



**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 *Leandro Martins*  
Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. SÉRGIO CIRELLI ANGULO *Sergio 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 norfloxacina 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  $17\beta$ -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.; BROCENSCHI, 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.; BROCENSCHI, 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.; BROCENSCHI, 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 $\beta$ -estradiol. Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Uberlândia – MG, 2015.

- ALMEIDA, A. A.; BROCENSCHI, R. F.; ROCHA FILHO, R. C. BIAGGIO, S. R.; BOCCHI, N. Estudo e Caracterização Eletroquímica do Estrogênio Natural 17 $\beta$ -Estradiol Utilizando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro. 67<sup>a</sup> 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.<sup>a</sup> 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**

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

<b>Figura 1.1:</b> (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 <sup>14</sup> e Romano <sup>15</sup> .....	19
<b>Figura 1.2:</b> 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> <sup>26</sup> .....	22
<b>Figura 1.3:</b> Processo de carbonatação com a corrosão da estrutura metálica no concreto armado. Fonte: a autora. ....	24
<b>Figura 1.4:</b> Ciclo do CO <sub>2</sub> liberado na produção do cimento e reabsorvido com a carbonatação. Fonte: adaptado de Scrivener <i>et al.</i> <sup>7</sup> .....	24
<b>Figura 1.5:</b> Representação geral da estrutura do mineral brucita. Fonte: Santos <sup>51</sup> .....	28
<b>Figura 1.6:</b> Representação da estrutura geral do HDL. Fonte: Santos <sup>51</sup> .....	29
<b>Figura 1.7:</b> 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> <sup>48</sup> .....	30
<b>Figura 1.8:</b> Percepção do plano a-b da camada de hidróxidos duplos. Fonte: adaptado de FAN <i>et al.</i> <sup>57</sup> .....	30
<b>Figura 2.1.</b> Ilustração do preenchimento de poros no cimento após o efeito memória do HDL. Fonte: a autora.....	39
<b>Figura 3.1:</b> Esquema da montagem para síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora. ....	43
<b>Figura 3.2:</b> (a) agitador mecânico utilizado no preparo das amostras e (b) reômetro AR2000 com geometria de placas paralelas. Fonte: a autora.....	48
<b>Figura 3.3:</b> (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
<b>Figura 3.4:</b> Diagrama do preparo de amostra para análise da estrutura porosa. Fonte: a autora. ....	51
<b>Figura 4.1:</b> Difratoograma de raios X para o HDL obtido pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora. ....	53
<b>Figura 4.2:</b> (a) Curva de análise termogravimétrica para HDL e (b) Perfil da isoterma realizada a 500 °C por uma hora. Fonte: a autora. ....	54

<b>Figura 4.3:</b> 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
<b>Figura 4.4:</b> 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
<b>Figura 4.5:</b> Difratoograma de raios X do CHDL calcinado a 500°C. Fonte: a autora. ... 57	57
<b>Figura 4.6:</b> 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	58
<b>Figura 4.7:</b> 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	60
<b>Figura 4.8:</b> Evolução do tamanho de cristalito do HDL em função do tempo de regeneração em água deionizada e água de cimento. Fonte: a autora. .... 62	62
<b>Figura 4.9:</b> 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	62
<b>Figura 4.10:</b> 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	64
<b>Figura 4.11:</b> 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	65
<b>Figura 4.12:</b> Espectros de FTIR do HDL, da amostra calcinada a 500°C e regenerada na presença de água de cimento. Fonte: a autora. .... 67	67
<b>Figura 4.13:</b> Espectros de FTIR da amostra de água de cimento utilizando pastilha de KBr. Fonte: a autora. .... 68	68
<b>Figura 4.14:</b> Imagens obtidas por MEV para (a) e (b) HDL (c) CHDL e (d) RCHDL-C. Fonte: a autora. .... 69	69
<b>Figura 4.15:</b> Análise elementar do HDL regenerado em água de cimento, empregando EDS. Fonte: a autora..... 70	70
<b>Figura 4.16:</b> (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	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  $0 \text{ s}^{-1}$  a  $100 \text{ s}^{-1}$ , já os símbolos preenchidos correspondem ao caminho inverso ( $100 \text{ s}^{-1}$  a  $0 \text{ s}^{-1}$ ). 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

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	16
<b>REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	16
<b>1.1. Cimento Portland</b> .....	17
<b>1.1.2 Hidratação do cimento</b> .....	18
<b>1.1.2 Formação da microestrutura do cimento hidratado</b> .....	21
<b>1.1.3 Processos de carbonatação</b> .....	23
1.1.4. Problemas ambientais da produção do cimento .....	24
<b>1.1.5. Nanotecnologia utilizada em materiais cimentícios</b> .....	26
<b>1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)</b> .....	27
<b>1.2.1. Estrutura dos HDL</b> .....	28
<b>1.2.2. Composição do HDL</b> .....	31
<b>1.2.3. Propriedades dos HDL</b> .....	32
1.2.3.1. <i>Capacidade de troca aniônica</i> .....	33
1.2.3.2. <i>Estabilidade térmica</i> .....	33
<b>1.2.4. Aplicações do HDL na construção civil</b> .....	36
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	38
<b>JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS</b> .....	38
<b>2.1. Justificativas</b> .....	39
<b>2.2. Objetivo Geral</b> .....	40
<b>2.3. Objetivos Específicos</b> .....	40
<b>CAPÍTULO 3</b> .....	42
<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	42
<b>3.1. Síntese do HDL</b> .....	43
<b>3.2. Obtenção dos óxidos mistos</b> .....	44
<b>3.3. Regeneração do HDL</b> .....	44
<b>3.4. Caracterizações</b> .....	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
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	<b>52</b>
<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>52</b>
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 <sub>2</sub> . 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 <sub>2</sub> .....	86
<b>CAPÍTULO 5</b> .....	<b>89</b>
<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>89</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>92</b>

## **CAPÍTULO 1**

### **REVISÃO DA LITERATURA**

## 1.1. Cimento Portland

O cimento Portland pode ser descrito como um ligante hidráulico, que possui propriedades adesivas e coesivas <sup>1</sup>. Os ligantes hidráulicos são aqueles capazes de solidificar após reações acopladas de hidratação por dissolução-precipitação além de processos físicos, contribuindo para a formação de um sólido resistente <sup>2</sup>.

As matérias-primas utilizadas na produção do cimento Portland consistem basicamente em calcário ( $\text{CaCO}_3$ ) e argilas contendo sílica ( $\text{SiO}_2$ ), alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), que reagem em alto fornos para a formação do clínquer, principal componente do cimento <sup>2,3</sup>. Nessa etapa ocorre a queima desses materiais à 1500 °C levando, essencialmente, à conversão do calcário em óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ), com intenso desprendimento de gás carbônico (reação 1). Em seguida, ainda no alto forno, ocorre a clinquerização, em que o  $\text{CaO}$  é combinado com  $\text{SiO}_2$  para a formação de silicato tricálcio ( $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ) e silicato dicálcio ( $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$ ). Adicionalmente, tem-se a produção do aluminato tricálcio ( $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e ferroaluminato tetracálcio ( $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) a partir da combinação do  $\text{CaO}$  com a alumina e o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  <sup>1-4</sup>.



Patenteado em 1824 pelo construtor inglês Joseph Aspdin, o cimento Portland é considerado o material mais utilizado na produção do concreto e compõe significativamente o ambiente construído em uma sociedade moderna <sup>2,5</sup>. Pontes, estradas, hidrelétricas, portos, aeroportos, rede de esgoto, edifícios são exemplos importantes de infraestruturas, que contam com o uso extensivo desse material. A demanda por cimento é imensa em qualquer economia e ainda mais acentuada nos países em desenvolvimento, como o Brasil. Nesses países a principal preocupação está relacionada às necessidades mínimas para o desenvolvimento social, por meio de construções de moradias, saneamento básico, abastecimento de água, acesso à eletricidade e a vias de transporte.

A elevada necessidade da construção de infraestrutura e habitações faz com que o cimento seja o material sintético mais produzido do planeta, superando a produção mundial do plástico <sup>6</sup>, além de ter crescimento superior ao populacional. Atualmente, a produção global é de aproximadamente 3,8 bilhões de toneladas por ano

e as expectativas é que esses valores continuem crescendo com o passar do tempo, sobretudo em países em desenvolvimento <sup>7</sup>.

A vasta gama de aplicações do cimento está diretamente associada à capacidade com que este material possui em solidificar após reações químicas com a água (hidratação) e processos físicos (aglomeração), tornando-se um sólido altamente funcional e facilmente manipulável à temperatura ambiente. Além disso, os materiais cimentícios possuem custos relativamente baixos e os elementos que o compõe são amplamente disponíveis no planeta <sup>8</sup>.

### 1.1.2 Hidratação do cimento

Primeiramente é necessário destacar que na área de engenharia civil, frequentemente os componentes do cimento e os produtos de hidratação são nomeados a partir de abreviações, como mostrado na Tabela 1.1 <sup>2</sup>.

**Tabela 1.1:** Abreviações da composição e produtos de hidratação do cimento Portland<sup>2</sup>.

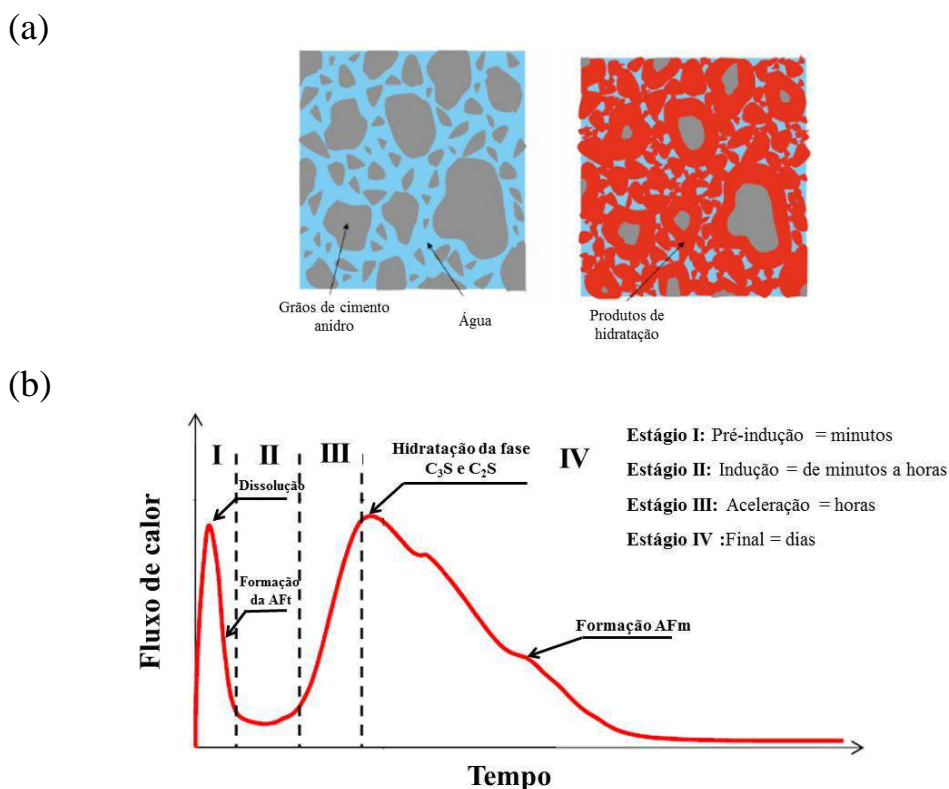
	<b>Composto</b>	<b>Fórmula Química</b>	<b>Abreviação</b>
<b>Composição do Cimento</b>	Aluminato tricálcio	$Al_2O_3(CaO)_3$	C <sub>3</sub> A
	Ferroaluminato tretacálcio	$(CaO)_4Al_2O_3.Fe_2O_3$	C <sub>4</sub> AF
	Silicato tricálcio	$(CaO)_3SiO_2$	C <sub>3</sub> S
	Silicato dicálcio	$(CaO)_2SiO_2$	C <sub>2</sub> S
	Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)	$CaSO_4(H_2O)_2$	CSH <sub>2</sub>
<b>Produtos de hidratação</b>	Sulfoaluminato de cálcio hidratado (estringita)	$Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$	C <sub>6</sub> AS <sub>3</sub> H <sub>32</sub> (AFt)
	Silicato de cálcio hidratado	$CaO(SiO_2)_2(H_2O)_3$	C-S-H
	Hidróxido de cálcio	$Ca(OH)_2$	CH
	Monossulfoaluminato de cálcio hidratado	$(CaO)_4(Al_2O_3)(SO_4)(H_2O)_{12}$	C <sub>4</sub> ASH <sub>12</sub> (AFm)

A hidratação do cimento consiste em diversas reações químicas (dissolução-precipitação) e processos físicos complexos simultâneos, que se iniciam logo após o contato do cimento anidro com a água, colaborando para o endurecimento dos materiais

cimentícios <sup>9</sup>. Os processos fundamentais na hidratação do cimento são descritos a seguir:

- Dissolução: consiste no desprendimento de unidades moleculares da superfície de um sólido quando em contato com água <sup>10</sup>;
- Difusão: transporte das espécies dissolvidas através da solução de poros na pasta do cimento ou ao longo das superfícies sólidas <sup>11</sup>;
- Nucleação: formação de núcleos de maneira homogênea em solução ou através da nucleação heterogênea na superfície de sólidos <sup>12</sup>;
- Crescimento: processo no qual os núcleos aumenta de tamanho a partir da incorporação de unidades moleculares, levando posteriormente a precipitação dos produtos <sup>12</sup>.

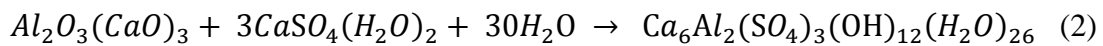
Diferentes mecanismos são relatados na literatura para descrever as reações de hidratação do cimento, contudo existe um consenso que as reações são exotérmicas e por este motivo podem ser divididas de acordo com o fluxo de calor, como apresentado na Figura 1.1 juntamente com esquema ilustrativo do processo de hidratação <sup>13, 14</sup>.



**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 <sup>14</sup> e Romano <sup>15</sup>.

O primeiro estágio corresponde ao período de pré-indução e acontece imediatamente após o contato do cimento com a água, acompanhado pela rápida liberação de calor devido à dissolução dos compostos nos íons constituintes ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^+$ ,  $H_2SiO_4^{2-}$ ,  $OH^-$  etc.) seguido, da precipitação dos produtos de hidratação após atingir a concentração iônica limite <sup>16</sup>. A dissolução acontece em velocidades diferentes a depender da fase do cimento, em geral ocorre de maneira mais rápida com a seguinte ordem:  $C_3A > C_3S > C_4AF > C_2S$  <sup>17</sup>.

Na pré-indução ocorre mais significativamente a dissolução das fases  $C_3A$  ( $Al_2O_3(CaO)_3$ ) e  $CSH_2$  ( $CaSO_4(H_2O)_2$ ) contribuindo para a formação do produto AFt ( $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12}(H_2O)_{26}$ ), conforme a reação 2 <sup>14</sup>:



Com o passar da primeira hora tem-se a queda significativa no fluxo de calor liberado, caracterizando o início do segundo estágio, denominado período de indução ou período de dormência.

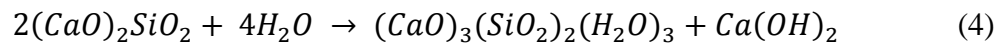
Muitas teorias foram desenvolvidas a fim de explicar a redução da reatividade observada no estágio II, no entanto a mais aceita é conhecida como geoquímica e afirma que a desaceleração das reações de hidratação está relacionada com a saturação da solução devido a dissolução das fases anidras. Assim, a solução apresenta-se supersaturada em relação aos hidratados favorecendo a precipitação desses produtos. No entanto, para a formação das fases de hidratação é necessário que se inicie o processo de nucleação que ocorre lentamente no período de indução.

Nesta etapa, as reações de hidratação com a fase reativa do  $C_3S$  ( $(CaO)_3SiO_2$ ) ocorrem mais vagorosamente para a formação da fase C-S-H ( $CaO(SiO_2)_2(H_2O)$ ) e CH ( $Ca(OH)_2$ ) (reação 3) <sup>18</sup>.

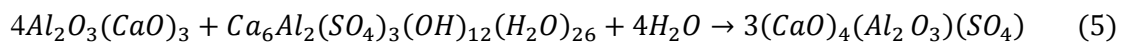


Na sequência as reações são mais rápidas e a taxa máxima é atingida no final do estágio III. Neste período, o crescimento e precipitação da fase C-S-H são acelerados juntamente com as reações de hidratação do  $C_2S$  ( $(CaO)_2SiO_2$ ), resultando em uma redução significativa dos íons  $Ca^{2+}$  presentes no meio (reação 4). No decorrer do

período de aceleração verifica-se a “pega” do cimento, que está associado ao começo da consolidação da pasta do cimento <sup>14</sup>.



Por fim, no estágio IV o fluxo de calor reduz gradualmente à medida que compostos que não reagiram passam a ser consumidos. Assim, a reação para a formação dos hidratados C-S-H e do CH continua, porém mais lentamente e pode perdurar por vários dias. A menor taxa de formação dos produtos está relacionado a redução da concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução e devido dificuldade de dissolução das fases anidras recobertas por produtos de hidratação <sup>9</sup>. No estágio IV, ainda, tem-se a conversão da fase AFt em AFm  $((\text{CaO})_4(\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{12})$ , seguindo a reação 5:



Compreender minimamente o processo de hidratação do cimento é de fundamental importância, uma vez que as características da microestrutura e a estrutura porosa é definida durante essa etapa.

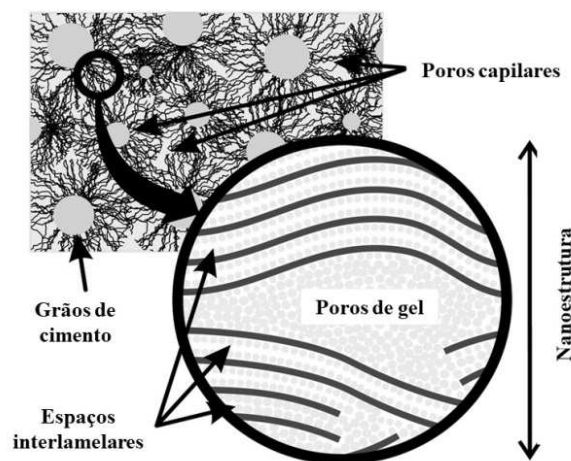
### 1.1.2 Formação da microestrutura do cimento hidratado

A evolução das reações de hidratação contribui para a solidificação da pasta de cimento, do mesmo modo que leva a formação da estrutura porosa. A quantidade de poros na microestrutura do cimento é essencialmente afetada pela razão cimento/água. Caso a quantidade de água seja insuficiente, a hidratação pode cessar antes que todas as partículas do cimento anidro tenham reagido. Por outro lado, em uma situação na qual a quantidade de água seja mais elevada que o necessário, os produtos formados não serão suficientes para preencher os espaços ocupados pela água livre. Esses espaços são frequentemente denominados de poros capilares, cujo diâmetro está em uma faixa de 10 nm a 10  $\mu\text{m}$  <sup>19,20</sup>.

Durante as reações as moléculas de água livres são consumidas para a formação dos produtos, que por sua vez irão preencher os poros, contribuindo assim para redução da porosidade capilar à medida que o processo de hidratação progride por dias. Em razão disso, a estrutura porosa do cimento pode ser modificada no decorrer do

tempo, conforme evoluem as reações químicas, sobretudo com a formação da fase C-S-H<sup>21,22</sup>.

Outra família importante de poros encontradas na microestrutura do cimento hidratado é a dos poros de gel, cujo diâmetro varia de 0,5 nm a 10 nm e é resultado direto da formação da fase C-S-H<sup>19</sup>. Esta fase ocupa a maior parte do volume do cimento Portland completamente hidratado e com isso é a maior responsável pelas propriedades e desempenho do cimento no estado endurecido. A morfologia do C-S-H é bastante complexa e ainda não é completamente compreendida, porém existe concordâncias a respeito de tratar-se de um material nanoestruturado, com baixa cristalinidade e uma estrutura de poros interna<sup>23</sup>. Normalmente, o modelo morfológico aplicado para o C-S-H é a do mineral natural Tobermorita, formada por folhas de silicato de cálcio separadas por um espaço interlamelar intercalado com moléculas de água<sup>24</sup>. Adicionalmente, a fase C-S-H define exclusivamente a área específica do cimento hidratado, visto que, a contribuição dos demais produtos de hidratação é comparativamente insignificante<sup>25</sup>. Na Figura 1.2 é representada a microestrutura do cimento hidratado, considerando a formação dos poros capilares, dos poros de gel e da fase C-S-H.



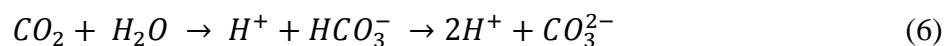
**Figura 1.2:** Microestrutura do cimento hidratado com a formação dos poros capilares, poros de gel e da fase C-S-H. Fonte: adaptado de Kowalczyk *et al.*<sup>26</sup>.

A quantidade e a distribuição de tamanho de poros, especialmente os capilares é de fundamental importância para definir a resistência mecânica do cimento no estado endurecido. Propriedades mecânicas superiores são alcançadas quando a estrutura possui porosidade mínima. A durabilidade do concreto armado (contendo estruturas

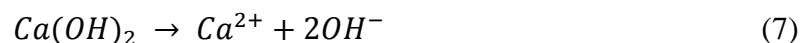
metálicas) também é fortemente influenciada pela presença dos poros do cimento hidratado, uma vez que potencializa a permeabilidade de substâncias agressivas tais como, gás carbônico e íons cloreto. Essas espécies químicas promovem a corrosão das estruturas armadas, sendo o processo de carbonatação detalhado a seguir.

### 1.1.3 Processos de carbonatação

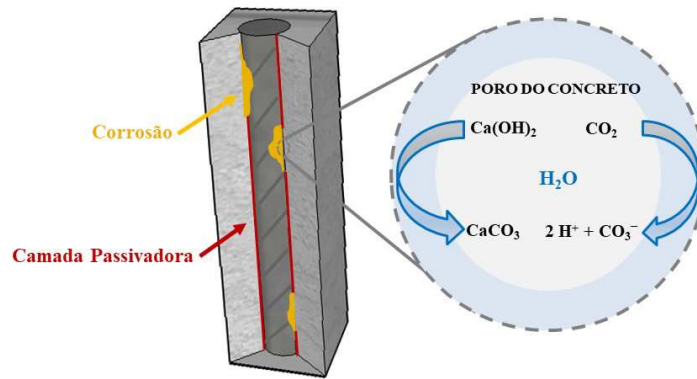
O processo de carbonatação do concreto armado é um dos principais problemas envolvendo a corrosão e desgaste do aço. A corrosão por carbonatação acontece quando o gás carbônico do ar ( $\text{CO}_2$ ) difunde-se pelos poros do concreto formando ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), que por sua vez reage com espécies alcalinas presentes no concreto. A primeira etapa se dá pela formação do ácido carbônico, que se ioniza a bicarbonato e posteriormente a carbonato, como descrito na equação 6:



Em geral, com a formação dos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  tem-se uma diminuição do pH do concreto e, a fim de restabelecer a alcalinidade do meio as moléculas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  dissociam-se e difundem-se das regiões mais alcalinas para as menos alcalinas. Após a dissolução do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , ocorre a reação entre os íons  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Ca}^{2+}$ , de acordo com as equações 7 e 8:



As reações da carbonatação levam à diminuição do pH da água presente nos poros do concreto e com isso, tem-se o início da destruição da camada passivadora, responsável por proteger as estruturas metálicas da corrosão<sup>27</sup>. Na Figura 1.3 é ilustrado o processo de carbonatação em estruturas armadas.



**Figura 1.3:** Processo de carbonatação com a corrosão da estrutura metálica no concreto armado. Fonte: a autora.

A carbonatação em materiais cimentícios pode, de certa maneira, ser uma forma de captura e armazenamento natural de  $\text{CO}_2$ . O gás carbônico produzido durante a clinkerização ( $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ) pode ser indiretamente absorvido para a conversão do  $\text{Ca(OH)}_2$  em  $\text{CaCO}_3$ , como esquematizado na Figura 1.4. No entanto, esta compensação da emissão através da reabsorção é insatisfatória e não supera as elevadas taxas de liberação de  $\text{CO}_2$  decorrentes da cadeia produtiva do cimento <sup>7</sup>.



**Figura 1.4:** Ciclo do  $\text{CO}_2$  liberado na produção do cimento e reabsorvido com a carbonatação. Fonte: adaptado de Scrivener *et al.* <sup>7</sup>.

#### 1.1.4. Problemas ambientais da produção do cimento

Apesar da versatilidade e da importância dos materiais cimentícios para o desenvolvimento da sociedade, este segmento industrial é responsável por uma série de problemas ambientais. Esses problemas estão relacionados ao uso intensivo de combustíveis fósseis, elevado consumo de água, processo de extração de minerais e de maneira mais significativa com elevadas taxas de emissão de  $\text{CO}_2$  antropogênico. Estima-se que a produção do cimento seja responsável por liberar na atmosfera, aproximadamente 10% de todo o  $\text{CO}_2$  produzido pelo homem, podendo atingir 30% em 2050 <sup>28</sup>.

A emissão de CO<sub>2</sub> durante a produção do cimento ocorre em praticamente todas as etapas, desde a extração do calcário até o transporte do produto final. Todavia, a fonte mais expressiva de emissão (cerca de 40%) é oriunda da queima de combustíveis fósseis para operar o alto forno (ou forno rotativo), que irá promover a formação do clínquer através da descarbonatação do calcário <sup>29</sup>.

A produção mundial de cimento é de aproximadamente 3,8 bilhões de toneladas por ano e, para isso, são geradas em média 3,2 bilhões de toneladas de CO<sub>2</sub> com o consumo de em torno de 2,5 bilhões toneladas de água. É inquestionável a magnitude desses números e a gravidade dos impactos ambientais gerados pela produção em larga escala do cimento. Ainda assim, a tendência é que essas porcentagens tornem-se cada vez mais expressivas, ao passo que a produção de cimento aumenta mais rapidamente que a velocidade com que as emissões de gases do efeito estufa atualmente são reduzidas <sup>30,31</sup>.

A urgência em diminuir as taxas de emissão de CO<sub>2</sub> é uma preocupação compartilhada por empresas, governos, instituições de preservação ambiental e toda a sociedade, que compreendem que a alta liberação dos gases do efeito estufa na atmosfera é uma séria ameaça ao meio ambiente, aos seres vivos e às futuras gerações. Nesse sentido, já foram criadas legislações e incentivos fiscais a fim de regular as atividades dos setores industriais e estimular a diminuição dessas estatísticas <sup>32</sup>. Contudo, essas medidas não têm se mostrado muito eficientes, já que as taxas estão praticamente inalteradas devido ao crescimento populacional, bem como ao aumento das atividades industriais nos países em desenvolvimento. Logo, alternativas tecnológicas que visem minimizar os danos ambientais ocasionados pela produção do cimento são cada vez mais prioritárias <sup>33</sup>.

Assim, algumas estratégias para reduzir os impactos ambientais e, com isso, produzir materiais cimentícios mais ecoeficientes, já vêm sendo pesquisada por cientistas de todo o mundo. Dentre as diferentes abordagens é possível citar estudos mais consolidados, relacionados com: (a) uso de combustíveis alternativos (como os biocombustíveis e resíduos industriais); (b) substituição do clínquer por aditivos minerais como escória de alto forno e pozolanas e (c) aumento da eficiência energética do processo de produção <sup>32,34</sup>. Apesar da importância dessas estratégias, elas ainda não são suficientes para reduzir o CO<sub>2</sub> liberado pela indústria do cimento a níveis satisfatórios. Deste modo, é cada vez mais relevante a elaboração de novas formulações

de concretos mais tecnológicos, que apresentem maior resistência mecânica, durabilidade e que reduza a quantidade de cimento utilizado no produto final<sup>30</sup>.

O desenvolvimento de materiais cimentícios mais sustentáveis e tecnológicos leva inevitavelmente a pesquisas que visem à formulação de misturas mais complexas, que incluem adições de subprodutos provenientes de outros processos industriais e uma variedade de aditivos químicos que podem contribuir para melhorar o desempenho no concreto final. A utilização de matrizes cimentícias mais funcionais é uma importante estratégia, uma vez que materiais com maior desempenho e durabilidade maximizam a vida útil e a sustentabilidade<sup>33</sup>.

Sob essa perspectiva, as modificações a partir do emprego da nanotecnologia vêm ganhando destaque para a produção de materiais cimentícios ecoeficientes, contribuindo para o melhor controle da microestrutura do cimento hidratado assim como para a produção de materiais de alto desempenho<sup>35</sup>.

#### **1.1.5. Nanotecnologia utilizada em materiais cimentícios**

A nanotecnologia em áreas como a de materiais de construção ainda é pouco explorada, muito embora tenha grande importância no desenvolvimento de uma nova geração de materiais cimentícios mais tecnológicos, que possam apresentar elevado desempenho mecânico e maior durabilidade. Além disso há a possibilidade de obtenção de propriedades inovadoras como atividade catalítica e auto-limpante<sup>36, 37</sup>.

Por apresentarem elevada relação entre área específica e volume, as nanopartículas são quimicamente muito reativas. Assim, no cimento podem atuar como pontos de nucleação, acelerando o processo de hidratação e contribuindo para o fortalecimento da microestrutura no estado endurecido. Além disso, podem alterar de forma controlada o comportamento reológico, reduzir a porosidade, melhorar o desempenho mecânico e aumentar a durabilidade<sup>35</sup>.

Ademais, os nanomateriais podem ser eficientes para preencher os poros abertos do cimento hidratado de maneira a elevar as propriedades estruturais. As nanopartículas não atuam apenas como agentes de nucleação e no preenchimento dos poros, mas também no fortalecimento da zona de transição da interface (ITZ) entre a pasta de cimento e os agregados (areia, pedra, cal etc.), que compõem o concreto<sup>37-38</sup>.

Uma das preocupações mais frequentes relacionadas à adição de compostos nanométricos ao cimento é a agregação dos mesmos, o que pode reduzir os benefícios

do pequeno tamanho das partículas e diminuir a reatividade, potencializando a formação de regiões com concentração de tensão no material <sup>39</sup>. Logo, a agregação deve ser um fator considerado e explorado quando deseja-se incorporar nanopartículas em matrizes cimentícias.

Alguns estudos já se mostraram promissores no que diz respeito à adição de nanopartículas ao cimento. Exemplos são a utilização do dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) <sup>40</sup>, sílica ( $\text{SiO}_2$ ) <sup>41</sup>, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) <sup>42</sup>, óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) <sup>43</sup> e partículas de argila <sup>44</sup>. A formulação de materiais cimentícios funcionalizados por meio da incorporação de partículas nanométricas já é uma realidade, um caso bem-sucedido é o uso de  $\text{TiO}_2$  para a obtenção de concretos auto-limpantes, capazes de promover reações fotocatalisadas para a degradação de gases poluentes, como  $\text{NO}_x$ , monóxido de carbono, clorofenóis e aldeídos provenientes das emissões de automóveis e de indústrias. Os concretos auto-limpantes são produzidos industrialmente por algumas empresas e são empregados em fachadas de prédios, pavimentação de estradas, edifícios em regiões do Japão e Europa, por exemplo na Igreja do Jubileu em Roma, na Itália <sup>45</sup>.

Outra classe de aditivos que vem chamando atenção na construção civil, é a das nanoargilas sintéticas. A incorporação de nanopartículas de argila na matriz cimentícia podem contribuir para o aumento do desempenho mecânico, resistência à penetração de agentes agressivos, atuando ainda como agentes de nucleação dos produtos de hidratação, como da fase C-S-H <sup>46</sup>.

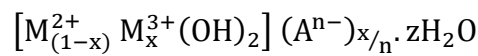
Os exemplos relatados demonstram o potencial das nanopartículas para a produção de materiais cimentícios de alto desempenho, mais sustentáveis e com propriedades singulares. Neste contexto, as argilas sintéticas conhecidas como hidróxidos duplos lamelares apresentam-se como possíveis nanopartículas que ao serem adicionadas ao cimento podem afetar positivamente as propriedades do material final. Isto se deve às diversas propriedades apresentadas por esses materiais, especialmente pelo efeito memória, que será amplamente explorada no decorrer desta dissertação.

## 1.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Os hidróxidos duplos lamelares são materiais da classe das argilas aniônicas, comumente conhecidas como compostos do tipo hidrotalcita. De maneira geral, as argilas aniônicas, sintéticas ou naturais, são formadas por lamelas de hidróxidos duplos contendo ânions no domínio interlamelar <sup>47</sup>. Naturalmente, as argilas aniônicas são

oriundas de formações metamórficas, além de serem encontradas em depósitos salinos, indicando que sua obtenção não necessariamente precisa ser em condições drásticas de alta temperatura e pressão <sup>48</sup>.

Os HDL foram sintetizados pela primeira vez na década de 1930 por Feitknecht <sup>49</sup>, através da precipitação controlada de soluções diluídas de cátions metálicos em meio básico. Ainda que não seja encontrado na natureza em abundância, a obtenção dos HDL em laboratório é relativamente simples e de baixo custo. De maneira geral, compostos do tipo hidrotalcita podem ser representado pela seguinte fórmula <sup>48, 50</sup>:

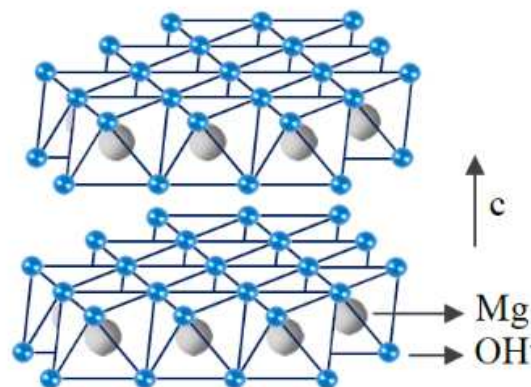


em que,

- $M^{2+}$  corresponde ao íon metálico divalente;
- $M^{3+}$  representa o cátion trivalente;
- $A^{n-}$  corresponde ao ânion com carga  $n^-$ , que ocupa o domínio interlamelar.

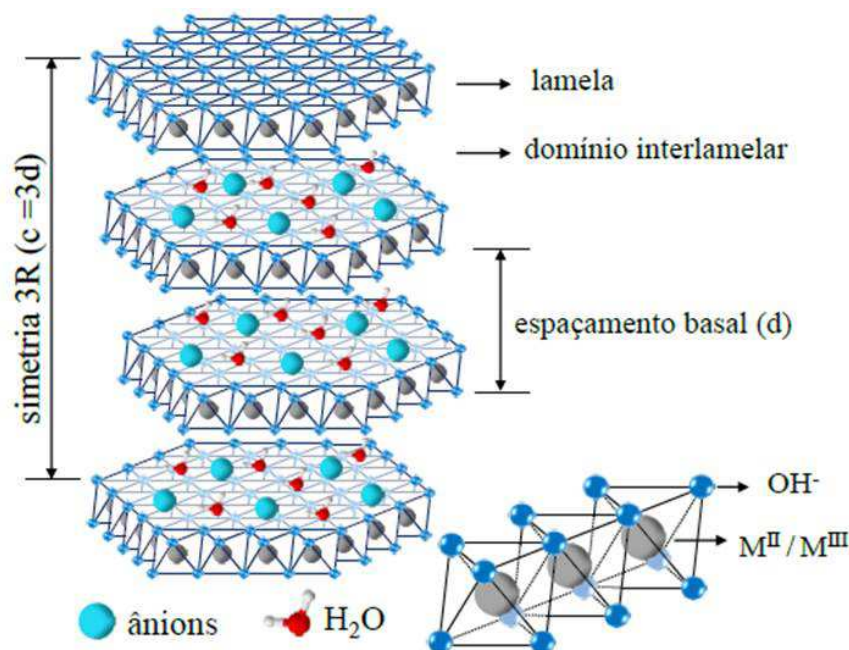
### 1.2.1. Estrutura dos HDL

Estruturalmente, o HDL pode ser considerado como sendo derivado do mineral  $Mg(OH)_2$ , denominado de brucita. A brucita apresenta estrutura com cátions magnésio localizados no centro de octaedros, cujo os vértices são ocupados por ânions hidroxilas. Os octaedros compartilham as arestas formando assim camadas planas e neutras, que são mantidas empilhadas através de ligações de hidrogênio (Figura 1.5 (a)) <sup>48</sup>.



**Figura 1.5:** Representação geral da estrutura do mineral brucita. Fonte: Santos <sup>51</sup>.

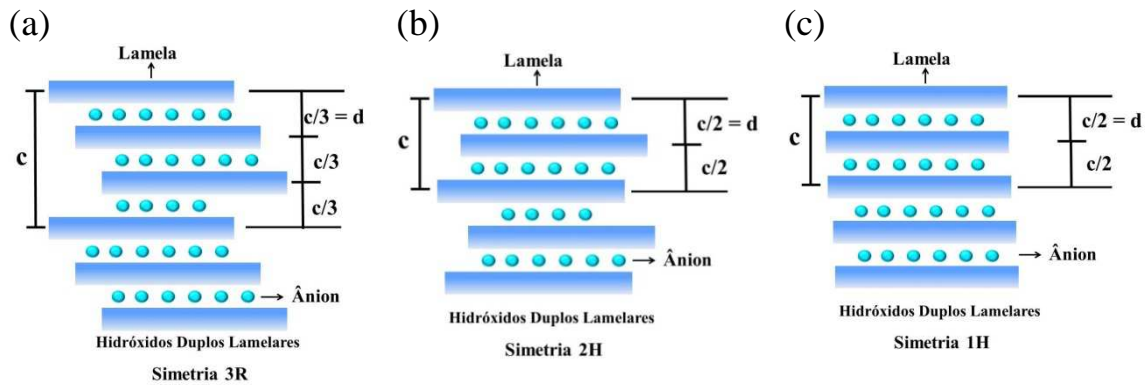
A estrutura do HDL difere do mineral brucita a partir da substituição isomórfica de parte dos cátions divalentes ( $M^{2+}$ ) por cátions trivalentes ( $M^{3+}$ ) e, como consequência as camadas inorgânicas passam a adquirir carga residual positiva. Para promover a eletroneutralidade do sistema, ânions ( $A^{n-}$ ) são intercalados entre as lamelas juntamente com moléculas de água, permitindo o empilhamento das camadas dos hidróxidos duplos ao longo do eixo  $c$ . Assim, as lamelas são mantidas unidas não somente por ligações de hidrogênio, como observado na brucita, mas ainda por interações eletrostáticas entre as camadas positivas e os ânions presente nos espaços interlamelares (Figura 1.6) <sup>47, 52</sup>.



**Figura 1.6:** Representação da estrutura geral do HDL. Fonte: Santos <sup>51</sup>.

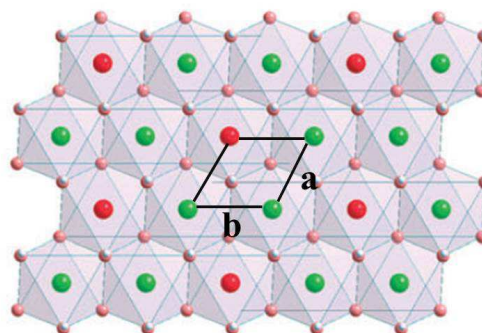
Os HDL podem apresentar dois tipos de sistemas cristalinos (romboédrico e hexagonal), que são distintos pelo modo com que as camadas inorgânicas encontram-se empilhadas. No sistema romboédrico (3R) o parâmetro  $c$  equivale a três vezes o espaçamento basal  $d$ , pertencendo ao grupo espacial R3m. Sendo essa simetria comumente observada tanto para os HDL sintéticos quanto para os naturais. Na Figura 1.7 são mostradas as diferentes maneiras de empilhamento das lamelas do HDL. Para a célula unitária hexagonal (2H), o valor de  $c$  será igual a duas vezes a distância basal e o grupo espacial é o P6mmc. O polítipo 2H é encontrado em HDL formados em condições de altas temperaturas e pressões. Outra possibilidade de sistema hexagonal é

a 1H, em que os átomos das lamelas coincidem com os átomos das lamelas subsequentes e o valor da distância basal é igual ao parâmetro  $c$ . Esse tipo de empilhamento é mais raro e está associado a HDL com elevado grau de hidratação e com ânions sulfatos ocupando os espaços interlamelares<sup>47,48,53,54</sup>.



**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 *et al.*<sup>48</sup>.

Para o sistema romboédrico 3R, mais comum na estrutura dos HDL, a reflexão dos planos basais (003), (006) permite determinar o parâmetro de rede  $c$ , enquanto que o valor de  $a$  pode ser definido a partir do plano cristalográfico (110). O parâmetro  $a$  na célula unitária está relacionado com a distância média entre dois cátions metálicos presentes nas lamelas, de maneira que o valor obtido será dependente do raio iônico dos mesmos (Figura 1.8). Por outro lado,  $c$  equivale a três vezes o espaçamento basal, sendo influenciado pela natureza e carga dos ânions intercalados, bem como da quantidade de água no domínio interlamelar<sup>55, 56</sup>.



**Figura 1.8:** Percepção do plano a-b da camada de hidróxidos duplos. Fonte: adaptado de FAN *et al.*<sup>57</sup>.

### 1.2.2. Composição do HDL

Na literatura é encontrada uma grande variedade de composições de HDL sintetizados a partir de diferentes combinações de cátions metálicos ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$ ) e com variações na razão  $M^{2+}/M^{3+}$ . O termo *duplo* refere-se a presença de ao menos dois tipos de cátions com valências diferentes. Os íons metálicos devem necessariamente possuir coordenação octaédrica e, para tal, o raio iônico deve estar em um intervalo de 0,50 a 0,74 Å. Para cátions maiores que os valores mencionados, como é o caso do  $Ca^{2+}$ , ainda é possível a formação da estrutura lamelar, no entanto a estrutura octaédrica será distorcida (coordenação 6+1) e instável. Em contrapartida, cátions com raios menores terão, preferencialmente, coordenação tetraédrica, o que inviabiliza formação do HDL<sup>50</sup>.

Outro parâmetro importante a ser considerado para a formação do HDL é a razão entre os cátions metálicos  $M^{2+}/M^{3+}$ , uma vez que irá interferir diretamente na densidade de carga das lamelas e conseqüentemente na quantidade de ânions necessária para promover a eletroneutralidade do sistema. Assim sendo, a razão ótima  $M^{2+}/M^{3+}$  para obtenção de HDL mais cristalino encontra-se na faixa de 1 a 6. Para valores abaixo de 1 irá predominar a formação de hidróxidos simples do metal trivalente, já quando a razão é superior a 6 será favorecido a obtenção de hidróxidos do metal divalente<sup>47, 58</sup>.

Ainda que seja mais comum, a combinação dos íons metálicos não se restringe exclusivamente a cátions di e trivalentes. Casos nos quais os cátions possuem valências variáveis ( $M^{1+}$ ,  $M^{4+}$ ,  $M^{6+}$ ) já são reportados na literatura, exemplos são os sistemas compostos por Li-Al<sup>59</sup>, Zn-Al-Ti<sup>60</sup>, Ni-Al-Mo<sup>61</sup>. Nesse contexto é possível sintetizar HDL no qual as lamelas são formadas por combinações de mais de dois tipos de cátions, tal como Zn-Al-Cu<sup>62</sup>, o que amplia cada vez mais o espectro de composições possíveis para o HDL, permitindo alterar uma série de propriedades para diferentes aplicações<sup>63</sup>.

Em relação aos ânions presentes nos domínios interlamelares, também é possível encontrar inúmeras possibilidades, como íons inorgânicos ( $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $Cl^-$  etc.) além de uma variedade de ânions orgânicos (polímeros, corantes, tensoativos, biomoléculas entre outros)<sup>64</sup>. A natureza, geometria, carga e orientação dos ânion intercalados serão fundamentais para determinar algumas características do HDL, tais como a magnitude dos espaçamentos basais e estabilidade da estrutura lamelar<sup>65</sup>.

Miyata determinou o espaçamento basal para diferentes ânions intercalados, os valores obtidos estão dispostos na Tabela 1.2 <sup>66</sup>.

**Tabela 1.2:** Espaçamento basal para diferentes ânions intercalados, considerando a estrutura HDLMgAl. Adaptado: Miyata <sup>66</sup>.

Ânions	Espaçamento basal (d) / nm
$\text{OH}^-$	0,755
$\text{CO}_3^{2-}$	0,765
$\text{F}^-$	0,766
$\text{Cl}^-$	0,786
$\text{Br}^-$	0,795
$\text{I}^-$	0,816
$\text{NO}_3^-$	0,879
$\text{SO}_4^{2-}$	0,858
$\text{ClO}_4^-$	0,920

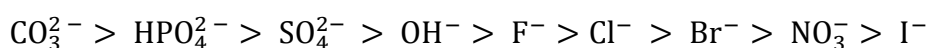
A estabilidade da estrutura lamelar é diretamente influenciada pela razão carga/raio dos ânions. Sendo que, para os íons que apresentam elevada relação carga/raio as forças de interação eletrostáticas, entre as camadas de hidróxidos duplos e os ânions intercalados serão superiores. Como resultado disso tem-se a formação de estruturas lamelares mais estáveis. Além disso, ânions com maior razão carga/raio possuirão maior tendência de serem intercalados nos espaços entre as lamelas <sup>47,66</sup>.

### 1.2.3. Propriedades dos HDL

Em razão da diversidade de composição de cátions e ânions, os HDL apresentam grande número de propriedades interessantes, que os tornam materiais muito estudados em diferentes áreas de aplicação. Dentre as propriedades mais notórias é possível citar a capacidade de troca aniônica, a estabilidade térmica e o efeito memória.

### 1.2.3.1. Capacidade de troca aniônica

No domínio interlamelar os ânions e as moléculas de água estão presentes de maneira desordenada, podendo mover-se livremente. Por este motivo, comumente os espaços entre as lamelas é considerado quase líquido, e a mobilidade dos ânions confere ao HDL a propriedade de troca aniônica<sup>48,58</sup>. Em geral, a reação de troca iônica é realizada a partir da dispersão de um HDL precursor na solução contendo o ânion de interesse, ou seja, o que irá substituir o íon inicialmente presente no domínio interlamelar. Para que a troca seja favorável é imprescindível que o ânion em solução possua maior capacidade de estabilizar a estrutura do HDL em comparação ao íon precursor<sup>67</sup>. Considerando que, a capacidade de estabilizar as camadas de hidróxidos duplos está intimamente relacionada com a razão carga/raio do íon interlamelar, Miyata ordenou alguns ânions inorgânicos de acordo com a tendência dos mesmos em ocuparem os espaços entre lamelas<sup>66</sup>.



Na sequência é perceptível que os melhores trocadores iônicos são aqueles que possuem menor interação eletrostática com as lamelas, como os ânions nitratos, que são mais facilmente substituídos durante a reação de troca iônica. A propriedade de troca aniônica observadas nos HDL possibilita o emprego destes materiais em várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, para a liberação controlada de fármacos<sup>68,69</sup>.

### 1.2.3.2. Estabilidade térmica

A estabilidade térmica apresentada pelos HDL é dependente de muitos fatores, entre eles: composição química, natureza do ânion intercalado, razão  $M^{2+}/M^{3+}$  e cristalinidade do material<sup>48</sup>. No entanto, por via de regra a decomposição térmica dos HDL é caracterizada por quatro eventos principais de perda de massa, que podem variar em relação a temperatura que ocorrem a depender do material<sup>70,71</sup>. São eles:

- i. Eliminação de moléculas de água fisissorvida na superfície dos cristalitos próxima a 100 °C;

- ii. Perda das moléculas de água presentes nos domínios interlamelares (denominada de água de hidratação). Normalmente, esta etapa é observada no intervalo de temperatura entre 100 e 200 °C;
- iii. Condensação da maior parte dos grupos hidroxilas quando a temperatura se encontra na faixa de 300 a 500 °C;
- iv. Decomposição dos ânions intercalados acima de 500 °C com a formação dos óxidos mistos.

Com a decomposição térmica do HDL, tem-se o colapso da estrutura lamelar, levando à formações de óxidos dos metais componentes, como  $M^{2+}O$ ,  $M^{3+}_2O_3$  e  $M^{2+}(M^{3+})_2O_4$ . Esse material derivado apresenta elevada área superficial, basicidade e metaestabilidade <sup>47</sup>.

Quando o HDL é submetido a calcinação em temperatura superior a 700 °C, ocorre a segregação e cristalização da fase espinélio ( $M^{2+}M^{3+}_2O_4$ ) juntamente com obtenção do óxido do metal divalente ( $M^{2+}O$ ). Esses óxidos com estrutura do tipo espinélio são muito estáveis e de significativo interesse para aplicações tecnológica, uma vez que apresenta inúmeras propriedades, tais como: alto ponto de fusão (~2100 °C), alta resistência a ataque químico, boa resistência mecânica (módulo de elasticidade próximo a 280 GPa), baixa expansão térmica ( $8,4 \times 10^6 \text{ K}^{-1}$ ), excelente propriedades óticas e catalíticas <sup>72,73,74</sup>.

### 1.2.3.3. Efeito memória

Devido ao caráter metaestável dos óxidos mistos, obtidos com o colapso da estrutura lamelar, é possível observar nesses sistemas uma propriedade singular, conhecida como *efeito memória*. O efeito memória consiste na regeneração da estrutura lamelar do HDL a partir do contato dos óxidos dos metais componentes com a água ou soluções aniônicas, de maneira que os óxidos são rapidamente reidratados e absorvem os ânions presentes no meio <sup>48</sup>. É importante esclarecer que o termo reconstrução deve ser utilizado somente quando no processo de regeneração é possível recuperar, além da estrutura lamelar, a composição do HDL precursor <sup>75</sup>.

Na literatura não há um acordo em relação ao mecanismo no qual ocorre a regeneração das camadas de hidróxidos duplos, no entanto algumas propostas foram relatadas. De acordo com Millange *et al.*, a recuperação da estrutura lamelar acontece a

partir da etapa de dissolução parcial dos óxidos mistos com posterior recristalização do HDL<sup>56</sup>.

Complementarmente, Mascolo e Mascolo propuseram que o efeito memória consiste em uma síntese direta do HDL, que ocorre como resultado da reação entre óxidos básicos forte (exemplo, MgO e CaO) e um óxido de caráter anfótero ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) em meio aquoso. Os óxidos mistos, formados com a calcinação do HDL, possuem baixa cristalinidade e boa homogeneidade de dispersão, requisitos fundamentais para elevada reatividade desses materiais, permitindo assim a conversão dos mesmos em HDL. Ainda, segundo os autores a presença de água é imprescindível para o sucesso da regeneração da estrutura lamelar e conseqüentemente o mecanismo de dissolução/recristalização se faz necessário<sup>76, 77</sup>.

Santos e colaboradores estudaram a regeneração da estrutura lamelar do HDL do sistema Zn-Al, induzida por água e solução do azo corante Acid Blue 113, utilizando para tal as técnicas de espalhamento de raios X a alto ângulo (WAXS do inglês “*wide-angle X-ray scattering*”) e espectroscopia de absorção de raios X (XAS do inglês “*X-ray absorption spectroscopy*”), ambas com resolução temporal. Os autores verificaram que a recuperação da nanoestrutura HDL foi limitada pela taxa de dissolução / reprecipitação dos óxidos mistos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e ZnO) e promovida por um mecanismo de nucleação e crescimento agregativo de lamelas de HDL esfoliadas. Além disso, os pesquisadores concluíram que para regeneração conduzida na solução do corante o empilhamento das lamelas foi limitado, devido ao impedimento estérico causado pela adsorção das moléculas do Acid Blue 113<sup>78</sup>.

A partir de análises de microscopia eletrônica de varredura Sato e colaboradores sugeriram que a regeneração da estrutura HDL ocorre topotaticamente, sem que haja a dissolução do material. Neste mecanismo a morfologia das camadas de hidróxidos duplos permanece inalterada, sendo apenas desempilhadas com a calcinação do HDL à 500 °C, de modo que o contato em soluções aniônicas e com a água irá favorecer novamente o empilhamento das lamelas<sup>79,80</sup>.

Como mencionado anteriormente, a formação da fase espinélio é favorecida com calcinação do HDL em elevadas temperaturas (~ 700 °C). Por ser muito estável, esses óxidos não apresentam efeito memória. Dessa forma, as condições nas quais é feita a decomposição térmica pode afetar significativamente a capacidade de regeneração da estrutura lamelar<sup>71</sup>.

O efeito memória apresentado pelos HDL foi de grande importância no decorrer do desenvolvimento desta dissertação. Isso porque, os óxidos mistos em contato com sistema cimento/água podem regenerar a estrutura do HDL, auxiliando no preenchimento de falhas e na imobilização de ânions indesejados durante o processo de hidratação da matriz cimentícia. Ademais, espera-se que a utilização de partículas de óxidos mistos como aditivos contribua para obtenção de propriedades melhores, além de promover mudanças positivas no comportamento reológico e na estrutura porosa do cimento hidratado. Caso essas hipóteses sejam confirmadas tem-se a expectativa de desenvolver concretos mais tecnológicos e sustentáveis.

#### 1.2.4. Aplicações do HDL na construção civil

Os HDL são materiais versáteis com elevado interesse para o setor industrial e acadêmico, sendo amplamente aplicados em liberação controlada de moléculas biológicas<sup>68,81</sup>, adsorção de poluentes aniônicos<sup>82,83</sup>, catálise<sup>84, 57</sup>, fotocatálise<sup>85</sup>, eletrocatalise para produção de H<sub>2</sub><sup>86, 87</sup>, como retardante de chamas<sup>88</sup>, entre diversas outras possibilidades de aplicações.

No que se refere à construção civil, a utilização do HDL destaca-se no campo de aditivos para desenvolvimento de formulações de materiais cimentícios. Na realidade os produtos de hidratação do cimento, como a fase AFm possuem estrutura em camadas, semelhante as observadas nos compostos do tipo hidrotalcita<sup>89</sup>. Essas características conciliadas com as diversas propriedades, inúmeras possibilidades de composição, métodos de síntese simples e custos relativamente baixos tornam os HDL bastante atrativos para aplicações em materiais cimentícios. Ademais, como mencionado anteriormente, o efeito memória e capacidade de troca aniônica apresentada pelos HDL permitem a utilização desses materiais para imobilização de ânions, que provocam a corrosão de estruturas metálicas no concreto armado<sup>90</sup>.

Na literatura são encontrados alguns trabalhos que incorporam partículas de HDL ao cimento, com intuito de alcançar propriedades mais aprimoradas. Chen e colaboradores pesquisaram a utilização do HDL CaAl(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) no sequestro de ânions cloreto, responsáveis pela corrosão de armaduras metálicas. Os autores relataram que a regeneração da estrutura lamelar foi promovida através da imobilização desses íons nos espaços entre as lamelas, viabilizando assim o aumento da durabilidade de estruturas armadas expostas a ambientes agressivos<sup>91</sup>.

O sistema  $\text{CaAl}(\text{NO}_3^-)$  também foi estudado por Xu *et al.* como potencial acelerador das reações de hidratação, permitindo o rápido endurecimento do concreto. Por análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raios X *in situ*, os pesquisadores concluíram que a utilização do HDL contribuiu para acelerar a precipitação dos produtos de hidratação. Além disso, os autores observaram o aumento da resistência a compressão do concreto, após a incorporação do HDL <sup>92</sup>.

Recentemente, Zuo e colaboradores empregaram o conceito de troca aniônica e sintetizaram HDL de Mg e Al intercalados com ânions nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), que são íons inibidores de corrosão, além de possuírem menor tendência de permanecerem nos domínios entre as lamelas em comparação com ânions cloreto, favorecendo a troca iônica no ambiente cimentício. Os resultados eletroquímicos realizados em solução simulada de poros de concreto demonstraram que as amostras contendo HDL apresentaram maior desempenho anticorrosivo com a liberação dos íons  $\text{NO}_2^-$  enquanto os ânions cloreto em solução foram absorvidos na estrutura lamelar do HDL. Segundo os autores, os resultados indicaram o potencial dos materiais sintetizados para retardar os processos corrosivos por cloreto na superfície de peças de aço de carbono <sup>93</sup>.

## **CAPÍTULO 2**

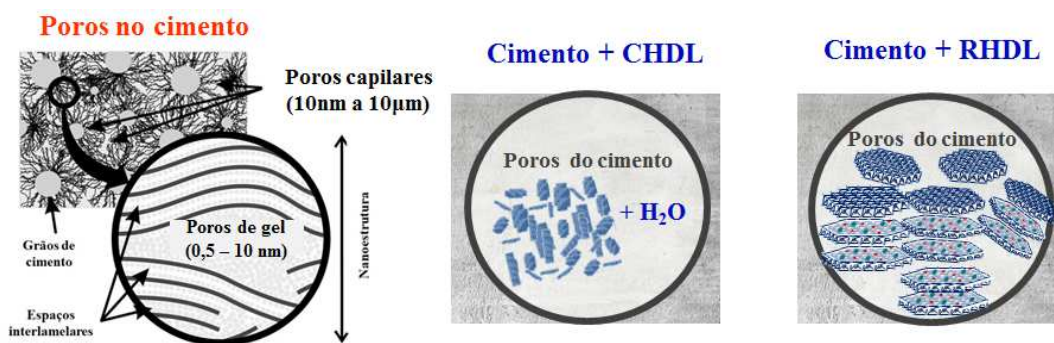
### **JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS**

## 2.1. Justificativas

Com base no cenário atual da indústria do cimento e a urgência em desenvolver novas formulações de materiais cimentícios com melhor desempenho e menor impacto ambiental, nesta dissertação buscou-se aumentar a eficiência e trabalhabilidade do cimento a partir da exploração do efeito memória dos hidróxidos duplos lamelares calcinados.

Os óxidos mistos obtidos a partir da calcinação do HDL em temperaturas moderadas (400°C-500 °C) são conhecido pelo chamado efeito memória <sup>48</sup>. Este efeito se manifesta quando os óxido mistos entra em o contato com água e/ou soluções aniônicas, levando a regeneração da estrutura lamelar do HDL por meio de processos de dissolução e precipitação <sup>77,78</sup>. Na literatura o efeito memória foi pouco explorado para a redução da porosidade nos materiais cimentícios.

Especificamente, no ambiente cimentício os óxidos mistos podem sofrer um processo de dissolução e precipitação das partículas de HDL no interior dos poros formados durante a consolidação da pasta. Este fenômeno pode levar ao preenchimento dos poros capilares e de gel da estrutura cimentícia, devido as dimensões nanométricas das estruturas HDL obtidas (Figura 2.1). Com isto, espera-se que a incorporação dos óxidos mistos possa contribuir melhorar a estrutura porosa do cimento hidratado e, como consequência, o aumento da durabilidade e da resistência mecânica do material.



**Figura 2.1.** Ilustração do preenchimento de poros no cimento após o efeito memória do HDL. Fonte: a autora.

O efeito memória do HDL promove, ainda, a imobilização de ânions indesejados ( $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{Cl}^-$ ), responsáveis pela corrosão do aço no concreto armado. Esta capacidade de troca iônica pode ser utilizada como ferramenta para diminuir o impacto da corrosão das estruturas metálicas, permitindo aumentar a durabilidade e vida útil do

concreto armado. Ademais, não se sabe como a adição dos óxidos mistos no cimento pode afetar os processos de nucleação, agregação e crescimento dos produtos de hidratação.

Portanto, buscou-se estudar as características estruturais do HDL, o mecanismo de regeneração dos óxidos mistos, além de avaliar a viabilidade do uso desses materiais como aditivos nanométricos, com intuito de aprimorar o comportamento reológico da pasta e melhorar as propriedades estruturais do cimento hidratado. Neste contexto, os objetivos desse trabalho de mestrado foram definidos considerando a problemática abordada e explorando as propriedades singulares apresentadas pelos HDL, principalmente o efeito memória.

## **2.2. Objetivo Geral**

Preparar óxidos mistos com efeito memória, que ao serem incorporados ao cimento permitam a regeneração da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares e com isto auxiliem no preenchimento dos poros capilares e de gel intrínsecos aos materiais cimentícios. Avaliar se a regeneração do HDL permiti imobilizar os íons responsáveis pelos processos corrosivos das armaduras metálicas. Por fim, pretende-se estudar a influência das partículas de HDL no comportamento reológico, no processo de hidratação e na estrutura porosa do cimento.

## **2.3. Objetivos Específicos**

Para alcançar o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar o HDL (MgAl) intercalado com ânions carbonato utilizando o método de coprecipitação a pH constante;
- Obter os óxidos mistos dos metais componentes a partir da decomposição térmica do HDL;
- Promover a regeneração da estrutura lamelar do HDL em diferentes soluções, a saber, água deionizada, água de cimento e soluções simulando o ambiente do concreto no início da hidratação do cimento e depois do processo de carbonatação (SCPS1 e SCPS2, respectivamente);

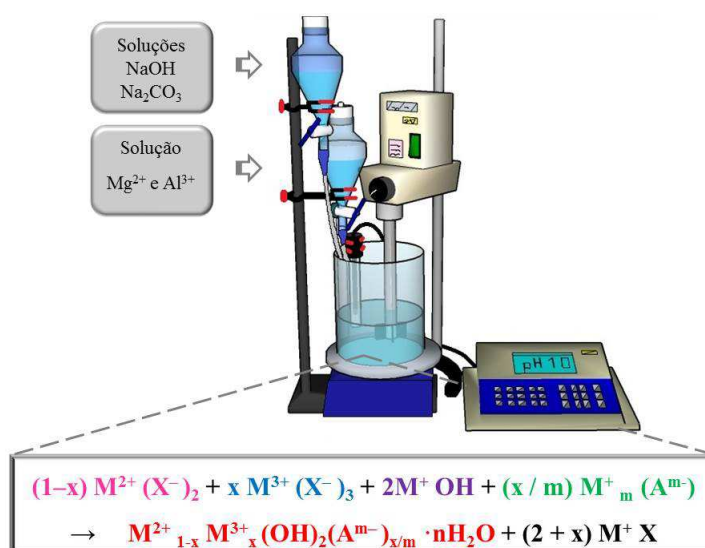
- Investigar a cinética de regeneração dos óxidos mistos em água deionizada e água de cimento, assim como as características estruturais do HDL antes e após a regeneração;
- Estudar a influência da adição dos óxidos no comportamento reológico e no processo de hidratação da pasta de cimento;
- Analisar as mudanças na estrutura porosa da pasta de cimento hidratado após a adição das partículas de óxidos mistos.

## **CAPÍTULO 3**

### **MATERIAIS E MÉTODOS**

### 3.1. Síntese do HDL

A síntese do HDL  $Mg_{0,7}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15} \cdot nH_2O$  foi realizada a partir do método convencional de coprecipitação a pH constante, seguindo a metodologia descrita por Santos *et al.*<sup>78</sup>. Inicialmente, a solução contendo 48,0 mmol de  $Mg(NO_3)_2$  e 24,0 mmol de  $Al(NO_3)_3$  em 250 mL de água foi adicionada gota a gota, sob vigorosa agitação mecânica, à 1,00 L de  $H_2O$  deionizada. Durante a síntese o pH foi mantido constante em 10, para isso adicionou-se lentamente uma solução de  $Na_2CO_3$  (contendo 72,0 mmol do sal em 250 mL de água deionizada) utilizando um titulador potenciométrico automático Quimis modelo Q799D2. Quando a solução de  $Na_2CO_3$  chegou ao fim, o controle do pH passou a ser feito pela a adição da solução de  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  de  $NaOH$ . Na Figura 3.1 a equação global para obtenção do HDL é apresentada em conjunto com o esquema ilustrativo da síntese.



**Figura 3.1:** Esquema da montagem para síntese de HDL pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora.

Ao término da síntese, a mistura resultante foi deixada sob agitação magnética por 24 h para que a cristalização continuasse ocorrendo (envelhecimento). Os produtos em suspensão foram separados da solução aquosa, ressuspensos em uma nova solução de  $0,29 \text{ mol L}^{-1}$   $Na_2CO_3$  e então direcionados ao tratamento hidrotérmico a  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  por 24 h em recipiente fechado, cuja pressão é resultante de aproximadamente 50% do volume vazio (preenchido pelos gases). Os sólidos obtidos foram lavados com aproximadamente 500 mL de água deionizada e centrifugados 5 vezes, descartando o sobrenadante em cada ciclo. O material resultante foi seco em dessecador em presença

de sílica gel e à pressão reduzida. Após seca, a amostra foi macerada em almofariz e passada em uma peneira de 150 mesh para melhorar a uniformidade no tamanho dos grânulos. O material obtido foi nomeado como HDL.

### 3.2. Obtenção dos óxidos mistos

A partir dos resultados de análise termogravimétrica obtidos para o HDL sintetizado determinou-se a temperatura de calcinação para preparar os óxidos mistos dos metais componentes. Com isso, a decomposição térmica foi feita em atmosfera de ar utilizando uma mufla, e a temperatura de calcinação foi de 500 °C por 60 min com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. O material obtido após calcinação foi armazenado em pote de plástico e devidamente vedado. Em seguida caracterizado e utilizado em experimentos de regeneração em diferentes soluções. O óxido misto foi denominado como CHDL.

### 3.3. Regeneração do HDL

O estudo do efeito memória dos HDL foi feito a partir do contato dos óxidos mistos com água deionizada, soluções simuladas de poros de concreto (SCPS1 e SCPS2) e água de cimento. As soluções SCPS1 e SCPS2 foram utilizadas a fim de simular o ambiente cimentício com composições variáveis. Assim diferentes sais foram empregados durante o preparo das soluções e as concentrações dos mesmos estão dispostas na Tabela 3.1<sup>94, 95</sup>.

**Tabela 3.1:** Composição das soluções simuladas de poros de concreto.

SCPS1		SCPS2	
Composto	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Composto	Concentração (mol L <sup>-1</sup> )
KOH	0,3	CaCO <sub>3</sub>	0,001
NaOH	0,1	NaSO <sub>4</sub>	0,002
Ca(OH) <sub>2</sub>	0,01	NaCl	0,0014
NaSO <sub>4</sub>	0,002		
<b>pH = 14</b>		<b>pH = 8</b>	

A água de cimento foi previamente preparada utilizando cimento Portland CPV Nacional, cuja composição está descrita na Tabela 3.2. Primeiramente, adicionou-se água deionizada ao cimento em uma razão 1:1 (m/m) e, então, a mistura foi centrifugada para separar a fase líquida. O pH medido da solução obtida foi igual a 14.

**Tabela 3.2:** Composição química do cimento Portland CPV Nacional. Fonte: Abrão<sup>96</sup>

Composto	%
CaO	59,7
SiO <sub>2</sub>	19,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,6
SO <sub>3</sub>	3,0
MgO	1,3
Na <sub>2</sub> O	0,3
K <sub>2</sub> O	0,9
TiO <sub>2</sub>	0,2

Os experimentos de regeneração foram iniciados adicionando, separadamente, 1 mL das soluções em 200 mg do óxido misto, resultante da calcinação. Após 3 h de contato, as amostras foram secas em dessecador na presença de sílica gel à baixa pressão. A nomenclatura adotada para os materiais regenerados é mostrada na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3:** Nomenclatura das amostras regeneradas em diferentes soluções. Fonte: a autora.

Solução avaliada	Nomenclatura do material regenerado
Água deionizada	RHDL-A
Água de cimento	RHDL-C
SCPS1	RHDL-SCPS1
SCPS2	RHDL-SCPS2

### 3.4. Caracterizações

#### 3.4.1. Difração de raios X (DRX)

Os padrões de difração de raios X para as amostras de HDL, CHDL e após a regeneração, foram obtidos na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), utilizando detector Mythen 1K e monocromador Si (111) ajustado para a energia de 8 keV ( $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ ). Para acompanhar a decomposição térmica do HDL utilizou-se um forno acoplado e os dados foram coletados *in situ* durante o aquecimento desde a temperatura ambiente até 500 °C com taxa de aquecimento 5 °C min<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2. Termogravimetria (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas para a amostra HDL sob atmosfera de oxigênio com fluxo de 100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> em um equipamento SDT Q600 (TA Instruments). As decomposições térmicas foram monitoradas entre a temperatura ambiente e 800 °C, além disso foi realizada uma isoterma a 500 °C por 60 min.

#### 3.4.3. Espectroscopia vibracional molecular na região do infravermelho com acessório de reflectância total atenuada (FTIR/ATR)

As medidas de FTIR/ATR foram realizadas utilizando Espectrofotômetro FTIR Bruker Vertex 70 e os espectros foram obtidos na faixa de número de onda entre 400 e 4000 cm<sup>-1</sup>. Para a água de cimento a análise de espectroscopia na região do infravermelho foi realizada utilizando uma pastilha de KBr e adicionando uma gota da solução na mesma.

#### 3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias dos materiais foram avaliadas por MEV, empregando um microscópio de varredura de alta resolução FEG-MEV (JEOL 7500F). As amostras foram suportadas em filme condutor de carbono e recobertas com filme de carbono. Simultaneamente às análises de MEV realizou-se a determinação dos elementos presentes na amostra regenerada em água de cimento a partir da técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

### 3.4.5. *Isotermas de fisissorção de nitrogênio*

A superfície específica e informações sobre a porosidade e a distribuição de tamanho dos poros, foram obtidas pela análise das isotermas de fisissorção de nitrogênio. As medidas foram feitas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido (77 K), em um analisador de isotermas de adsorção de gases (ASAP2000, Micromeritics), que permite avaliar a textura de sólidos micro e mesoporos, no intervalo de pressão relativa entre 0,002 e 0,998. Para tal, as amostras foram previamente degasadas sob vácuo a 150 °C por 12 h. A área específica e a distribuição de tamanho de mesoporos dos materiais foram analisadas empregando o métodos de Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barret, Joyner e Halenda (BJH), respectivamente <sup>97</sup>.

### 3.4.6. *Espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS)*

Para acompanhar a cinética de regeneração da estrutura do HDL a partir dos óxidos mistos em presença de água de deionizada e água de cimento, utilizou-se a técnica WAXS *in situ* na linha de luz SAXS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente com um feixe de raios X monocromático ( $\lambda = 1,55 \text{ \AA}$ ) e um detector bidimensional (Pilatus 300k) localizado a 233,8 mm da amostra, registrando a intensidade do espalhamento  $I(q)$  em função do módulo do vetor de espalhamento ( $q$ ). Nestas condições também foram conduzidos o estudo da cinética de regeneração para o CHDL à 200 e 700 °C em contato apenas com água de cimento. O tempo de ensaio em todas as amostras foi de 3 horas de contato dos óxidos com as soluções avaliadas.

## 3.5. **Adição dos óxidos mistos na pasta de cimento**

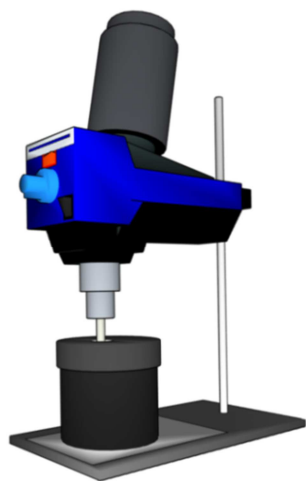
Para avaliar a regeneração da estrutura lamelar do HDL na pasta do cimento, foram realizadas análises de WAXS nas amostras secas com as condições descritas acima. As amostras foram previamente preparadas seguindo o método descrito por WU *et al* <sup>98</sup>. Primeiramente, uma amostra referência foi feita com a adição de 0,5 mL de água deionizada em 1,0 g de cimento Portland CPV nacional. A inserção das partículas do CHDL foi realizada nas proporções de 3 e 10 % (m/m) ao cimento contendo 0,5 mL de H<sub>2</sub>O deionizada. O tempo de hidratação de todas as amostras (0 %, 3 % e 10 % de CHDL) foi de três dias. Após este período o bloco de cimento obtido foi macerado e então analisado por WAXS.

### 3.6. Comportamento reológico da pasta de cimento

A análise do comportamento reológico da pasta de cimento antes e após a adição do CHDL foi feita a partir de ensaios oscilatório e de escoamento, empregando um reômetro AR2000 e geometria de placas paralelas. Um adesivo texturizado foi fixado na superfície de cada placa, como mostrado na Figura 3.2.

Primeiramente, as amostras foram preparadas utilizando um misturador mecânico (Figura 3.2(a)). O procedimento de mistura foi igual para todas as amostras, a fim de evitar variações no comportamento reológico em decorrência desta etapa. Em um recipiente de aço inox adicionou-se o cimento Portland CPV, o CHDL e água deionizada, que foram manualmente misturados por 1 min. Em seguida, realizou-se agitação mecânica de 1000 rpm por 1 min, com uma pausa de 30 s para remover a amostra das paredes do recipiente, retornando para a agitação mecânica que durou mais 1 min. As amostras foram preparadas com as composições apresentadas na Tabela 3.4, considerando a densidade do CHDL ( $2,069 \text{ g mL}^{-1}$ ), previamente determinada por picnometria de gás He.

(a)



(b)



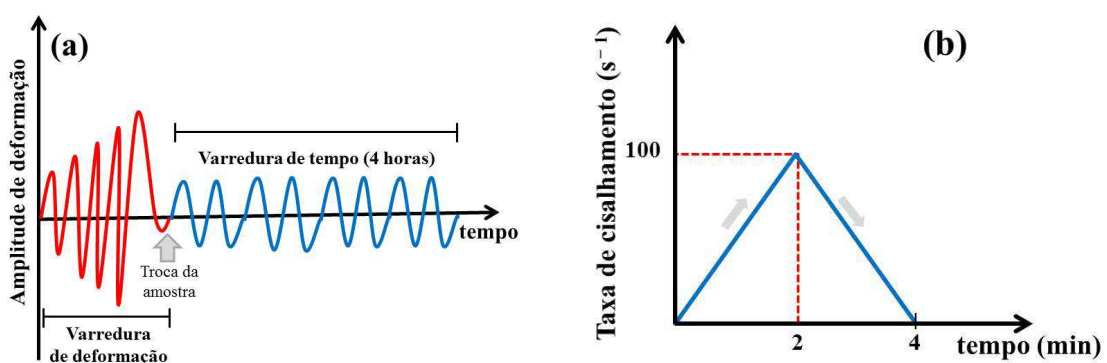
**Figura 3.2:** (a) agitador mecânico utilizado no preparo das amostras e (b) reômetro AR2000 com geometria de placas paralelas. Fonte: a autora.

**Tabela 3.4:** Composição e nomenclatura das amostras para os ensaios reológicos.

Fonte: a autora.

Porcentagem de CHDL % (v/v)	Massa de CHDL (g)	Massa de cimento (g)	Volume de H <sub>2</sub> O (mL)	Nomenclatura
0	0	50	20	0% CHDL
0,50	0,1680	49,75	20	0,5% CHDL
1,00	0,3360	49,50	20	1,0% CHDL
2,00	0,6720	49,00	20	2,0% CHDL

Após o procedimento de mistura, as amostras foram colocadas no reômetro e comprimidas entre as placas paralelas até atingir espaçamento de 1 mm, e então foram iniciados os ensaios oscilatórios ou de escoamento. Conforme exemplificado na Figura 3.3 (a), o ensaio oscilatório foi feito em duas etapas: varredura de amplitude de deformação e varredura de tempo. A etapa de varredura de amplitude de deformação foi realizada para determinar a deformação crítica, para tal variou-se a amplitude de  $2,0 \times 10^5$  a  $10^{-1}$  e a frequência foi mantida constante em 1 Hz. Em seguida, trocou-se a amostra para iniciar o ensaio de varredura de tempo com frequência de 1 Hz e amplitude de deformação constante em  $10^{-4}$  (inferior à deformação crítica) por 4 h. Esses parâmetros foram empregados garantindo que as medidas fossem realizadas no regime viscoelástico linear da pasta, com intuito de impedir perturbações na evolução da microestrutura durante o ensaio<sup>99</sup>.



**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.

Por fim, as amostras foram direcionadas para os ensaios de escoamento após 15 min do início da mistura. Nos ensaios de fluxo uma taxa crescente de cisalhamento (0 a 100 s<sup>-1</sup>) foi aplicada durante 2 min, seguida de uma desaceleração (100 a 0 s<sup>-1</sup>) por mais 2 min (Figura 3.3(b))<sup>100</sup>.

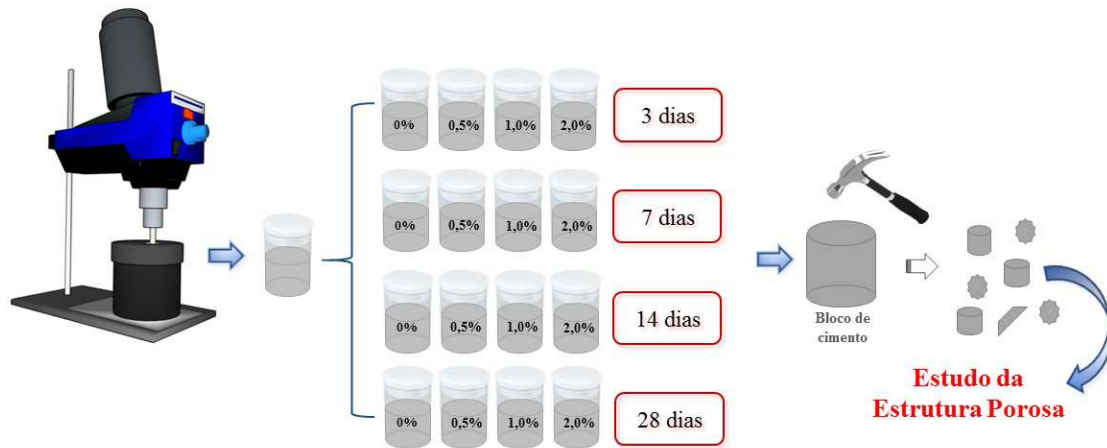
### 3.7. Fluxo de calor durante as reações de hidratação

A quantificação do calor liberado durante as reações de hidratação foi realizada utilizando a técnica de calorimetria de condução isotérmica para as diferentes formulações das pastas de cimento (0%; 0,5%; 1,0%, 2,0% de CHDL). As amostras foram previamente preparadas, com a mesma composição descrita na seção 3.6, e as misturas foram feitas em três etapas. Na primeira etapa adicionou-se a água ao pó (cimento + CHDL) por 5 s. Em seguida, com auxílio de uma espátula misturou-se, manualmente, a pasta de cimento por 50 s. Por fim, a pasta foi submetida a agitação mecânica com rotação de 1000 rpm por 90 s. Após o preparo das misturas, as amostras foram direcionadas para calorímetro de condução isotérmica da marca *Thermometric* modelo *TAMAir* de oito canais. Os ensaios foram realizados durante 72 h com temperatura constante de 23 °C<sup>96,101</sup>.

### 3.8. Estudo da estrutura porosa do cimento hidratado

A influência da adição de 0%, 0,5%, 1,0% 2,0% CHDL na estrutura porosa do cimento foi avaliada variando-se o tempo de hidratação (3, 7, 14 e 28 dias). Primeiramente, as amostras foram preparadas seguindo o procedimento de mistura reportado na seção 3.6, e em seguida as pastas obtidas foram colocadas em recipientes de plástico devidamente vedado, a fim de evitar a evaporação da água.

Ao passar 3, 7, 14 e 28 dias de hidratação, os blocos de cimento formados foram quebrados em peças menores (Figura 3.4) e então direcionados às análises de porosimetria por intrusão de mercúrio. Além disso, realizou-se estudo da isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> para o cimento (contendo 0%, 0,5%, 1,0% 2,0% CHDL) com tempo de hidratação superior a 28 dias. As condições empregadas nas diferentes técnicas são descritas abaixo.



**Figura 3.4:** Diagrama do preparo de amostra para análise da estrutura porosa. Fonte: a autora.

### 3.8.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio

A distribuição de tamanho de poros nas amostras de cimento hidratado com e sem adição de CHDL foi determinada utilizando o aparelho AUTOPOREIII da Micromeritics com porta amostra (penetrômetro) para sólidos com volume de 5,9673 mL e constante capacitiva de 3,6316  $\mu\text{L} / \text{pF}$ . Os ensaios foram conduzidos aplicando pressão isostática entre 3,45 e  $3,45 \times 10^5$  kPa. O tamanho dos poros foi calculado com auxílio da equação de Washburn<sup>102</sup>, usando os valores tensão superficial e ângulo de contato do mercúrio de  $0,489 \text{ N m}^{-1}$  e  $135^\circ$ , respectivamente.

### 3.8.2. Isotermas de fisissorção de nitrogênio

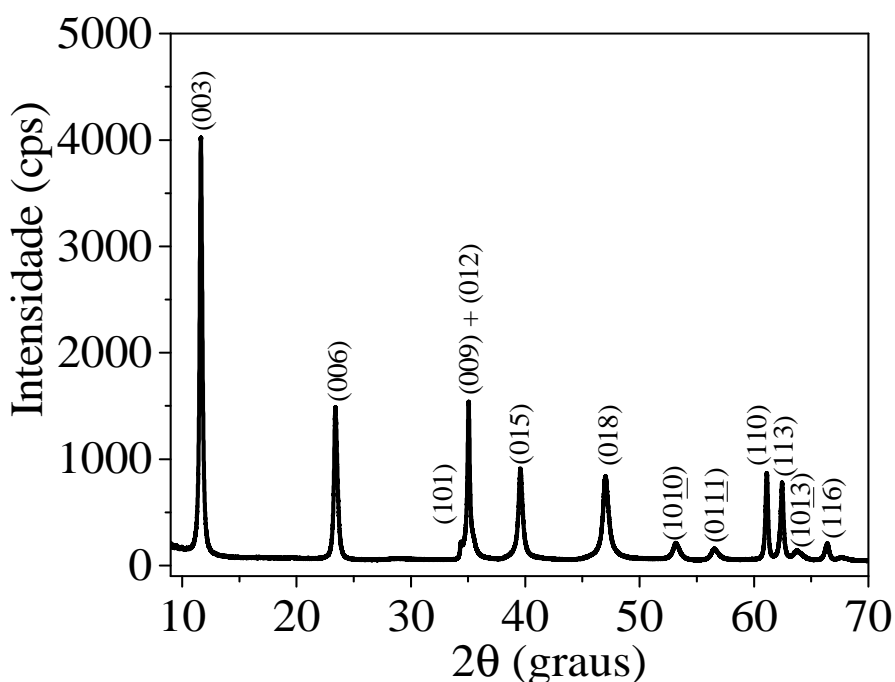
Após 28 dias de hidratação foram realizados os ensaios de adsorção/dessorção de  $\text{N}_2$  utilizando as condições descritas na secção 3.4.5.

## **CAPÍTULO 4**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

#### 4.1. Estrutura cristalina do HDL

Os padrões de difração de raios X no pó para o HDL  $Mg_{0,7}Al_{0,3}(CO_3)_{0,15} \cdot zH_2O$  é apresentado na Figura 4.1. No difratograma são observados os picos de difração dos planos basais característicos da estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (JCPDS 14-0191). Dentre eles, os planos (00 $l$ ) [(003), (006) e (009)] são atribuídos ao empilhamento das lamelas. Assim, a síntese pelo método de coprecipitação a pH constante foi eficaz na obtenção do HDL. A distância basal foi determinada empregando-se a equação de Bragg ( $d_{00l} = \lambda / 2\text{sen}\theta$ ) para as posições dos picos (003) e (006), cujo espaçamento basal calculado foi igual a 0,761 nm, ou seja, próximo ao valor reportado na literatura para intercalação de ânions carbonato (Tabela 1.2)<sup>66</sup>. Para calcular o tamanho médio de cristalito na direção  $c$  utilizou-se a equação de Scherrer<sup>103</sup> ( $D = k\lambda / \beta\text{cos}\Theta$ ), com  $k$  igual a 0,9, e o valor obtido foi de 30,8 nm.

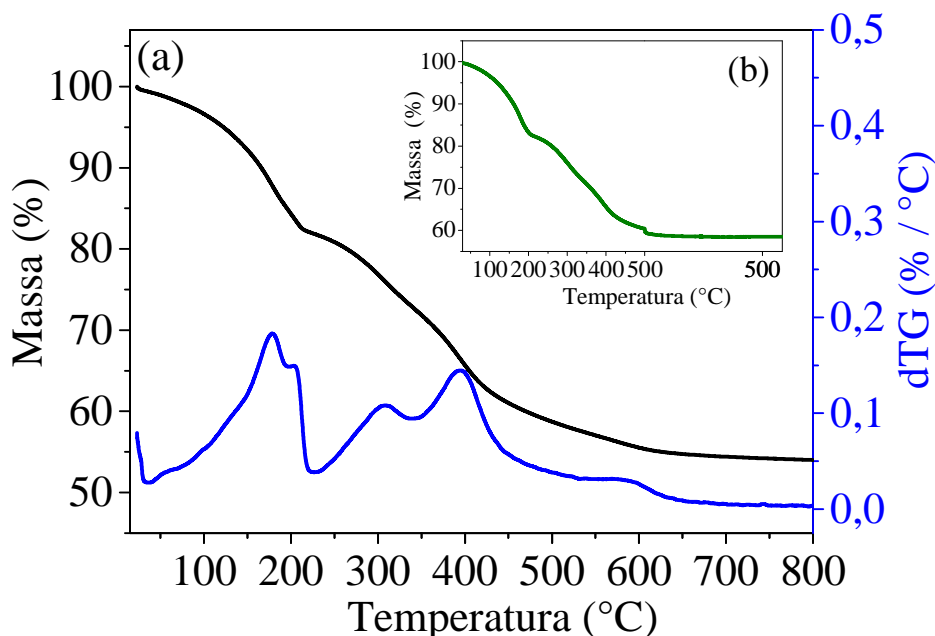


**Figura 4.1:** Difratograma de raios X para o HDL obtido pelo método de coprecipitação a pH constante. Fonte: a autora.

#### 4.2. Decomposição térmica do HDL

O estudo da decomposição térmica do HDL foi indispensável para verificar a temperatura na qual o material deveria ser calcinado, a fim de obter os óxidos mistos dos metais componentes. Para isso, utilizou-se a análise termogravimétrica e o perfil apresentado pelo HDL é mostrado na Figura 4.2 (a). Em 500 °C foi realizada uma

isoterma por 1 h (Figura 4.2(b)). Este procedimento foi adotado para promover o colapso da estrutura lamelar do material e, conseqüentemente, a formação do óxido misto. Normalmente, a etapa de calcinação do HDL é feita entre 450 e 500 °C <sup>104</sup>.



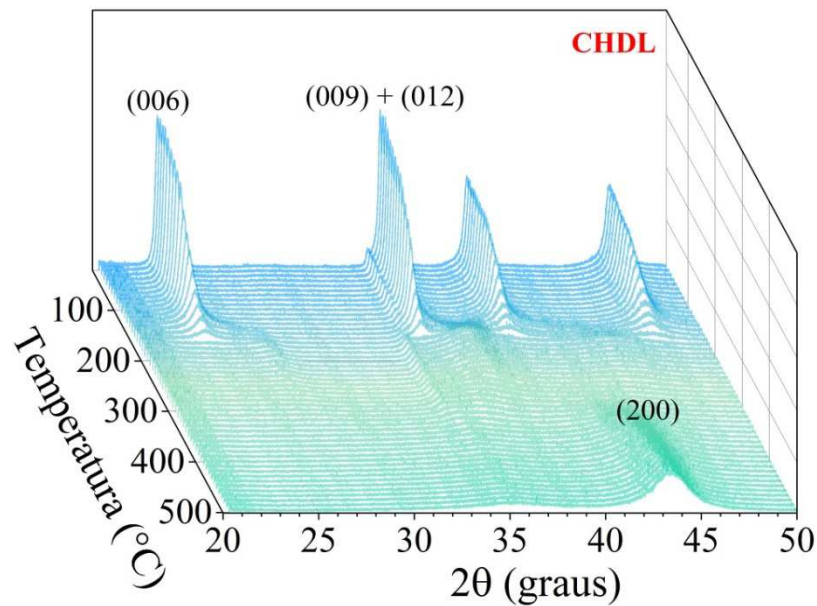
**Figura 4.2:** (a) Curva de análise termogravimétrica para HDL e (b) Perfil da isoterma realizada a 500 °C por uma hora. Fonte: a autora.

A curva termogravimétrica para o HDL apresenta quatro etapas de decomposição térmica. O primeiro evento ocorre entre a temperatura ambiente até 220 °C e pode ser associado às perdas de moléculas de água adsorvidas na superfície do cristalito e intercaladas entre as lamelas. As moléculas de água adsorvidas são eliminadas até 110 °C e com a elevação da temperatura para aproximadamente 200 °C tem-se a saída da água presente nos domínios interlamelares, conhecida como água de hidratação. A região em torno de 300 °C está relacionada com a condensação dos grupos hidroxila das lamelas, com a liberação na forma de moléculas de água. Assim, nessa faixa de temperatura inicia-se a formação dos óxidos mistos. A terceira etapa, entre 350 e 500 °C, corresponde a decomposição dos ânions carbonato intercalados. Após 500 °C não são observadas perdas expressivas de massa e para preservar as características dos óxidos mistos optou-se por utilizar essa temperatura no tratamento térmico nas próximas etapas. Esse resultado pode ser confirmado pela isoterma à 500 °C realizada durante 1 h, em que não verificou-se fenômenos térmicos significativos durante esse tempo.

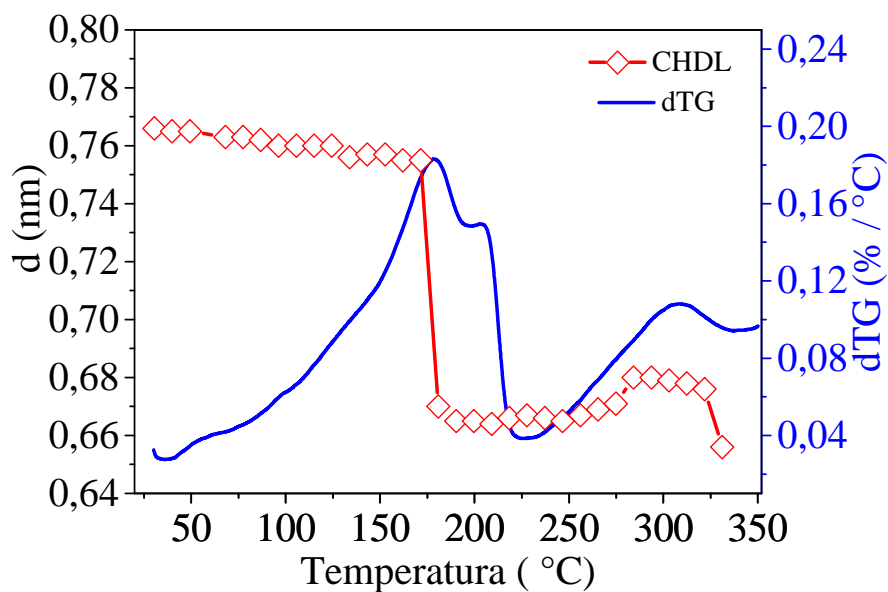
Por fim, em torno de 550 e 650 °C tem-se a decomposição de ânions remanescentes e de grupos hidroxilas residuais. Para as temperaturas superiores a 700 °C não se verificam fenômenos térmicos de perdas de massa, mas ocorre a segregação e cristalização dos óxidos de MgO e óxido espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )<sup>48, 105</sup>.

Além da análise termogravimétrica, a decomposição térmica do HDL foi acompanhada *in situ* por DRX. Os picos basais (006) e (009), característicos da estrutura lamelar do HDL, foram monitorados no decorrer do processo de aquecimento. Na Figura 4.3 é possível verificar a diminuição da intensidade dos picos basais com o aumento da temperatura, indicando mudanças na estrutura cristalina do material. A gradual diminuição na intensidade dos picos até o desaparecimento total dos mesmos evidencia o colapso da estrutura lamelar. Em contrapartida, observa-se o aparecimento de um pico na região de  $2\theta$  próximo a 44°, que está associado ao plano cristalográfico (200) do óxido de magnésio de baixa cristalinidade.

Nota-se ainda, que o aumento da temperatura leva ao deslocamento dos picos basais para valores maiores de  $2\theta$ , como consequência da diminuição do espaçamento basal associado aos fenômenos de perdas de moléculas de água e de ânions carbonato intercalados entre as lamelas<sup>56</sup>. A variação da distância basal foi determinada a partir do deslocamento do pico (006) para as diferentes temperaturas, e o perfil obtido é apresentado na Figura 4.4, juntamente com o resultado da derivada da curva termogravimétrica (dTG). Para as temperaturas inferiores à 100 °C não são observadas variações significativas nos valores de espaçamento basal, que se mantém próximo a 0,76 nm, confirmando que nessa faixa de temperatura ocorre a remoção de água adsorvida. À medida que a temperatura aumenta entre 150 e 200 °C é observado um evento térmico intenso segundo o comportamento da dTG, acompanhado da diminuição abrupta do espaçamento basal (~ 0,66 nm), em razão da saída das moléculas de água de hidratação. Na região próxima a 300 °C tem-se a condensação dos grupos hidroxilas, que compõem as lamelas, e o valor de distância basal permanece próximo a 0,67 nm. Por fim, acima de 350 °C ocorre o colapso da estrutura lamelar em consequência da eliminação dos ânions carbonato presente nos domínios interlamelares. Com isso, os picos basais desaparecem por completo dando lugar à formação dos óxidos mistos<sup>78</sup>.



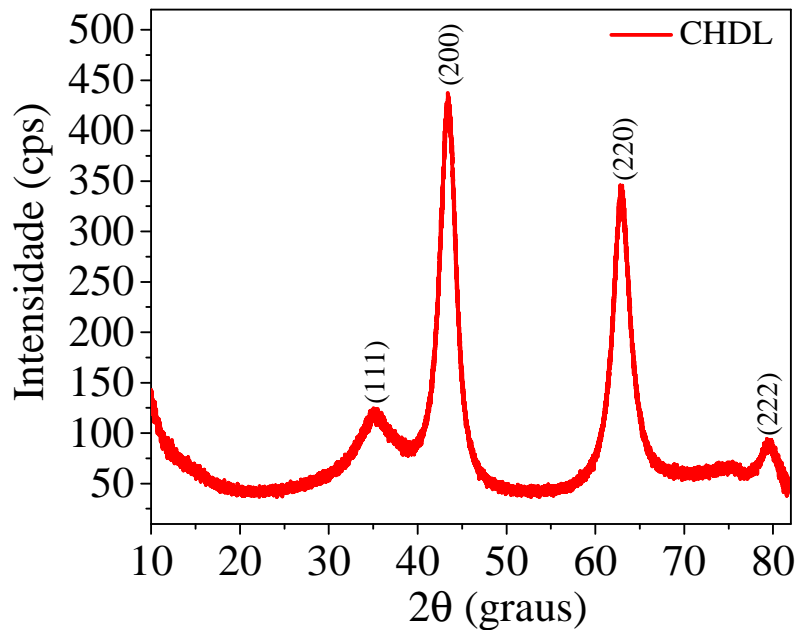
**Figura 4.3:** Monitoramento *in situ* por difração de raios X da decomposição térmica do HDL provocada pelo aquecimento da temperatura ambiente até 500 °C. Fonte: a autora.



**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.

O perfil de difração do CHDL (Figura 4.5) mostra a ausência dos picos basais (003), (006) e (009), como consequência do colapso da estrutura lamelar durante a calcinação do HDL. A formação da fase nanocristalina de MgO é evidenciada no difratograma pela presença de picos referentes aos planos cristalográficos (111), (200), (220) e (222) (COD 64930). Em relação à formação de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não foi possível verificar picos característicos da fase cristalina, ou ainda, devido a uma sobreposição dos picos característicos do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com os apresentados pelo MgO. Todavia, pode-se inferir a

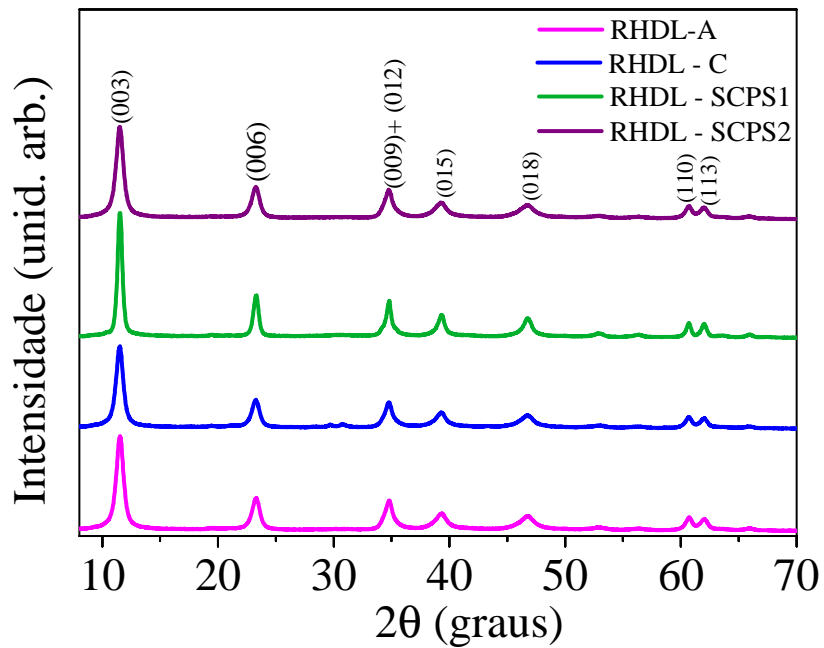
partir desses resultados que houve a formação dos óxidos mistos com a calcinação do HDL nas condições descritas. O tamanho médio do cristalito do MgO foi determinado a partir do plano cristalográfico (200) e o valor obtido foi de 4,13 nm.



**Figura 4.5:** Difratoograma de raios X do CHDL calcinado a 500°C. Fonte: a autora.

### 4.3. Regeneração da estrutura lamelar do HDL

Os difratogramas de raios X para as amostras regeneradas em diferentes soluções são mostrados na Figura 4.6. Em todos os casos é possível verificar o reaparecimento dos picos basais (00 $l$ ) [(003), (006) e (009)], comprovando que houve a reestruturação do HDL após o contato dos óxidos mistos com as soluções aquosas utilizadas.



**Figura 4.6:** Difratomogramas 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.

Os valores de distância basal e tamanho médio de cristalito foram determinados a partir das informações retiradas dos difratogramas (Tabela 4.1). Os espaçamentos basais calculados foram próximos a 0,77 nm, indicando que a reconstrução da estrutura lamelar ocorre, preferencialmente, a partir da intercalação de ânions carbonatos presentes nas soluções estudadas. Em especial, para a água deionizada é possível que íons hidroxilas, provenientes da hidrólise da água, tenham contribuído para a regeneração das lamelas e/ou íons carbonato remanescentes, que não foram totalmente eliminados na calcinação a 500 °C. As soluções simuladas de poros de concreto reproduzem duas condições rotineiras, a primeira (SCPS1) está relacionada com o contato imediato do cimento com água, no qual o pH é 14. Já a segunda condição (SCPS2) assemelha-se ao ambiente do concreto em que houve o início do processo de carbonatação, que leva a corrosão de estruturas armadas em decorrência da diminuição do pH até 8.

**Tabela 4.1:** Valores de distância basal e tamanho médio de cristalito para as amostras regeneradas em diferentes soluções aquosas. Fonte: a autora.

Amostra	d (nm)	Tamanho médio de cristalito (nm)
RHDL - A	0,766	10,7
RHDL - C	0,766	10,9
RHDL - SCPS1	0,766	16,4
RHDL - SCPS2	0,767	10,6

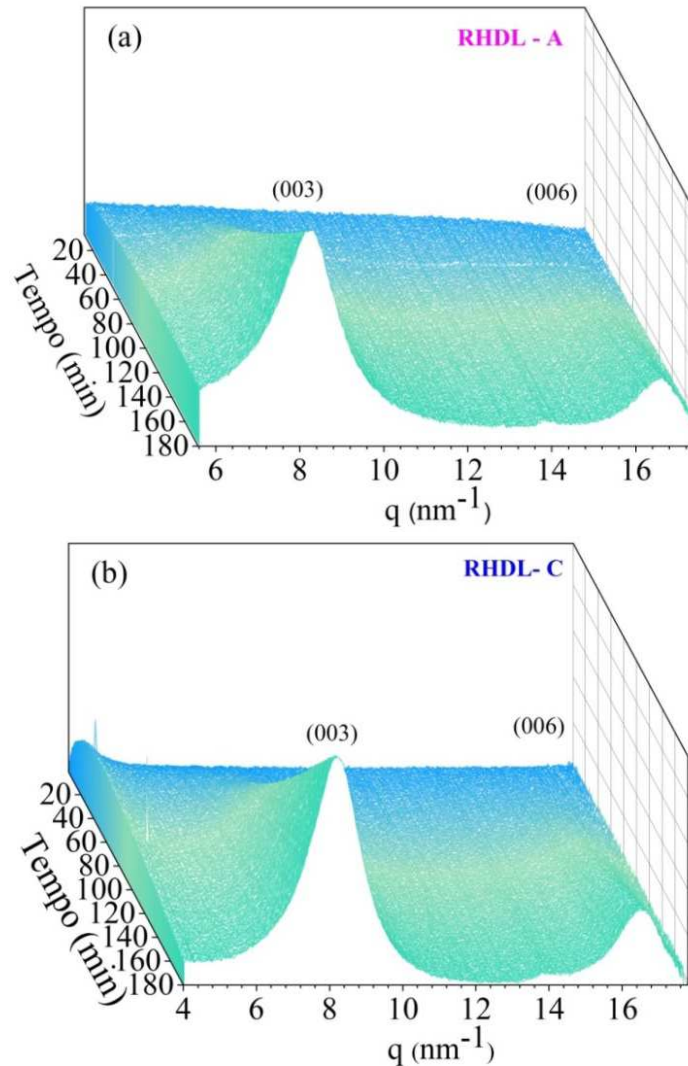
A partir dos resultados de tamanho médio de cristalito pode-se afirmar que, após a regeneração, os cristais formados são menores em comparação ao valor obtido para o material precursor (30,8 nm). Essa diferença pode ser associada ao processo recristalização durante a regeneração, que ocorre de maneira muito mais rápida que a cristalização para síntese do HDL, conseqüentemente os cristais formados são menores<sup>106</sup>.

Para o CHDL, os cristalitos de MgO são menores (4,13 nm) e o tamanho ao longo do eixo *c* do HDL obtido após a regeneração é muito maior (> 10 nm), em todas as soluções avaliadas. Esse aumento é interessante, uma vez que, as partículas nanométricas de CHDL quando adicionada na pasta do cimento serão dissolvidas e, em seguida pode ocorrer a precipitação da fase HDL com cristais maiores, o que contribui no preenchimento dos poros pequenos sejam durante a consolidação do cimento.

#### 4.3.1. Cinética de regeneração da estrutura lamelar

A cinética de regeneração dos óxidos mistos em contato com água deionizada e água de cimento foi acompanhada por espalhamento de raios X a altos ângulos (WAXS) durante três horas. Os espectros de WAXS resolvidos no tempo (Figura 4.7) evidenciaram o reaparecimento dos picos basais (003) e (006) nos primeiros 10 min de contato dos óxidos mistos com as soluções, bem como, o aumento da intensidade dos picos no decorrer do tempo. As distâncias basais, foram determinadas pela equação  $d_{00\ell} = 2\pi / q_{00\ell}$ , onde  $q_{00\ell}$  é o vetor espalhamento correspondente à posição do pico  $00\ell$ . Para a amostra regenerada em água deionizada a distância basal obtida foi igual a 0,759 nm, sugerindo a intercalação de ânions carbonato e/ou de hidroxilas (OH<sup>-</sup>). Por outro lado, para os óxidos mistos em presença de água de cimento o espaçamento basal

calculado foi de 0,763 nm, ou seja, a regeneração da estrutura lamelar resultou, provavelmente, da intercalação de ânions carbonato.



**Figura 4.7:** Evolução dos padrões de WAXS durante a regeneração da estrutura lamelar do HDL acompanhada *in situ* para o CHDL em contato com (a) água deionizada e (b) água de cimento. Fonte: a autora.

O tamanho médio de cristalito ( $D_l^{PF}$ ) e microdeformação ( $\epsilon$ ) ao longo da direção  $c$ , podem ser determinados graficamente a partir da equação 9. De modo que, o gráfico de  $(\beta \cos \theta / \lambda)^2$  em função de  $(\sin \theta / \lambda)^2$  deve resultar em uma reta onde a intersecção ( $\sin^2 \theta / \lambda^2 = 0$ ) é igual a  $(1/D_l^{PF})^2$  enquanto o coeficiente angular é dado por  $16\epsilon^2$  <sup>107, 108</sup>.

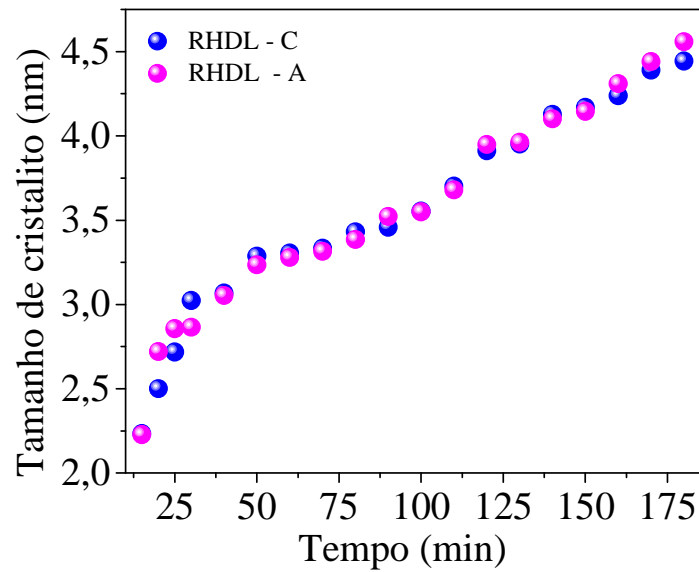
$$\left(\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{D_l^{PF}}\right)^2 + 16\epsilon^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2 \quad (9)$$

Essa relação foi avaliada para os picos basais (003) e (006) da fase HDL para os diferentes tempos de contato do óxido misto com a água deionizada e água de cimento. Os espectros resolvidos no tempo da análise de WAXS permitiram acompanhar a variação do tamanho de cristalito durante o processo de regeneração do HDL. O valor de  $B$  (largura do pico a meia altura) foi corrigido levando em consideração o alargamento instrumental ( $b$ ), utilizando para isto um padrão bastante cristalino de beenato de prata, logo ( $\beta^2 = B^2 - b^2$ ). Para ambos os casos, os gráficos de  $(\beta \cos\theta/\lambda)^2$  em função de  $(\text{sen}\theta/\lambda)^2$  apresentaram coeficiente angular negativo, em vista disto é válido inferir que as microdeformações durante a recuperação da estrutura lamelar são desprezíveis não podendo ser detectadas pela análise de WAXS. Portanto, o tamanho de cristalito foi determinado a partir de uma nova relação, como descrito na equação 10.

$$\left(\frac{\beta \cos\theta}{\lambda}\right)^2 = \left(\frac{1}{D_I^{PF}}\right)^2 \quad (10)$$

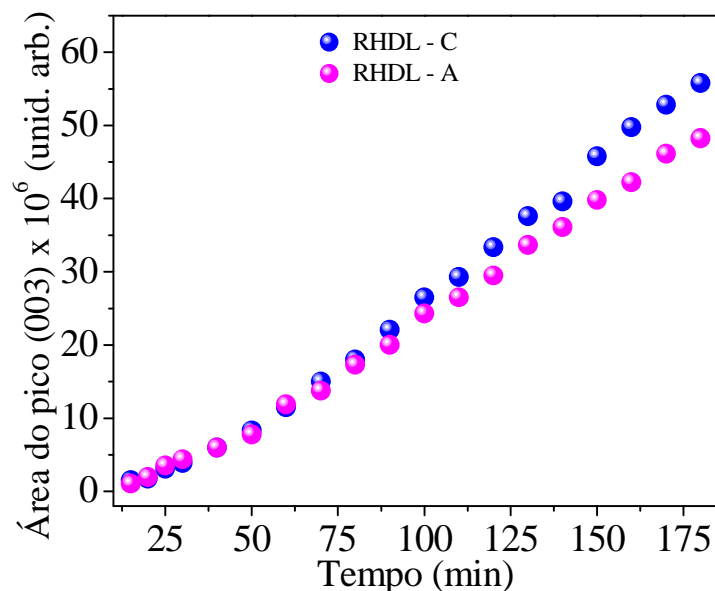
$$\text{Admitindo: } 16\varepsilon^2 \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda}\right)^2 = 0$$

A evolução do tamanho de cristalito (Figura 4.8) em função do tempo é notável, tendo em vista que a estrutura do HDL está sendo regenerada com a recristalização do material e, deste modo, o resultado apresentado era o esperado. O crescimento do cristalito com o tempo possui comportamento semelhante na regeneração induzida tanto por água deionizada quanto por água de cimento.



**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.

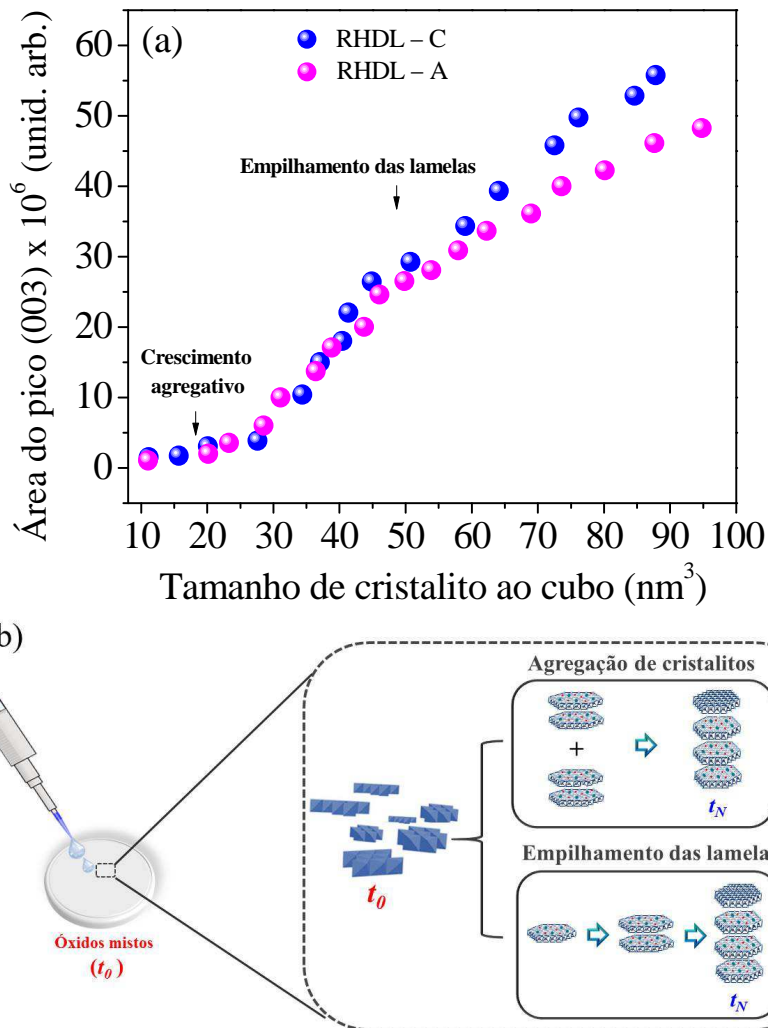
O número de lamelas no cristalito formadas durante a regeneração pode ser determinado assumindo que a quantidade em volume de lamelas empilhadas é proporcional à área do pico basal (003). Como observado na Figura 4.9, o gradual aumento da área do pico à medida em que prossegue a recuperação da estrutura HDL é independente da solução na qual o processo foi conduzido.



**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.

O tratamento de dados da análise de WAXS permitiu, ainda, estudar o mecanismo de regeneração da estrutura lamelar, relacionando a área do pico (003) em função do tamanho de cristalito ao cubo (Figura 4.10 (a)). Como mencionado anteriormente, a quantidade de lamelas empilhadas na direção  $c$  pode ser considerada proporcional a área do pico (003) e por esse motivo algumas observações acerca do mecanismo podem ser feitas <sup>78</sup>.

O primeiro estágio, ou seja, nos primeiros minutos do contato do óxido misto com as soluções avaliadas, é caracterizado por uma região em que a variação da área do pico (003) com o volume do cristalito é praticamente constante. Este comportamento indica o crescimento do cristalito na direção  $c$  preferencialmente através do processo agregativo de partículas. Este mecanismo consiste na nucleação e crescimento de cristais a partir do acúmulo e união de pré-núcleos e nanocristais durante a regeneração da estrutura HDL <sup>109</sup>. Com o passar do tempo, nota-se o comportamento crescente da quantidade de lamelas em função do tamanho de cristalito ao cubo. Assim, é possível inferir que o crescimento de cristalitos durante a regeneração passou a ser resultado do empilhamento das lamelas na direção  $c$  e não mais por agregação de partículas <sup>78</sup>. Na Figura 4.10 (b) é exemplificado o mecanismo da evolução da estrutura cristalina do HDL através do crescimento agregativo seguido do empilhamento de lamelas.

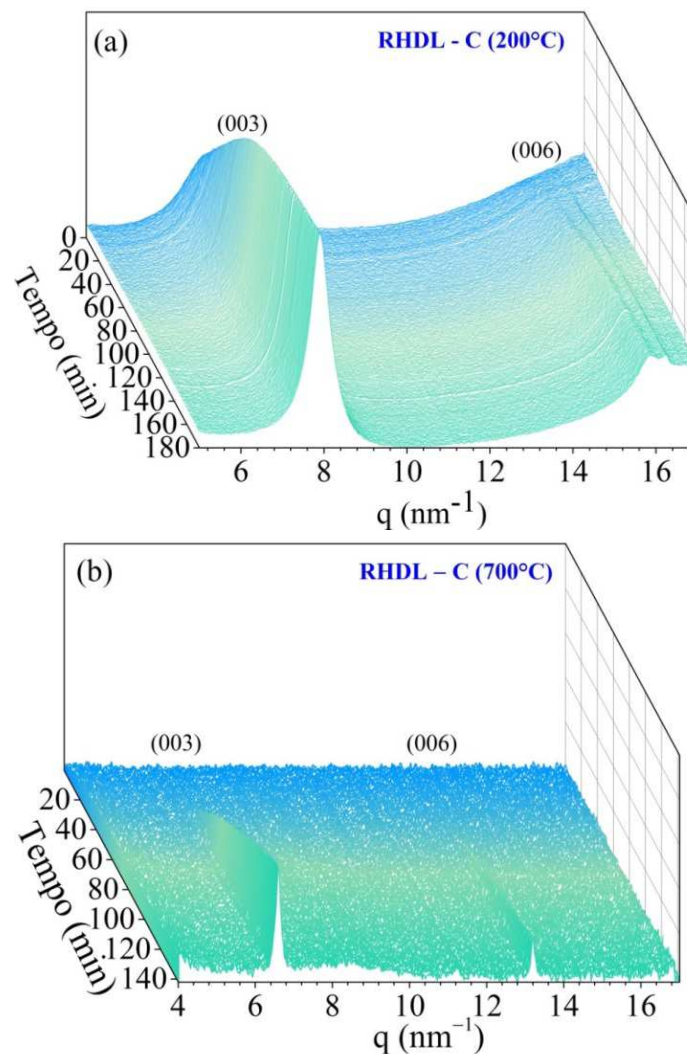


**Figura 4.10:** Área do pico (003) em função do tamanho de cristalito ao cubo para as amostras regeneradas em água deionizada e água de cimento. (b) Esquema ilustrativo do crescimento de partículas por meio da agregação de nanocristalitos e do empilhamento de lamelas. Fonte: a autora.

A cinética de regeneração do HDL calcinado a 200 e 700 °C também foi monitorada em contato com a água de cimento (Figura 4.11). No primeiro caso, a baixa temperatura de calcinação levou apenas à eliminação de moléculas de água adsorvidas nos cristalitos e da água de hidratação. Assim, no contato do material com a solução de cimento verificou-se o aumento da intensidade dos picos basais, como consequência da reidratação, juntamente com a formação de uma estrutura lamelar com cristalitos maiores. A distância basal calculada foi igual a 0,79 nm, logo ânions cloretos devem ter sido intercalados na estrutura HDL, além dos íons carbonato e hidroxilas.

Para a amostra calcinada à 700 °C observa-se o aparecimento dos picos basais com baixa intensidade, de modo que a regeneração das lamelas inicia-se somente após

35 min. Isto indica a diminuição na eficiência do efeito memória, que pode possivelmente ser explicado pela formação de cristais maiores de óxido espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) juntamente com a cristalização dos óxidos de magnésio. As estruturas do tipo espinélio são muito estáveis e por esse motivo não contribuem para o efeito memória<sup>110</sup>. Além disso, pode-se verificar deslocamento dos picos basais (003) e (006) para menores valores de  $q$ , deste modo o espaçamento basal obtido nessas condições foi de 0,95 nm, muito acima dos valores observados nas demais condições de regeneração, apontando para a intercalação de outros ânions, como exemplo o íon sulfato. Com isso, conclui-se que a temperatura de calcinação para obtenção do óxido misto pode interferir na etapa de regeneração da estrutura lamelar e no tipo do ânion que irá ocupar o domínio interlamelar.



**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.

Para a sequência dos estudos do óxido misto no cimento foram considerados apenas o HDL calcinado à 500 °C (CHDL). Em suma, é evidente a capacidade de regeneração do HDL tanto em água deionizada quanto em água de cimento nos primeiros minutos do contato dos óxidos mistos com as soluções estudadas. Ademais, verificou-se a facilidade que esses materiais possuem em intercalar ânion carbonato, principalmente quando o óxido foi obtido pela calcinação à 500 °C. Esta potencialidade do HDL em imobilizar íons carbonatos nos domínios interlamelares é muito interessante e pode se mostrar como ferramenta promissora na redução do processo de carbonatação do concreto armado, uma das principais causas de corrosão de estruturas metálicas.

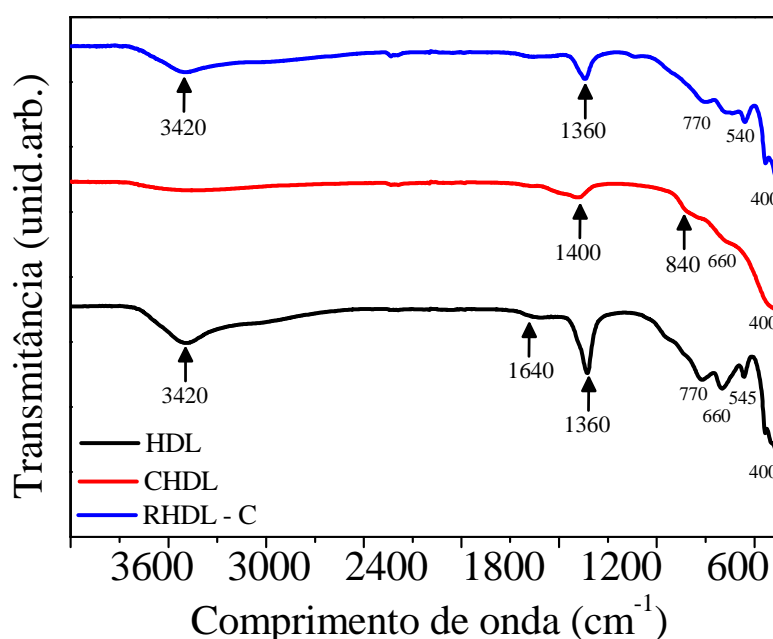
Ma *et al.*, pesquisaram o efeito do HDL Mg-Al-CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> na resistência a carbonatação do cimento <sup>111</sup>. Para isso, realizaram experimentos nos quais as partículas de HDL calcinado foram adicionadas na pasta de cimento e acompanharam o processo de carbonatação durante 56 dias. Os autores perceberam que a profundidade de carbonatação era menor para as amostras contendo o HDL calcinado em comparação com a pasta de cimento sem o HDL, principalmente para tempos de exposições a CO<sub>2</sub> mais prolongados. Os resultados demonstraram que as adições dos óxidos mistos podem reduzir em até 30% a profundidade de carbonatação, demonstrando o potencial desses materiais como aditivos para a promoção da durabilidade de estruturas no concreto armado <sup>111</sup>.

#### 4.4. Espécies intercalas: Morfologia e Textura

##### 4.4.1. Natureza das espécies intercaladas identificadas por FTIR/ATR

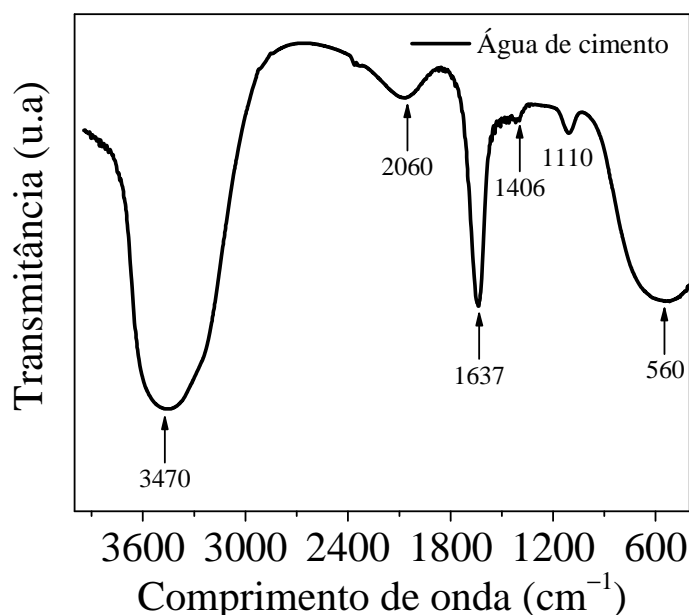
Os espectros de FTIR obtidos para as amostras de HDL, do óxido misto e após a regeneração em água de cimento são apresentados na Figura 4.12. No espectro do HDL observa-se uma banda em 3420 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação O-H dos grupos hidroxilas que formam as lamelas e de moléculas de água presentes na amostra. A presença de água na estrutura também pode ser confirmada pela banda localizada em 1640 cm<sup>-1</sup> associada ao modo de deformação da H<sub>2</sub>O. Os diferentes modos de vibrações do CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> podem ser atribuídos às bandas nas regiões de 1360 cm<sup>-1</sup> e 1400 cm<sup>-1</sup>. Essas bandas vibracionais são condizentes com os espectros de FTIR típicos de HDL intercalado com carbonato <sup>112</sup>.

Para a amostra calcinada (CHDL), o espectro de FTIR mostrou o desaparecimento ou a diminuição de intensidade das bandas relacionadas às vibrações tanto das moléculas de carbonato quanto das hidroxilas, o que indica a formação do óxido misto. Além disso, verifica-se o aparecimento de uma banda em  $840\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao modo vibracional dos óxidos metálicos M-O, formados na calcinação. Por fim, para a amostra regenerada em água de cimento (RHDL-C) é possível observar o reaparecimento da banda relacionada ao estiramento da ligação O-H ( $3420\text{ cm}^{-1}$ ), juntamente com a presença da banda  $1364\text{ cm}^{-1}$  associada ao modo de vibração do  $\text{CO}_3^{2-}$ . Com isto, pode-se concluir que houve a regeneração do HDL com a intercalação do ânion carbonato<sup>98,112</sup>.



**Figura 4.12:** Espectros de FTIR do HDL, da amostra calcinada a  $500^\circ\text{C}$  e regenerada na presença de água de cimento. Fonte: a autora.

A água de cimento utilizada na regeneração do HDL foi caracterizada a partir da espectroscopia na região do infravermelho (Figura 4.13). As possíveis atribuições das bandas observadas estão mostradas na Tabela 4.2<sup>113</sup>. Em especial, foram observadas bandas características do  $\text{CO}_3^{2-}$  confirmando a presença desses ânions em solução, que posteriormente foram intercalados nos domínios interlamelares, promovendo a regeneração da estrutura lamelar.



**Figura 4.13:** Espectros de FTIR da amostra de água de cimento utilizando pastilha de KBr. Fonte: a autora.

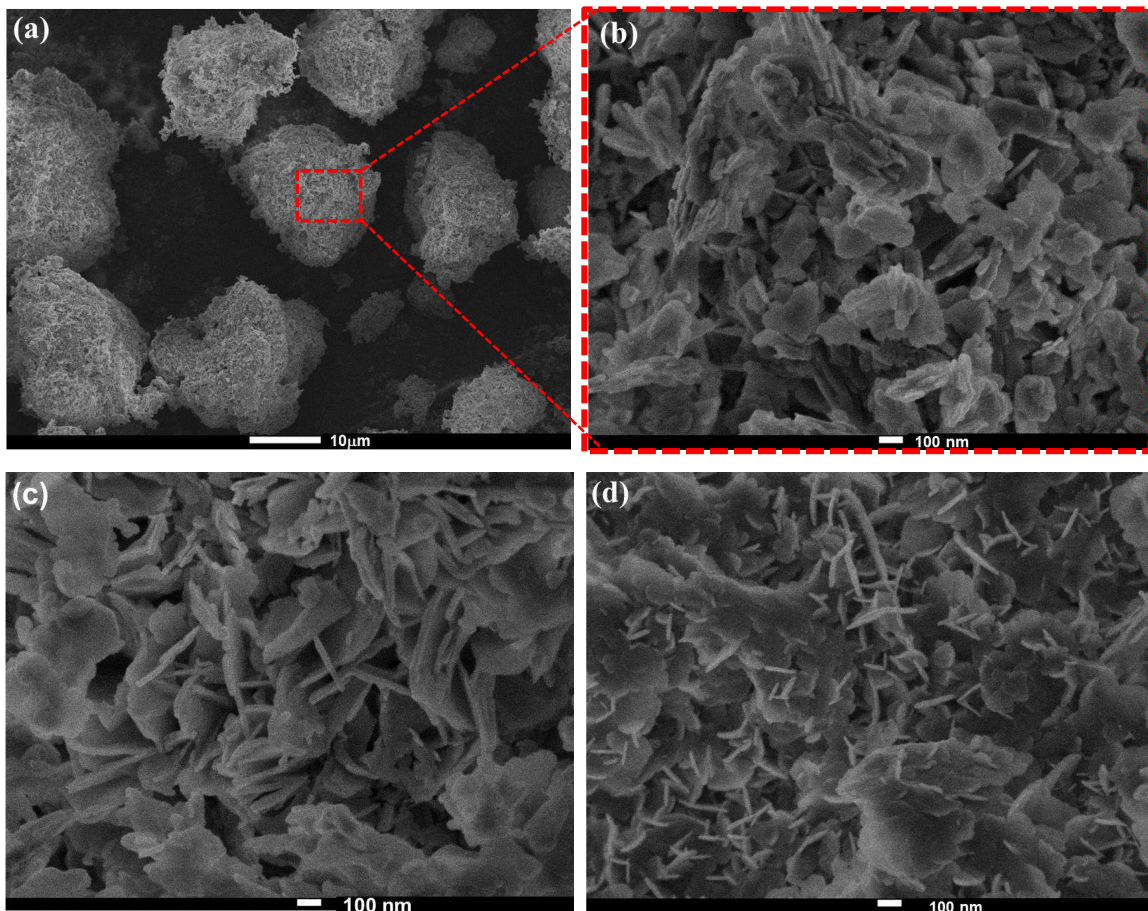
**Tabela 4.2:** Atribuições das bandas observadas no espectro de FTIR para água de cimento

Comprimento de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição	Referência
560	Al-O	114
1110	$\nu\text{SO}_4^{2-}$	115
1406	$\text{CO}_3^{2-}$	116
1637	$\nu\text{H}_2\text{O}$	117
3470	$\text{H}_2\text{O}$	117

#### 4.4.2. Microestrutura observada por MEV

A morfologia do HDL, óxido misto e da amostra regenerada em água de cimento foi observada por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 4.14. Para a amostra de HDL verificam-se partículas achatadas e em forma de plaquetas agregadas (Figura 4.14 (a) e Figura 4.14 (b)), levando a uma estrutura bastante compactada. Com o processo de calcinação (Figura 4.14 (c)) não houve alterações significativas na morfologia, sendo assim para a amostra CHDL as partículas mantêm-se na forma de plaquetas. Isto porque, os óxidos possui a capacidade de formar fases paracristalinas, que são intermediárias entre a cristalina e amorfa <sup>118</sup>. Já para o material regenerado (Figura 4.14 (d)) observam-se plaquetas menores em comparação as partículas apresentadas no material sintetizado, o

que corrobora com os resultados de tamanho de cristalito determinados por difração de raios X.

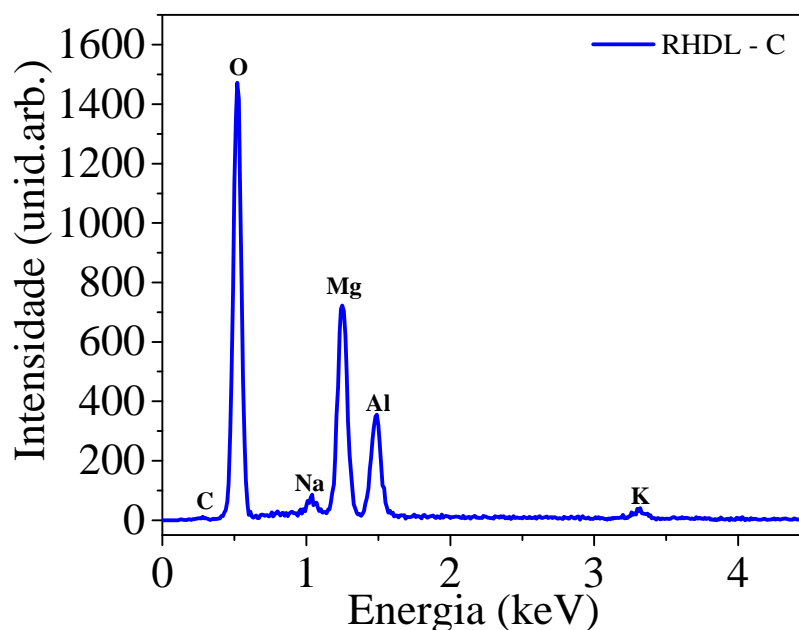


**Figura 4.14:** Imagens obtidas por MEV para (a) e (b) HDL (c) CHDL e (d) RCHDL-C. Fonte: a autora.

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do material regenerado (Figura 4.15) permitiu identificar os elementos que compõem a amostra. Foi possível verificar a presença dos cátions que formam as lamelas (Mg e Al), o oxigênio que ocupa tanto as lamelas quanto os domínios interlamelares (como  $\text{CO}_3^{2-}$ ), além das impurezas (Na e K) provenientes da solução básica utilizada durante a síntese e que não foram removidas ou até mesmo contidas na água de cimento utilizada para promover a regeneração dos óxidos mistos. O carbono presente na amostra, associado ao ânion carbonato intercalado na estrutura do HDL não é um elemento facilmente detectado por EDS e por esse motivo não foi possível identificá-lo.

A intensidade dos picos no EDS pode ser considerada como proporcional às quantidades relativas de cada elemento presente na amostra. O elemento em maior

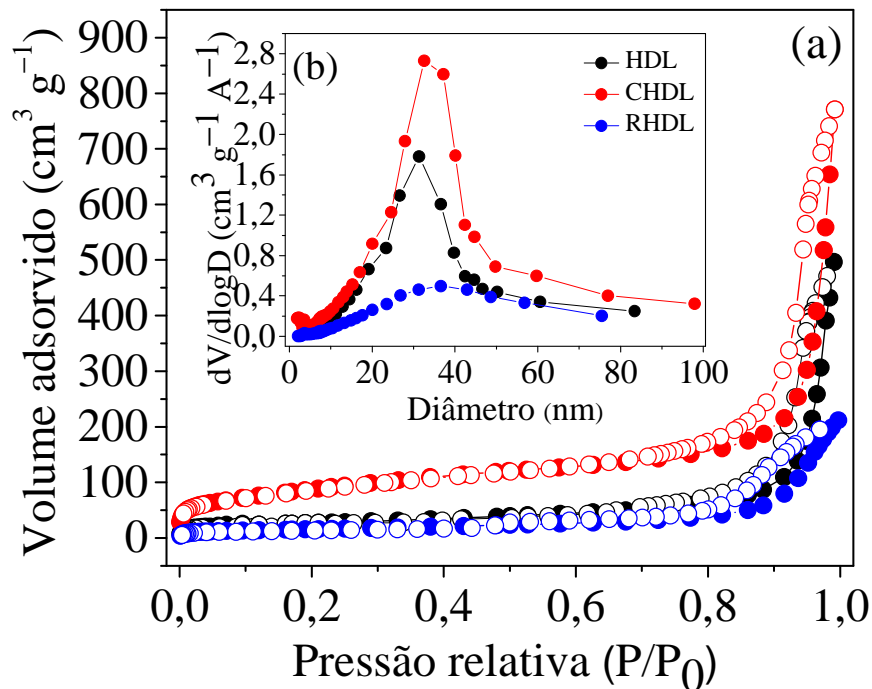
quantidade é o oxigênio, uma vez que, estão presentes nas formas de hidroxilas (que compõem as lamelas), ânions carbonato intercalados, água de hidratação e água adsorvida. Em relação aos cátions que compõem as lamelas, nota-se que o Mg é mais abundante em comparação ao Al, o que era esperado visto que a proporção de Mg/Al utilizada na síntese foi de 2:1.



**Figura 4.15:** Análise elementar do HDL regenerado em água de cimento, empregando EDS. Fonte: a autora.

#### 4.4.3. Textura porosa revelada por isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$

As características porosas do HDL, do respectivo óxido misto e do material regenerado em água de cimento foram avaliadas por isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ . Na Figura 4.16 (a) as isotermas das amostras estudadas são do tipo II, segundo a classificação da IUPAC, com laços de histerese tipo H3, associado a poros em fendas formados por agregação de plaquetas e resultando em larga distribuição de tamanho de poros (Figura 4.16 (b))<sup>119,97</sup>. Essas características são coerentes com os resultados de MEV apresentados anteriormente, visto que a construção dos poros decorre da agregação das partículas na forma de plaquetas.



**Figura 4.16:** (a) Isothermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do HDL, CHDL e RHDL-C e (b) distribuição do tamanho dos poros calculadas por meio da curva de dessorção. Fonte: a autora.

As propriedades texturais do HDL podem ser analisadas pelos dados apresentados na Tabela 4.3. Ao comparar os resultados obtidos do HDL com o material calcinado é possível verificar que o óxido misto apresentou maior área específica, como consequência direta do colapso da estrutura lamelar. Com o processo de regeneração nota-se que houve a diminuição no valor de área específica para  $52 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Os valores de diâmetro médio de poros foram determinados a partir do ponto máximo da curva de distribuição do tamanho dos poros (Figura 4.16), onde é possível observar que a calcinação do material contribuiu no desenvolvimento de poros maiores, em comparação ao diâmetro dos poros do HDL precursor. O aumento dos poros formados continua sendo observado após a reconstrução da estrutura lamelar, induzida por água de cimento.

**Tabela 4.3:** Propriedades texturais das amostras de HDL, HDL calcinado a 500 °C e HDL regenerado em água de cimento.

Amostra	Área superficial específica (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Diâmetro médio dos poros (nm)
HDL	94	31
CHDL	321	33
RHDL - C	57	37

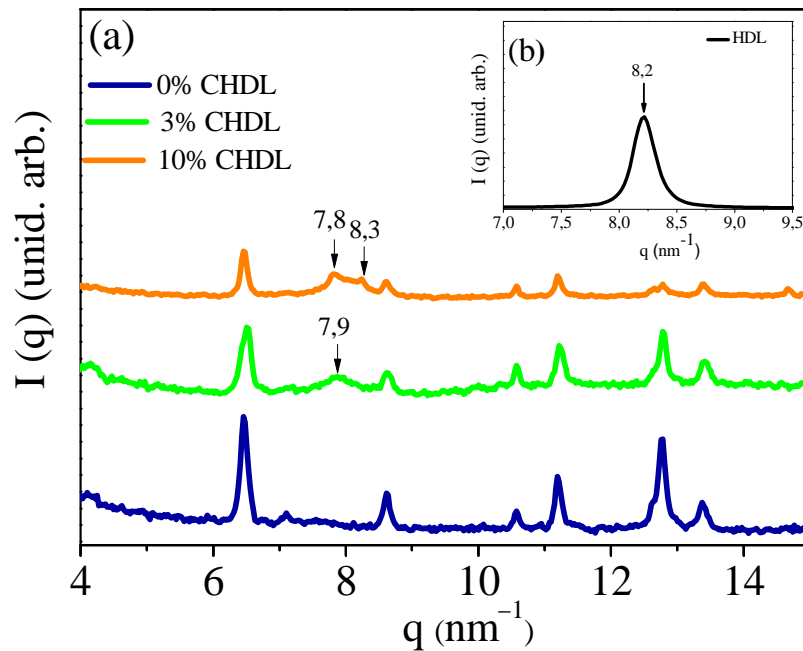
#### 4.5. Adição do CHDL na pasta de cimento

Os resultados mostrados até o momento indicaram que a regeneração do HDL foi possível utilizando-se diferentes soluções. No entanto, fez-se necessário avaliar se os óxidos mistos quando adicionados à pasta de cimento são capazes de regenerar sua estrutura lamelar. Para tal, as amostras de cimento com 0%, 3% e 10% (m/m) de CHDL foram analisadas empregando a técnica de WAXS e os padrões obtidos são mostrados na Figura 4.17. Para as amostras contendo o óxido misto verifica-se o aparecimento de um pico em torno de 8 nm<sup>-1</sup>, que se torna mais intenso à medida que a concentração de CHDL aumenta. No espectro do HDL puro pode-se visualizar um pico na mesma região (~ 8 nm<sup>-1</sup>), que está relacionado ao plano cristalográfico (003). Os dados apresentados indicam que os óxidos mistos foram capazes de regenerar a estrutura lamelar até mesmo quando inseridos na pasta do cimento, capturando ânions do ambiente cimentício para esse fim.

Ao determinar o espaçamento basal, levando em consideração o vetor de espalhamento  $q$  correspondente ao pico nota-se que o valor obtido foi de 0,80 nm para pasta de cimento com adição de 3% CHDL, já para a amostra com maior teor de CHDL as distancias basais foram de 0,81 e 0,76 nm. Esses valores sugerem que a regeneração da estrutura HDL pode estar associada a intercalação de ânions hidroxilas, carbonato e cloreto, estes dois últimos são frequentemente associados a corrosão de estruturas armadas em concretos.

Além do mais, ao analisar os picos de difração característicos das fases de hidratação do cimento, observa-se a diminuição da intensidade dos mesmos em decorrência da adição dos óxidos mistos. Esse efeito fica mais evidente para o pico na região de 13 nm<sup>-1</sup> que quase desaparece por completo quando o teor de CHDL é de 10% (m/m). Esses resultados demonstraram a importância de um estudo futuro para

melhor compreender como a regeneração do HDL influencia nas fases de hidratação do cimento.



**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.

#### 4.6. Comportamento reológico da pasta de cimento

O estudo da reologia da pasta de cimento é indispensável, uma vez que a determinação do comportamento reológicos possibilita avaliar algumas propriedades do cimento hidratado, tais como, a facilidade de aplicação, a consolidação, durabilidade, resistência e a trabalhabilidade <sup>120</sup>.

O cimento é um material bastante complexo e conseqüentemente o seu comportamento reológico será igualmente complicado, sendo fortemente influenciado por diversos fatores, por exemplo, razão sólido/água, temperatura, composição da mistura, procedimento de mistura, propriedades físicas e químicas das partículas presentes na pasta. À vista disso, durante a realização dos ensaios reológicos manteve-se constante a temperatura, as condições de mistura e teor de água. Com isso buscou-se garantir que as mudanças do perfil reológico observadas fossem associadas exclusivamente aos efeitos da adição das partículas de CHDL.

O comportamento reológico de escoamento das diferentes formulações das pastas de cimento foi avaliado a partir de ensaios da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) em

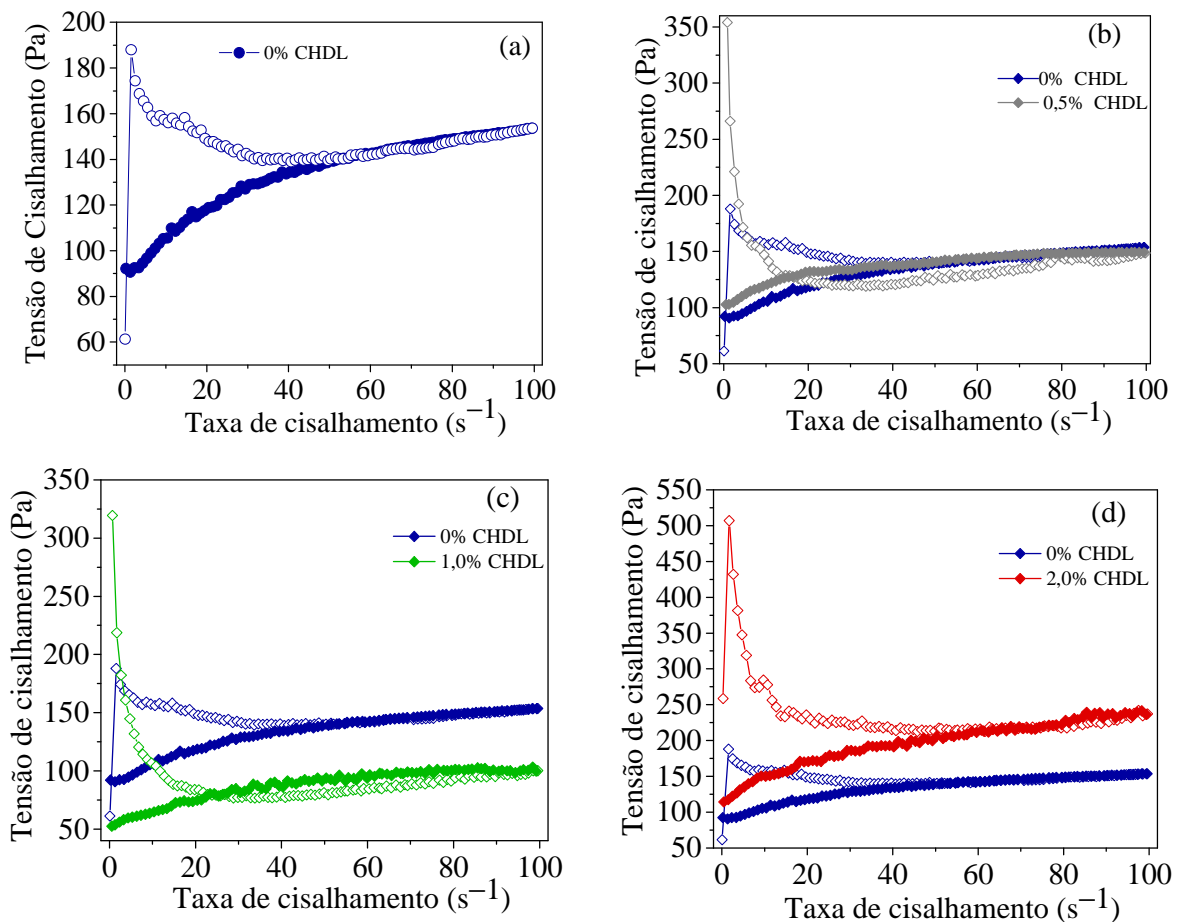
função da taxa de cisalhamento aplicada ( $\gamma$ ). Para a pasta sem adição de CHDL (Figura 4.18 (a)) a curva de escoamento apresenta perfil típico de materiais com estrutura aglomerada e com isto o aumento da taxa de cisalhamento provoca o rompimento da estrutura tridimensional dos grânulos do cimento, o que é indicado pela redução da tensão à medida que prossegue o cisalhamento<sup>99</sup>. Esse mesmo comportamento é observado para as amostras contendo CHDL, logo a adição do óxido misto não impediu que a estrutura aglomerada da pasta do cimento fosse rompida.

De maneira mais detalhada, nota-se que a amostra com o menor teor de CHDL (0,5%) apresenta curva de escoamento muito parecida com a pasta de cimento referência (Figura 4.18 (b)). Já para a amostra com adição de 1,0% de CHDL é nítida a interferência da incorporação das nanopartículas no comportamento reológico, evidenciada pela redução da tensão de cisalhamento em toda a extensão da medida (Figura 4.18 (c)). Este resultado indica que nesta proporção o CHDL contribuiu para a formação de uma estrutura que se desaglomera de maneira mais eficiente e com maior facilidade. Em outras palavras, os óxidos mistos favoreceram uma melhor dispersão das partículas presentes na pasta do cimento. Isso é extremamente interessante, uma vez que, uma das principais preocupações envolvendo adição de nanopartículas no cimento é aglomeração das mesmas, que dificulta a trabalhabilidade e potencializa a formação de regiões de tensões no material<sup>37</sup>.

No entanto, o comportamento oposto foi observado para a formulação com o maior teor de aditivo (2,0%), como mostrado na Figura 4.18 (d). Neste caso verifica-se que a tensão de cisalhamento se mantém muito acima da curva de escoamento da pasta de cimento referência. Ainda assim, é possível notar que com o aumento da taxa de cisalhamento ocorre a quebra da estrutura aglomerada, o que significa que mesmo a maior proporção de óxido misto não impediu a fluidez da pasta durante o cisalhamento. Outra explicação para o incremento da tensão de cisalhamento, está relacionada à aceleração do processo de hidratação do cimento, sendo necessário, maior tensão para que se inicie o escoamento da pasta. Esta hipótese será abordada com mais profundidade na seção 4.7, que trata da evolução do fluxo de calor durante as reações de hidratação das amostras.

O efeito da desestruturação das diferentes amostras pode ser mais bem compreendido através da análise das áreas de histerese, nas curvas de aceleração e desaceleração para dependência da tensão *vs.* taxa de cisalhamento. As áreas de

histerese são pouco significativas para todas as amostras, exceto a região inicial, sugerindo que nestes casos as partículas encontram-se bem dispersas na pasta. Com 2,0% de CHDL nota-se que a área de histerese é superior, logo a amostra apresenta maior potencial de formação de aglomerados, entretanto com o cisalhamento a microestrutura agregada é rompida.



**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<sup>-1</sup> a 100 s<sup>-1</sup>, já os símbolos preenchidos correspondem ao caminho inverso (100 s<sup>-1</sup> a 0 s<sup>-1</sup>). Fonte: a autora.

A tensão de escoamento foi determinada empregando-se o modelo de Herschel – Bulkley nos ajustes das curvas de escoamento durante a desaceleração da taxa de cisalhamento. O modelo proposto por Herschel – Bulkley (10) descreve o comportamento da tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) com relação à taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ )<sup>121</sup>.

$$\tau = \tau_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (10)$$

Onde  $\tau_0$  é a tensão de escoamento de Herschel – Bulkley,  $K$  é uma constante de consistência, proporcional a viscosidade plástica, e  $n$  é um índice do comportamento do fluido obtido através do ajuste dos dados experimentais.

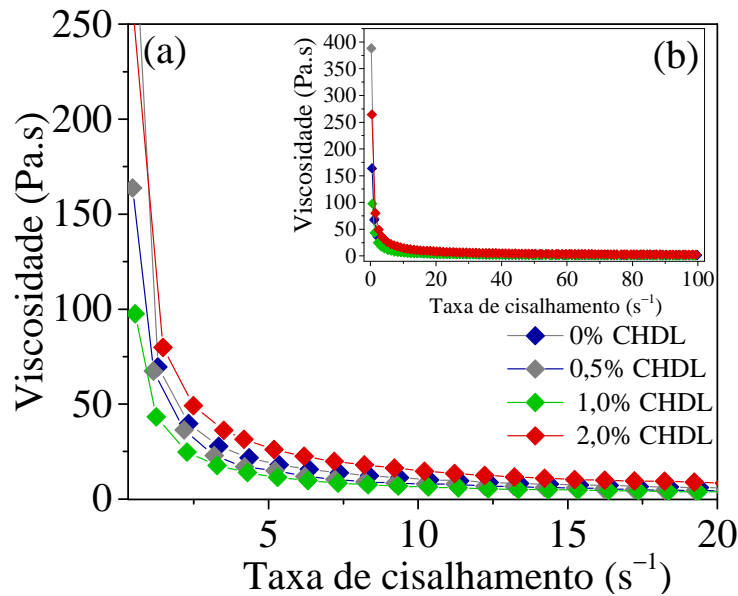
A tensão de escoamento em suspensões está associada à tensão mínima necessária para que se inicie o escoamento e deste modo ocorra o rompimento da estrutura tridimensional das partículas, sendo determinada pela intersecção com o eixo  $y$  da tensão de cisalhamento <sup>121</sup>. Na Tabela 4.4 são apresentadas algumas informações obtidas a partir da análise das curvas de escoamento, bem como dos parâmetros reológicos ( $\tau_0$ ,  $K$  e  $N$ ) após o ajuste pelo modelo de Herschel – Bulkley.

Em relação à tensão de escoamento, nota-se que para as pastas contendo 0,5 e 1,0% de CHDL o valor obtido é menor quando comparada a amostra sem adição dos óxidos mistos, logo nesses casos a incorporação das nanopartículas contribuiu para obtenção de pastas mais fluidas. Esse resultado é promissor, dado que o rompimento dos agregados na pasta de cimento permite minimizar a quantidade de água necessária para alcançar fluidez adequada da pasta e viabiliza a obtenção de misturas mais fáceis de serem trabalháveis <sup>120</sup>. Por outro lado, para a amostra com maior teor de CHDL no cimento observa-se maior resistência ao escoamento evidenciado pelo aumento do parâmetro reológico. Em relação ao valor de  $K$ , pode-se verificar que se torna maior com a adição das partículas de óxido misto na pasta de cimento, sendo que para a formulação contendo 0,5% de CHDL esse parâmetro é ainda mais elevado. Por fim, a tensão máxima de cisalhamento, observada na região inicial das curvas de escoamento, também aumenta com a incorporação das nanopartículas de óxidos mistos, principalmente para a amostra com maior teor do aditivo.

**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.

<b>Amostra</b>	<b>Tensão de Escoamento (Pa)</b>	<b>n</b>	<b>K (Pa s)</b>	<b>Tensão máxima de cisalhamento (Pa)</b>
0% CHDL	71	0,4	16	188
0,5% CHDL	60	0,2	42	354
1,0% CHDL	31	0,3	18	320
2,0% CHDL	93	0,4	22	507

Na Figura 4.19 é apresentada a dependência da viscosidade aparente com a variação da taxa de cisalhamento durante a desaceleração para as diferentes formulações da pasta de cimento. As amostras com adição de 0,5% e 1,0% de CHDL favoreceram a diminuição da viscosidade da pasta do cimento, uma vez que, contribuíram para maior fluidez do material, em concordância com os resultados da tensão de escoamento. Com o aumento da quantidade de óxido misto adicionado ao cimento observa-se o aumento da viscosidade aparente, o que é um comportamento esperado considerando as observações feitas acima. Ademais, o comportamento pseudoplástico, ou seja, redução da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, é observado para todas as formulações das pastas de cimento, independente do teor de CHDL <sup>122</sup>.



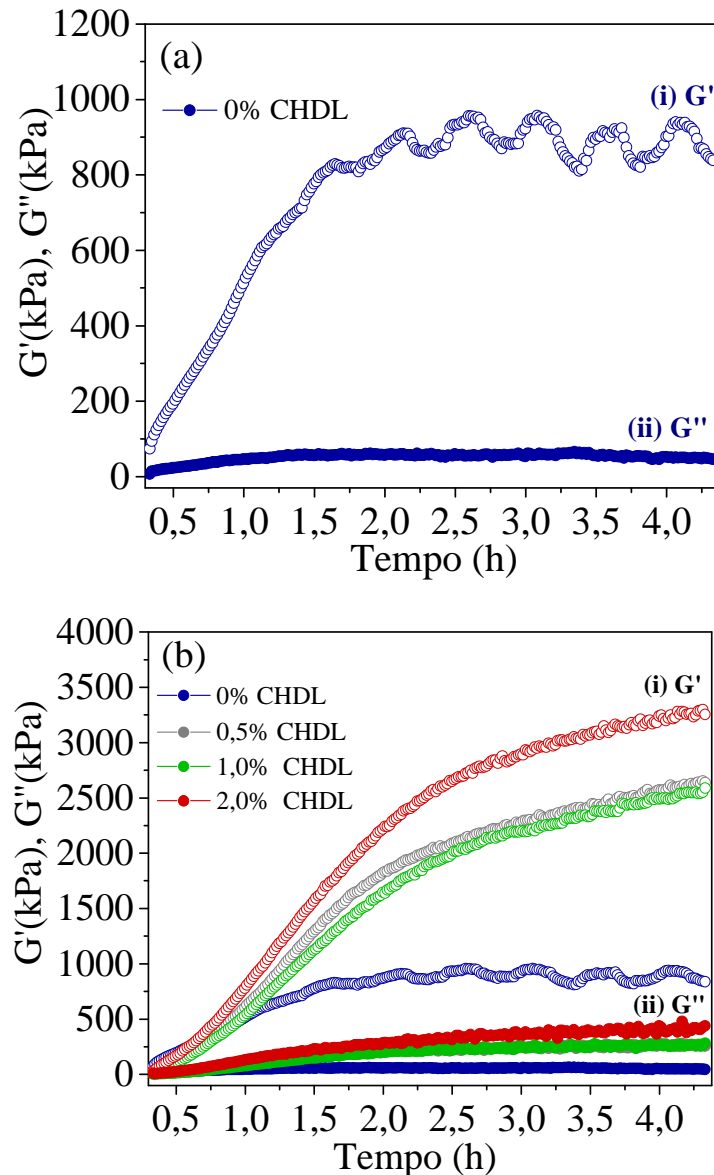
**Figura 4.19:** Dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento para a pasta de cimento com diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%), sendo em (a) as curvas na região das menores taxa de cisalhamento e em (b) as curvas completas. A viscosidade considerada foi obtida na desaceleração da taxa de cisalhamento. Fonte: a autora.

Sabendo que o ensaio de fluxo provoca o rompimento da estrutura da pasta, que se forma com a hidratação e, desta maneira não é adequado para avaliar a consolidação e as características reológicas da pasta de cimento em função do tempo, então nesta situação recomenda-se utilizar ensaios dinâmicos como o oscilatório<sup>123</sup>. O ensaio oscilatório é comumente empregado para investigar o comportamento viscoelástico e a cinética de consolidação da pasta de cimento através da varredura do tempo. O ensaio deve ser conduzido com a aplicação de baixas deformações, assegurando que não ocorra perturbação na evolução da estrutura e que seja realizado sob regime viscoelástico linear. Nesta condição é possível avaliar as propriedades do cimento sem que as microestruturas, formadas continuamente ao longo do tempo, sejam rompidas. Para determinar a amplitude de deformação crítica, as amostras foram primeiramente submetidas ao ensaio de varredura de deformação, em que se variou a amplitude entre  $2,0 \times 10^{-5}$  e 0,1 e a frequência foi mantida constante (1 Hz). Os resultados mostraram que para todos os casos a deformação mais adequada foi de  $10^{-4}$ , valor frequentemente relatado na literatura como sendo inferior a deformação crítica do cimento independente do tempo de hidratação<sup>123</sup>.

O ensaio de varredura do tempo foi realizado durante 4 h, considerando que neste período as principais reações de hidratação do cimento se iniciam e induzem a

formação da microestrutura. Na Figura 4.20 (a) é apresentada a evolução do módulo de armazenamento elástico ou componente elástica ( $G'$ ) e da componente viscosa ( $G''$ ) da pasta de cimento em função do tempo, onde se verifica desde o início que o valor de  $G'$  é superior a  $G''$ . Logo, nas condições do ensaio o comportamento sólido elástico é predominante desde os primeiros minutos do processo de hidratação. Naturalmente, a consolidação da pasta de cimento deve-se a interações de van der Waals e a forças eletrostáticas de atração entre as partículas presentes no cimento, juntamente com a formação dos produtos da hidratação<sup>99,124</sup>. A adição de CHDL (Figura 4.20 (b)) no cimento favoreceu o aumento significativo no valor da componente elástica e conseqüentemente a aceleração da consolidação da pasta. Esse resultado pode ser explicado a partir do aumento na velocidade das reações de hidratação do cimento promovida pela presença das partículas de óxidos mistos. Portanto, a adição de CHDL pode ter favorecido o aumento das superfícies de nucleação heterogênea do sistema (cimento/ água) para a formação dos produtos hidratados, principalmente as fases reativas nas primeiras horas de hidratação do cimento<sup>101</sup>. Além disso, o aumento do módulo de armazenamento elástico pela adição de nanopartículas de CHDL pode atuar potencializando a aglomeração da pasta, uma vez que o efeito da elevada área de superfície pode influenciar nos processos físicos (aglomeração e floculação) da consolidação do cimento.

A rápida consolidação da pasta de cimento como efeito da incorporação do óxido misto pode ser interessante para aplicação em construções por meio de impressões 3D, em que é necessário o endurecimento mais acelerado da pasta para a impressão dos objetos de cimento.



**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.

Para a melhor compreender o mecanismo de hidratação do cimento e a fim de obter respostas mais conclusivas sobre o efeito da incorporação de CHDL, no que se refere à capacidade dessas nanopartículas atuarem acelerando as reações, foi necessário realizar medidas para a quantificação do calor liberado durante o processo de hidratação do cimento utilizando a técnica de calorimetria de condução isotérmica.

#### 4.7. Fluxo de calor durante as reações de hidratação

A técnica de calorimetria de condução isotérmica consiste em quantificar o fluxo de calor liberado no estágio inicial das reações de hidratação. A cinética das reações de hidratação depende da taxa de dissolução das fases, que irá controlar o início do processo. Além disso, esta cinética também é influenciada pelos processos de nucleação, crescimento e agregação dos cristais a serem formados e, da taxa de difusão da água e íons dissolvidos ao longo do material hidratado <sup>125</sup>.

Na Figura 4.21 (a-b) observa-se na primeira hora de hidratação (Estágio I) a elevada liberação de calor, diretamente associada com a dissociação dos íons ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $Ca^+$ ,  $OH^-$ ) <sup>126</sup>. Ao comparar as diferentes amostras neste estágio é possível observar a redução superior a 50% do fluxo de calor liberado das formulações contendo partículas de CHDL. Este comportamento fica ainda mais evidente na amostra contendo a maior adição de óxido misto. É válido lembrar que as reações de hidratação prosseguem concomitantemente com a regeneração da estrutura lamelar. Assim à medida que os íons são liberados no meio cimentício alguns ânions e cátions podem ser consumidos através do efeito memória do HDL. Esse evento pode ser um dos motivos para diminuir expressivamente o fluxo do calor durante a etapa I.

Na sequência, no estágio II nota-se a redução significativa do calor liberado atingindo valores próximos a zero, que se estende por vários minutos. Esta etapa é denominada período de indução e pode ser observado para todas as formulações da pasta de cimento. O período de indução é caracterizado pelo início da cristalização da fase C-S-H, formando uma camada entorno das partículas de cimento anidro e com isto diminuindo a velocidade da hidratação <sup>9</sup>.

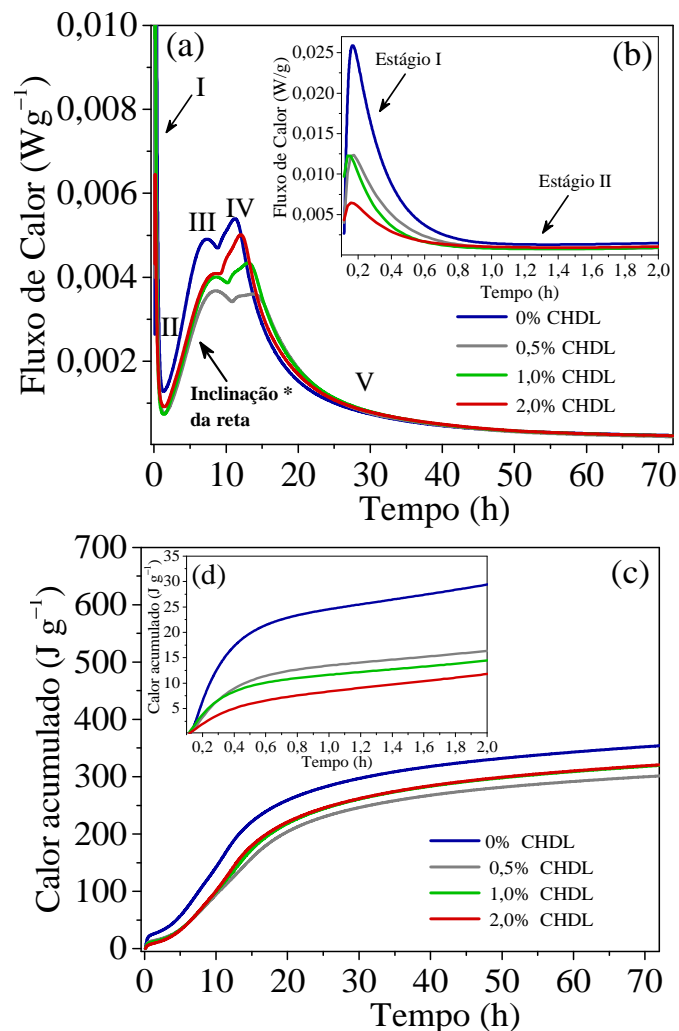
O terceiro estágio consiste na aceleração das reações de hidratação da fase do silicato tricálcio ( $C_3S$ ) e silicato dicálcio ( $C_2S$ ) para a formação das agulhas de C-S-H e do CH (hidróxido de cálcio), sendo caracterizada pelo aumento do fluxo de calor <sup>127</sup>. Para essa região é notável que as partículas de óxido misto reduzem significativamente o calor liberado, isto pode resultar na diminuição da reatividade do processo de hidratação provocado pela adição de CHDL.

Na quarta etapa inicia-se a reação da etringita para conversão em monossulfoaluminato (AFm), sendo interessante verificar que especialmente para amostra contendo 2,0 % de CHDL o fluxo de calor é maior em comparação ao

apresentado do estágio anterior. Logo, o aditivo pode estar favorecendo a formação do produto AFm.

Por fim, no quinto estágio tem-se uma redução significativa do calor liberado, em todos os casos, devido à desaceleração da hidratação, que passa a ser controlados por processo de difusão das espécies reativas.

Na Figura 4.21 (c-d) é apresentado o perfil do calor acumulado em função do tempo de hidratação. Para as amostras contendo nanopartículas de óxidos mistos verificou-se a diminuição expressiva do valor de calor acumulativo com o decorrer do tempo. Este resultado demonstra que a incorporação do CHDL reduz a quantidade de partículas reativas no cimento, corroborando com o comportamento evidenciado no fluxo de calor.



**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.

Alguns parâmetros foram extraídos a partir dos dados de calorimetria e estão dispostos na Tabela 4.5. Inicialmente, para todos os casos verifica-se que o período de indução teve duração de em média 60 min, com ressalvas para os maiores teores de CHDL, em que o tempo indução foi um pouco menor que os demais, no entanto esta alteração não foi tão significativa. Logo, a princípio pode-se inferir que as nanopartículas de HDL calcinado não afetaram, de maneira considerável o estágio II.

A cinética de hidratação do cimento pode ser avaliada considerando a inclinação da reta no período aceleração, de modo que quanto maior a inclinação da reta mais reativa é a pasta do cimento <sup>128</sup>. Os resultados obtidos indicaram que a amostra com menor teor de óxidos mistos reduziu mais a velocidade da reação de hidratação e isto pode ser confirmado em conjunto com a maior redução no valor do calor liberado na aceleração. Para a amostra contendo 2,0% de CHDL verifica-se maior despreendimento de calor em comparação com as demais formulações contendo o aditivo. Portanto, com aumento da quantidade de partículas incorporadas na pasta é possível verificar redução menos acentuada da desaceleração das reações. Este efeito também pode ser observado com análise do término do período de aceleração, em que se nota que a adição de CHDL prolongou a duração dessa etapa, principalmente para a menor adição de CHDL <sup>129</sup>.

**Tabela 4.5:** Resultados obtidos a partir do fluxo de calor e calor acumulado para as diferentes formulações da pasta de cimento.

Amostra	Duração da indução (min)**	Inclinação da reta ( $10^{-4}$ W/g. h) *	Calor liberado na aceleração ( $10^{-3}$ W/g)	Final da aceleração (h: min)	Calor total acumulado (J/g) ***
0% CHDL	60	7,5	4,9	11:39	354
0,5% CHDL	60	5,3	3,6	14:46	301
1,0% CHDL	48	5,5	4,0	13:29	320
2,0% CHDL	48	5,5	4,0	12:15	321

\* Inclinação da reta de aceleração

\*\* t. inicial – t. final do período de indução

\*\*\* Calor acumulado após 72 horas de reação

Em geral, os resultados obtidos na calorimetria para formulações contendo CHDL indicaram que as nanopartículas atuaram reduzindo a reatividade de hidratação do cimento. Uma possível explicação para esse fenômeno é a de que, inicialmente, ocorre a rápida formação de produtos que irão se localizar ao redor dos grãos de cimento anidro, reduzindo assim o acesso dos mesmos com as moléculas de água e conseqüentemente inibindo o processo de hidratação. Adicionalmente, pode-se considerar que o CHDL esteja contribuindo para a formação de outras fases, que precisam ser melhor analisadas futuramente por técnicas como difração de raios X.

Compreender totalmente o efeito das partículas de CHDL não é trivial e requer a realização de estudos mais elaborados, empregando novas estratégias para a melhor elucidação do mecanismo de hidratação do cimento e como os óxidos mistos podem influenciá-lo.

#### **4.8. Estrutura porosa do cimento hidratado**

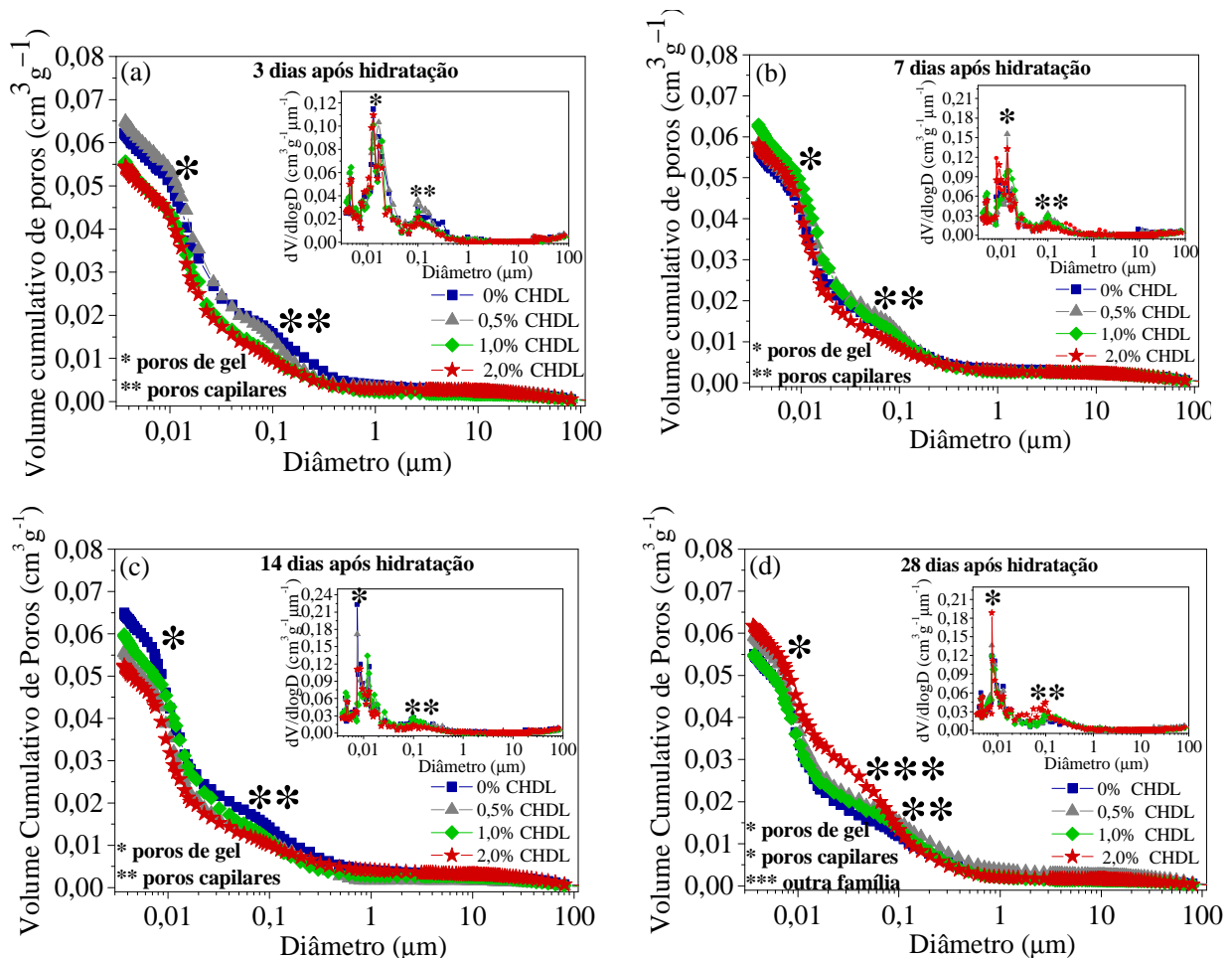
A caracterização da estrutura porosa do cimento (porosidade, distribuição do tamanho médio dos poros e área específica) é importantíssima para definir o desempenho final do cimento, no que diz respeito às propriedades mecânicas e da durabilidade do material. Neste último caso a presença de poros viabiliza a permeabilidade de moléculas que potencializam a corrosão das estruturas armadas.

Frequentemente, a formação de poros está associada à hidratação do cimento e a evaporação da água livre, ou seja, as moléculas de água que não reagiram durante a hidratação. As reações de hidratação ocorrem por vários dias e, assim, a estrutura porosa é modificada durante este tempo. Neste sentido, o estudo da evolução da estrutura porosa para as diferentes formulações da pasta de cimento foi realizado para as amostras após 3, 7, 14 e 28 dias a contar do início da mistura do cimento anidro com a água, uma vez que nestes períodos as mudanças da microestrutura são mais acentuadas.

##### *4.8.1. Porosimetria por intrusão de mercúrio*

O volume cumulativo e a distribuição diferencial de tamanho de poros para diferentes tempos de hidratação (3, 7, 14 e 28 dias) são apresentadas na Figura 4.22. Para todos os sistemas avaliados, os resultados obtidos indicam preferencialmente a presença de poros de gel (0,5 – 10 nm) e poros capilares (10 nm – 10 µm). Com três dias de hidratação é possível notar que para as pastas contendo CHDL, o volume

cumulativo de poros é reduzido, principalmente nas formulações com maior teor do aditivo (1,0% e 2,0%). Esta redução ocorre de maneira mais expressiva na quantidade de poros capilares, que são os poros formados pela presença de moléculas de água livre.



**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.

A influência da adição das partículas de CHDL na redução do volume cumulativo e na distribuição dos poros continua sendo perceptível para 7 e 14 dias de hidratação, de modo que este efeito torna-se mais significativo com aumento da quantidade de CHDL. Especialmente, em 14 dias de hidratação a curva de distribuição diferencial de poros é mais estreita, indicando que a estrutura porosa das amostras torna-se mais uniforme.

Por fim, para 28 dias de hidratação nota-se que as amostras contendo partículas de CHDL apresentaram curvas de volume cumulativo em função do diâmetro dos poros

semelhante ao perfil do cimento sem o aditivo. No entanto, para formulação da pasta com 2,0% CHDL observa-se um comportamento atípico, no qual se tem o aparecimento de uma nova família de poros em torno de 30 nm, além do aumento expressivo do volume cumulativo dos poros de gel.

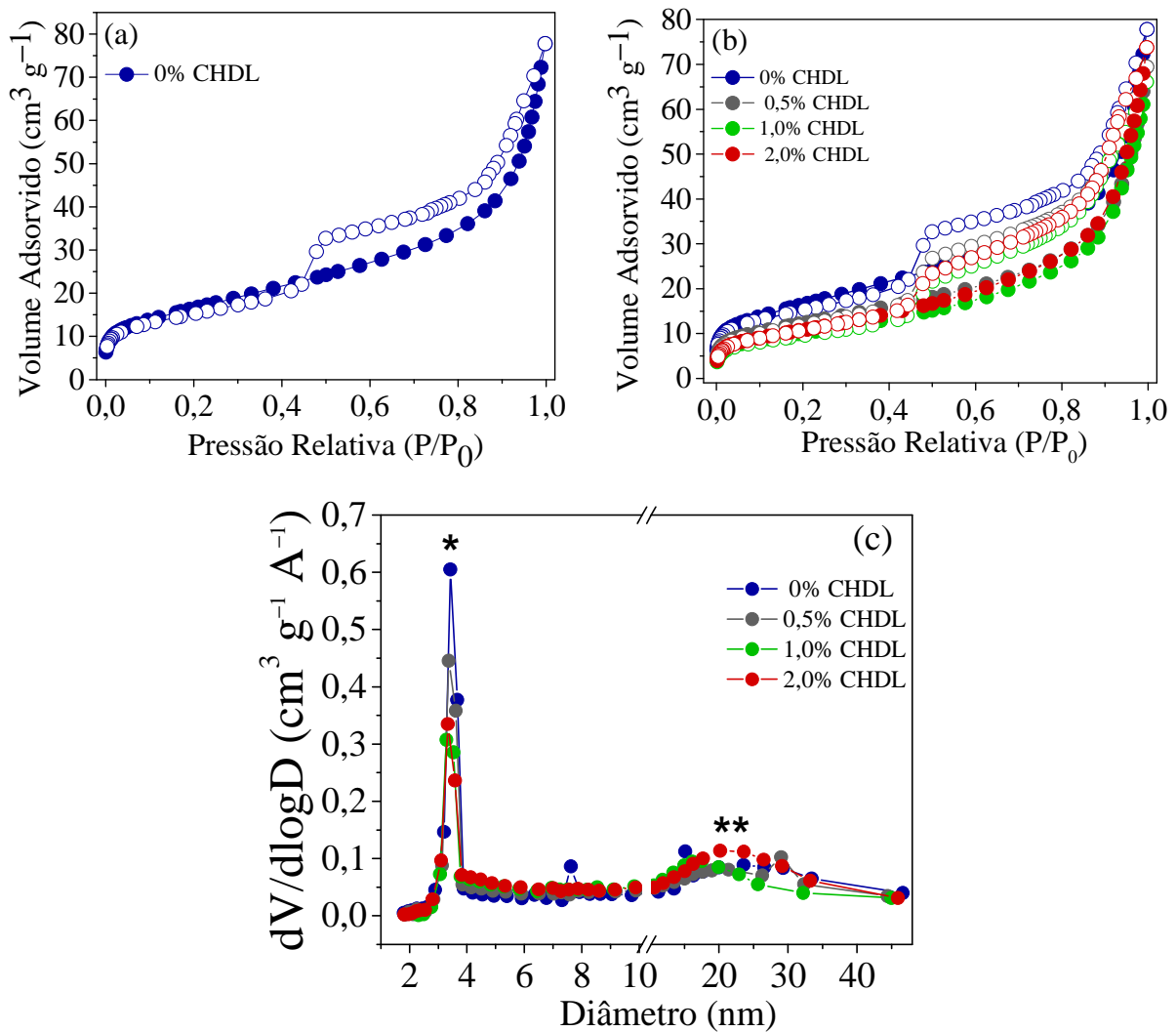
Em suma, para todos os sistemas avaliados a presença de poros de gel é dominante sobre a quantidade de poros capilares, essa diferença se torna cada vez mais intensa com o aumento do tempo de hidratação. Isso ocorre, devido à formação da fase C-S-H no decorrer do processo de hidratação, responsável pela obtenção dos poros em gel, que perdura durante vários dias e assim este resultado é esperado.

Ademais, é notável certa influência das partículas de CHDL na estrutura porosa do cimento, principalmente nos tempos iniciais da hidratação da pasta (3,7 e 14 dias). Desta forma, a adição dos óxidos mistos contribui para redução dos poros capilares assim como para redução da porosidade aparente do material, evidenciado pelo menor valor no volume cumulativo de poros, mesmo que essas mudanças não tenham sido tão expressivas.

#### 4.8.2. *Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>*

A fim de melhor avaliar a influência das partículas de óxidos mistos na textura porosa dos materiais foram realizadas análises de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub>, que possibilitou ainda verificar as alterações da área específica do cimento hidratado a partir do método de BET. Ademais, as amostras foram avaliadas após 28 dias de hidratação, quando a estrutura porosa já se encontrava bem definida.

Os resultados de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> são mostrados na Figura 4.23, em que as isotermas observadas são invariavelmente do tipo II com histerese H3, segundo classificação da IUPAC. Isto indica que os poros possuem formato de fendas com larga distribuição de tamanho de poros<sup>119</sup>. Novamente, a partir da distribuição de tamanho (Figura 4.22 (c)) é possível verificar a formação de duas famílias de poros, sendo que os poros menores (em torno de 4 nm) corresponde, aos poros em gel enquanto os poros com diâmetro próximo de 20 nm estão relacionados a formação dos poros capilares.



**Figura 4.23:** (a) Isothermas 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.

Na Tabela 4.6 são apresentadas as propriedades texturais do cimento hidratado e das formulações contendo CHDL. O valor da área superficial reduz significativamente após adição das partículas de óxidos mistos. Sabendo que, a área do cimento é determinada pela fase CSH, pode-se inferir que o CHDL pode estar atuando na formação deste produto da hidratação. Com relação ao diâmetro médio dos poros verifica-se que a incorporação dos óxidos mistos contribui para a redução do valor de diâmetro e esse efeito é observado tanto para os poros de gel quanto a dos poros capilares. Logo, os resultados das propriedades texturais confirmam que as partículas de CHDL influênciam na estrutura porosa do cimento hidratado.

**Tabela 4.6:** Propriedades texturais da pasta de cimento com adição de diferentes proporções de CHDL (0%; 0,5%; 1,0% e 2,0%).

<b>Amostra</b>	<b>Área específica (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Diâmetro médio dos poros de gel (nm)</b>	<b>Diâmetro médio dos poros capilares (nm)</b>
0% CHDL	60	3,4	24
0,5% CHDL	45	3,4	21
1,0% CHDL	36	3,3	17
2,0% CHDL	39	3,3	20

## **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 $\ell$ ) 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 $\ell$ ) 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 CO<sub>2</sub> 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-CO<sub>2</sub>’ 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. TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> 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-SiO<sub>2</sub> 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. RICETTA, 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-CO<sub>3</sub> 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 isoivalent 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-CO<sub>3</sub> 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 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via ‘sol-gel’. **Magnesium**, v.51, p 117–120, 2005.
74. PING, L. R.; AZAD, A. M.; DUNG, T. W. Magnesium aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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-CO<sub>3</sub> 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-NO<sub>3</sub> 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–CO<sub>3</sub>: 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.