Mechanisms of nucleation and growth of nanoparticles in solution. **Chemical Reviews**, v.114, n.15, p.7610–7630, 2014.
13. THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M.; CHEN, J. J. Influence of nucleation seeding

- on the hydration mechanisms of tricalcium silicate and cement. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.11, p.4327-4334, 2009.
14. JUILLAND, P.; GALLUCCI, E.; FLATT, R. . S. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v.40, n.6, p.831-844, 2010.
 15. ROMANO, R. C. O. Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil. Tese de doutorado. Universidade de São Paulo, 2013.
 16. MACIEL, M. H.; SOARES, G. S.; ROMANO, R. C. O.; CINCOTTO, M. A. Monitoring of portland cement chemical reaction and quantification of the hydrated products by XRD and TG in function of the stoppage hydration technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.136, n.3, p.1269–1284, 2019.
 17. PERROT, A. *et al.* Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v.42, n.7, p.937–944, 2012.
 18. RIDI, F.; FRATINI, E.; BAGLIONI, P. Cement: A two thousand year old nano-colloid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.357, n.2, p.255-264, 2011.
 19. KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. Porosity, pore size distribution and in situ strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v.33, n.1, p.155–164, 2003.
 20. POWERS, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **American Ceramic Society.**, v.41, n.1, p.1-6, 1958.
 21. WINSLOW, D.; LIU, D.; LAFAYETTE, W. The Pore Structure of Paste in Concrete. **Concrete.**, v.20, p.227–235, 1990.
 22. SCRIVENER, K. L.; NONAT, A. Hydration of cementitious materials, present and future. **Cement and Concrete Research**, v.41, n.7, p.651–665, 2011.
 23. ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement. **Nature Materials**, v.6, n.4, p.311–316, 2007.
 24. SANFILIPPO, J. M.; MUÑOZ, J. F.; TEJEDOR, M. I.; ANDERSON, M. A.; CRAMER, S. M. Nanotechnology to manipulate the aggregate–cement paste bond effects on mortar performance. **Journal of the Transportation Research Board**, v.2142, n.1, p.29–33, 2010.
 25. GALLUCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete**

- Research**, v.40, n.1, p.4-13, 2010.
26. KOWALCZYK, R. M.; GAJEWICZ, A. M.; MCDONALD, P. J. The mechanism of water-isopropanol exchange in cement pastes evidenced by NMR relaxometry. **RSC Advances**, v.4, n.40, p.20709–20715, 2014.
27. SAVIJA, B.; LUKOVIC, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v.117, p.285-301, 2016.
28. MILLER, S. A.; HORVATH, A.; MONTEIRO, P. J. M. Readily implementable techniques can cut annual CO₂ emissions from the production of concrete by over 20%. **Environ. Res. Lett**, v. 11, 2016.
29. ALI, M. B.; SAIDUR, R.; HOSSAIN, M. S. A review on emission analysis in cement industries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.15, n.5, p.2252–2261, 2011.
30. MILLER, S. A.; JOHN, V. M.; PACCA, S. A.; HORVATH, A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. **Cement and Concrete Research**, v.114, p.115–124, 2018.
31. DAMTOFT, J. S.; LUKASIK, J.; HERFORT, D.; SORRENTINO, D.; GARTNER, E. M. Sustainable development and climate change initiatives. **Cement and Concrete Research**, v.38, n.2, p.115–127, 2008.
32. DAMINELI, B. L.; KEMEID, F. M.; AGUIAR, P. S.; JOHN, V. M. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites.**, v.32, n.8, p.555-562, 2010.
33. IMBABI, M. S.; CARRIGAN, C.; MCKENNA, S. Trends and developments in green cement and concrete technology. **International Journal of Sustainable Built Environment**, v.1, n.2, p.194–216, 2012.
34. GARTNER, E. Industrially interesting approaches to ‘low-CO₂’ cements. **Cement and Concrete Research**, v.34, n. 9, p.1489–1498, 2004.
35. SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials.**, v.24, n.11, p.2060-2071, 2010.
36. FOLLI, A.; PADE, C.; HANSEN, T. B.; DE MARCO, T.; MACPHEE, D. E. TiO₂ photocatalysis in cementitious systems: Insights into self-cleaning and depollution chemistry. **Cement and Concrete Research**, v.42, n.3, p.539–548, 2012.

37. SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. Nanotechnology in concrete - A review. **Construction and Building Materials**, v.24, n.11, p.2060–2071, 2010.
38. NORHASRI, M. S. M.; HAMIDAH, M. S.; FADZIL, A. M. Applications of using nano material in concrete: A review. **Construction and Building Materials**, v.133, p.91–97, 2017.
39. KORAYEM, A. H.; TOURANI, N.; ZAKERTABRIZI, M.; SABZIPARVAR, A. M.; DUAN, W. H. A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. **Construction and Building Materials**, v.153, p.346–357, 2017.
40. COLÓN, G. *et al.* Structural and surface approach to the enhanced photocatalytic activity of sulfated TiO₂ photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 63, n.2, p.45–59, 2006.
41. COLLODETTI, G.; GLEIZE, P. J. P.; MONTEIRO, P. J. M. Exploring the potential of siloxane surface modified nano-SiO₂ to improve the Portland cement pastes hydration properties. **Construction and Building Materials**, v.54, p.99–105, 2014.
42. ZHAN, B. J.; XUAN, D. X.; POON, C. S. The effect of nanoalumina on early hydration and mechanical properties of cement pastes. **Construction and Building Materials**, v.202, p.169–176, 2019.
43. VIPULANANDAN, C.; MOHAMMED, A. Smart cement modified with iron oxide nanoparticles to enhance the piezoresistive behavior and compressive strength for oil well applications. **Smart Materials and Structures**, v.24, n.12, p.2-11, 2015.
44. ABO-EL-ENEIN, S. A. *et al.* Pozzolanic and hydraulic activity of nano-metakaolin. **HBRC Journal**, v.10, n.1, p.64–72, 2014.
45. YANG, L.; HAKKI, A.; WANG, F.; MACPHEE, D. E. Photocatalyst efficiencies in concrete technology: The effect of photocatalyst placement. **Applied Catalysis B: Environmental**, v.222, p.200–208, 2018.
46. ALLALOU, S.; KHERIBET, R.; BENMOUNAH, A. Effects of calcined halloysite nano-clay on the mechanical properties and microstructure of low-clinker cement mortar. **Case Studies in Construction Materials**, v.10, p.3-13, 2019.
47. CAVANI, F.; TRIFIRÓ, F.; VACCARI, A. Hydrotalcite-type anionic clays:

- preparation, properties and applications. **Catalysis Today**, v.11, p.173–301, 1991.
48. CREPALDI, E. L.; VALIM, J. B. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. **Química Nova.**, v.21, n.3, p.300-311, 1998.
49. FEITKNECHT, W. Untersuchungen über die Umsetzung fester Stoffe in Flüssigkeiten. **W. Helvetica Chimica Acta.**, p.22-43, 1930.
50. MISHRA, G.; DASH, B.; PANDEY, S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. **Applied Clay Science**, v.153, p.172–186, 2018.
51. SANTOS, R. M. M. Materiais derivados de hidróxidos duplos lamelares: síntese, caracterização e aplicação em adsorção e processos avançados de oxidação. Dissertação de mestrado. Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2016.
52. RICHETTA, M. *et al.* Layered Double Hydroxides: Tailoring Interlamellar Nanospace for a Vast Field of Applications. **Journal of Material Science & Engineering**, v.6, n.4, p.2-9, 2017.
53. KHAN, A. I.; O'HARE, D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: Recent developments and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, n.11, p.3191–3198, 2002.
54. ALLMANN, R. The crystal structure of pyroaurite. **Acta Crystallographica Section B**, v.24, n.7, p.972–977, 1968.
55. ZHAO, Y.; LI, F.; ZHANG, R.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps. **Chemistry of Materials**, v.14, n.10, p.4286–4291, 2002.
56. MILLANGE, F.; WALTON, R. I.; O'HARE, D. Time-resolved in situ X-ray diffraction study of the liquid-phase reconstruction of Mg-Al-carbonate hydroxalite-like compounds. **Journal of Materials Chemistry**, v.10, n.7, p.1713–1720, 2000.
57. FAN, G.; LI, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 20, p.7040–7066, 2014.
58. DE ROY, A.; FORANO, C.; MALKI, K.E.; BESSE, J. P. Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry. **Expanded Clays and Other Microporous Solids**. New York, cap.7, v. 2, p.108-169, 1992.

59. YU, M.; LI, H.; DU, N.; HOU, W. Understanding Li-Al-CO₃ layered double hydroxides. Urea-supported hydrothermal synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 547, p.183–189, 2019.
60. AMOR, F.; DIOURI, A.; ELLOUZI, I.; OUANJI, F. Development of Zn-Al-Ti mixed oxides-modified cement phases for surface photocatalytic performance. **Case Studies in Construction Materials**, v. 9, p.1-13, 2018.
61. LI, C. *et al.* NiMoAl catalysts derived from heptamolybdate-intercalated layered double hydroxides for hydrodeoxygenation of anisole. **BMC Chemical Engineering**, p.1–16, 2019.
62. CARVALHO, H. W. P. *et al.* XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: Emerging roles of isovalent metal substitution. **Chemistry of Materials**, v.25, n.14, p.2855–2867, 2013.
63. DAS, N.; SAMAL, A. Synthesis, characterisation and rehydration behaviour of titanium(IV) containing hydrotalcite like compounds. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.72, n.1–3, p.219–225, 2004.
64. LIU, Z. *et al.* Synthesis, anion exchange, and delamination of Co-Al layered double hydroxide: Assembly of the exfoliated nanosheet/polyanion composite films and magneto-optical studies. **Journal of the American Chemical Society**, v.128, n. 14, p.4872–4880, 2006.
65. NEWMAN, S. P.; JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v.22, n. 2, p.105–115, 1998.
66. MIYATA, S. Anion-exchnage propeties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v.31, n. 4, p.305–311, 1983.
67. LEROUX, F.; BESSE, J. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. **Chemistry of Materials**, v.13, n. 10, p. 3507–3515, 2001.
68. SENAPATI, S. *et al.* Layered double hydroxides as effective carrier for anticancer drugs and tailoring of release rate through interlayer anions. **Journal of Controlled Release**, v.224, n.3, p.186–198, 2016.
69. GASKELL, E. E.; HA, T.; HAMILTON, A. R. Ibuprofen intercalation and release from different layered double hydroxides. **Therapeutic Delivery**, v.9, n. 9, p.653–666, 2018.

70. STANIMIROVA, T.; PIPEROV, N.; PETROVA, N.; KIROV, G. Thermal evolution of Mg-Al-CO₃ hydrotalcites . **Clay Minerals**, v.39, n.2, p.177–191, 2004.
71. ROELOFS, J. C. A. A.; VAN BOKHOVEN, J. A.; VAN DILLEN, J. W. G.; JONG, K. P. The Thermal Decomposition of Mg–Al Hydrotalcites: Effects of Interlayer Anions and Characteristics of the Final Structure. **Chemistry A European Journal**, v. 8, n. 24, p.5571–5579, 2002.
72. ZHANG, S.; LEE, W. E. *Refractories Handbook*. **CRC Press**. p.215-257, (2004).
73. HECK, A. L. *et al.* Synthesis of MgAl₂O₄ spinel via ‘sol-gel’. **Magnesium**, v.51, p 117–120, 2005.
74. PING, L. R.; AZAD, A. M.; DUNG, T. W. Magnesium aluminate (MgAl₂O₄) spinel produced via self-heat-sustained (SHS) technique. **Materials Research Bulletin**, v.36, n.7–8, p.1417–1430, 2001.
75. MOKHTAR, M.; INAYAT, A.; OFILI, J.; SCHWIEGER, W. Thermal decomposition, gas phase hydration and liquid phase reconstruction in the system Mg/Al hydrotalcite/mixed oxide: A comparative study. **Applied Clay Science**, v.50, n.2, p.176–181, 2010.
76. MASCOLO, G.; MASCOLO, M. C. On the synthesis of layered double hydroxides (LDHs) by reconstruction method based on the ‘memory effect’. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.214, p.246–248, 2015.
77. MARCHI, A. J.; APESTEGUIA, C. R. Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides. p.35–48, 1998.
78. SANTOS, R. M. M.; TRONTO, J.; BRIOIS, V.; SANTILLI, C. V. Thermal decomposition and recovery properties of ZnAl-CO₃ layered double hydroxide for anionic dye adsorption: Insight into the aggregative nucleation and growth mechanism of the LDH memory effect. **Journal of Materials Chemistry A.**, v.5, n.20, p.9998-10009, 2017.
79. SATO, T.; FUJITA, H.; ENDO, MASAHIKO, S. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties. **Reactivity of Solids**, v.5, p.219–228, 1988.
80. Mechanism of hydrotalcite regeneration. **Journal of Materials Science Letters**, v.20, n.5, p.453–455, 2001.
81. MITTER, N. *et al.* Clay nanosheets for topical delivery of RNAi for sustained

- protection against plant viruses. **Nature Plants**, v. 3, p.1-10, 2017.
82. PINTO, M. C. E. *et al.* Mesoporous carbon derived from a biopolymer and a clay: Preparation, characterization and application for an organochlorine pesticide adsorption. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.225, p.342–354, 2016.
83. SANTOS, R. M. M. *et al.* Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. **Applied Clay Science**, v.80–81, p.189–195, 2013.
84. WANG, L. *et al.* Two-dimensional gold nanostructures with high activity for selective oxidation of carbon-hydrogen bonds. **Nature Communications**, v.6, p.1–8, 2015.
85. GONÇALVES, R. *et al.* Performance of magnetite/layered double hydroxide composite for dye removal via adsorption, Fenton and photo-Fenton processes. **Applied Clay Science**, p.1-13, 2019.
86. CAI, Z. *et al.* Recent advances in layered double hydroxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction. **Journal of Materials Chemistry A**, v.7, n.10, p.5069–5089, 2019.
87. MUSELLA, E. *et al.* Newly developed electrochemical synthesis of Co-based layered double hydroxides: Toward noble metal-free electro-catalysis. **Journal of Materials Chemistry A**, v.7, n.18, p.11241–11249, 2019.
88. GAO, Y.; WU, J.; WANG, Q.; WILKIE, C. A.; O'HARE, D. Flame retardant polymer/layered double hydroxide nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry A**, v.2, n.29, p.10996–11016, 2014.
89. RENAUDIN, G.; RAPIN, J. P.; HUMBERT, B.; FRANÇOIS, M. Thermal behaviour of the nitrated AFm phase $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and structure determination of the intermediate hydrate $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. **Cement and Concrete Research**, v.30, n.2, p.307-314, 2000.
90. DUAN, P.; CHEN, W.; MA, J.; SHUI, Z. Influence of layered double hydroxides on microstructure and carbonation resistance of sulphoaluminate cement concrete. **Construction and Building Materials**, v.48, p.601-609, 2013.
91. CHEN, Y.; SHUI, Z.; CHEN, W.; CHEN, G. Chloride binding of synthetic Ca-Al-NO₃ LDHs in hardened cement paste. **Construction and Building Materials**, v.93, n.3, p.1051–1058, 2015.
92. XU, S. *et al.* Facile preparation of pure CaAl-layered double hydroxides and their

- application as a hardening accelerator in concrete. **Chemical Engineering Journal**, v.155, n.3, p.881-885, 2009.
93. ZUO, J.; WU, B.; LUO, C.; DONG, B.; XING, F. Preparation of MgAl layered double hydroxides intercalated with nitrite ions and corrosion protection of steel bars in simulated carbonated concrete pore solution. **Corrosion Science**, v.152, p.120-129, 2019.
94. VERBRUGGEN, H.; TERRYM, H.; GRAEVE, I. D. Inhibitor evaluation in different simulated concrete pore solution for the protection of steel rebars. **Construction and Building Materials**, v.124, p.887-896, 2016.
95. MORENO, M. *et al.* Corrosion of reinforcing steel in simulated concrete pore solutions effect of carbonation and chloride content. **Corrosion Science**, v.46, n.11, p.2681-2699, 2004.
96. ABRÃO, P. C. O uso de pozolanas como materiais cimentícios suplementares: Disponibilidade, reatividade, demanda de água e indicadores ambientais. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo (USP), 2018.
97. SANTILLI, C. V.; PULCINELL, S. H. Análise da textura de materiais cerâmicos a partir das isotermas de adsorção de gases. **Cerâmica**, v.39, p.11-16, 1993.
98. WU, Y.; DUAN, P.; YAN, C. Role of layered double hydroxides in setting, hydration degree, microstructure and compressive strength of cement paste. **Applied Clay Science**, v. 158, p.123-131, 2018.
99. BETIOLI, A. M.; GLEIZE, P. J. P., SILVA, D. A., JOHN, V. M.; PILEGGI, R. G. Effect of HMEC on the consolidation of cement pastes: Isothermal calorimetry versus oscillatory rheometry. **Cement and Concrete Research**, v.39, n.5, p.440-445, 2009.
100. BETIOLI, A. M.; MOACYR, V.; PHILIPPE, J.; GLEIZE, J. P.; PILEGGI, R. G. Caracterização reológica de pasta cimentícia: associação de técnicas complementares Rheological characterization of cement paste: association of complementary techniques. **Ambiente Construído**, v.9, n.4, p.37-48, 2009.
101. LYRA, J. S.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G.; GOUVÊA, D. Consolidação de pastas cimentícias contendo policarboxilatos um estudo calorimétrico e reológico. **Cerâmica**, v.58, n.346, p.137-143, 2012.
102. WASHBURN, E. W. The Dynamics of Capillary Flow. **Physical Review**, v.17, n.3, p.273-283, 1921.

103. SCHERRER, P. Bestimmung der Grosse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Rontgenstrahlen [Determination of the size and internal structure of colloidal particles using X-rays]. **Nachr Ges Wiss Goettingen**, v.2, p.98-120, 1918.
104. STANIMIROVA, T. S.; VERGILOV, I.; KIROV, G. Thermal decomposition products of hydrotalcite-like compounds: low-temperature metaphases. **Journal of Materials Science**, v.34, n.17, p.4153-4161, 1999.
105. ZIYAT, H. *et al.* Synthesis and characterization of crude hydrotalcite Mg–Al–CO₃: study of thymol adsorption. **Research on Chemical Intermediates**, v.44, n.7, p.4163-4177, 2018.
106. HIBINO, T.; TSUNASHIMA, A. Characterization of repeatedly reconstructed Mg-Al hydrotalcite-like compounds: Gradual segregation of aluminum from the structure. **Chemistry of Materials**, v.10, n.12, p. 4055–4061, 1998.
107. CARVALHO, H. W. P. *et al.* XAS/WAXS time-resolved phase speciation of chlorine LDH thermal transformation: Emerging roles of isovalent metal substitution. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 14, p.2855-2867, 2013.
108. ZAK, A. K.; MAJID, W. H A.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. p.251-256, 2011.
109. WANG, F.; RICHARDS, V. N.; SHIELDS, S. P.; BUHRO, W. E. Kinetics and mechanisms of aggregative nanocrystal growth. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 1, p.5-21, 2014.
110. JOHNSEN, R. E.; NORBY, P. A structural study of stacking disorder in the decomposition oxide of MgAl layered double hydroxide. **Journal of Physical Chemistry C**, v.113, n.44, p.19061–19066, 2009.
111. MA, J.; DUAN, P.; REN, D., ZHOU, W. Effects of layered double hydroxides incorporation on carbonation resistance of cementitious materials. **Journal of Materials Research and Technology**., v.8, n.1, p.292-298, 2019.
112. GUO, Y.; ZHILIANG, Z.; YANLING, Q.; ZHAO, J. Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. **Chemical Engineering Journal**., v.219, p.69-77, 2013.
113. YLMÉN, R.; JÄGLID, U.; STEENARI, B. M.; PANAS, I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. **Cement**

- and Concrete Research**, v.39, n.5, p.433–439, 2009.
114. HORGNIES, M.; CHEN, J. J.; BOUILLON, C. Overview about the use of fourier transform infrared spectroscopy to study cementitious materials. **WIT Transactions on Engineering Sciences**, v.77, p.251–262, 2013.
115. HUGHES, T. L. et al. Determining cement composition by Fourier transform infrared spectroscopy. **Advanced Cement Based Materials.**, v.2, n.3, p.91-104, 1995.
116. MOLLAH, M.Y.A.; YU, W.; SCHENNACH, R.; COCKE, D. L. Fourier transform infrared spectroscopic investigation of the early hydration of Portland cement and the influence of sodium lignosulfonate. **Cement and Concrete Research.**, v.30, n.2, p.267-273, 2000.
117. YLMÉN, R.; JÄGLID, U. Carbonation of Portland Cement Studied by Diffuse Reflection Fourier Transform Infrared Spectroscopy. **International Journal of Concrete Structures and Materials**, v.7, n.2, p.119–125, 2013.
118. STARUKH, G. .; ROZOVIK, O. .; ORANSKA, O. Organo/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. **Nanoscale Research Letters**, v.11, n.1, p.2-10, 2016.
119. ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the porous solids. **Pure & Appl. Chern**, v.66, n.8, p.1739–1758, 1994.
120. CASTRO, A. L. De; LIBORIO, J. B. L.; PANDOLFELLI, V. C. Review article: Rheology of high performance concretes applied in building site. **Cerâmica**, v.57, p.63–75, 2011.
121. DE LARRARD, F.; FERRARIS, C. F.; SEDRAN, T. Fresh concrete: A Herschel-Bulkley material. **Materials and Structures**, v.31, n.7, p.494–498, 1998.
122. JONES, D. A. R.; LEARY, B.; BOGER, D. V. The rheology of a sterically stabilized suspension at high concentration. **Journal of Colloid And Interface Science.**, v.150, n.1, p.84-96, 1992.
123. SCHULTZ, M. A.; STRUBLE, L. J. Use of oscillatory shear to study flow behavior of fresh cement past. **Cement and Concrete Research**, v.23, p.273-282, 1993.
124. CARBONE, C. E.; SANTOS, H.; ROMANO, R. C. O.; PILEGGI, R. G. Efeito da adição de látex nas pastas de cimento branco no estado endurecido. **Ambiente Construído.**, v.13, n.3, p.317-330, 2013.

125. NONAT, A.; MUTIN, J. C.; LECOQ, X.; JIANG, S. P. Physico-chemical parameters determining hydration and particle interactions during the setting of silicate cements. **Solid State Ionics**, v. 103, p.923-930, 2002.
126. MINARD, H.; GARRAULT, S.; REGNAUD, L.; NONAT, A. Mechanisms and parameters controlling the tricalcium aluminate reactivity in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research.**, v.37, n.10, p.1418-1426, 2007.
127. ROMANO, R. C. O. *et al.* Acompanhamento da hidratação de cimento Portland simples com resíduo de bauxita. **Cerâmica.**, v.62, n.363, p.215-223, 2016.
128. QUENNOZ, A.; SCRIVENER, K. L. Interactions between alite and C3A gypsum hydrations in model cements. **Cement and Concrete Research.**, v.44, p. 46-54, 2013.
129. ROMANO, R.C.O.; CINCOTTO, M. A.; PILEGGI, R. G. Hardening phenomenon of Portland cement suspensions monitored by Vicat test, isothermal calorimetry and oscillatory rheometry. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais.**, v.11, n.5, p.949-959, 2018.