INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

- USP -

OK

"ESTRUTURA E CINÉTICA DE FORMAÇÃO
DA FASE GEL NO SILICATO TRICÁLCI-
CO HIDRATADO"

Dimas Roberto Vollet

Tese apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, para a obten-
ção do título de Doutor em Ciências (Fí-
sica Aplicada)

Orientador: Prof. Dr. Aldo Felix Craievich

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1986

188

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE _____

Dimas Roberto Vollet

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 22 DE outubro DE 1986.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Aldo Félix Craievich

- Orientador

Dr. José Arana Varela

Dr. Iris C. Linares de Torriani

Dr. Yvonne Primerano Mascarenhas

Dr. Michel André Aegerter

À

Estela e Danilo

A concretização deste trabalho foi possível graças ao:

- Setor de cristalografia do DFCM - IFQSC - USP
- Instituto de Química de Araraquara - UNESP
- Setor de Computação do IFQSC - USP
- CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
- PICD (CAPES) - Programa Institucional de Capacitação Docente

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Aldo F. Craievich pela orientação segura e apoio constante nos vários estágios e circunstâncias deste trabalho.
- À madame M.Regourd do Centre D'Etudes et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydrauliques, Paris, pelo fornecimento das amostras e valiosas sugestões.
- Ao Prof. Nilso Barelli do IQ/CAR - UNESP pelas observações realizadas por microscopia eletrônica de varredura.
- Ao Sr. Carlos Alberto Trombella pela amizade e abnegada colaboração na parte experimental.
- Ao colega José Ramon Beltran pelo companheirismo e freqüentes cooperações durante este período.
- Ao Sr. Valdeci Massaro pela inestimável colaboração na parte computacional.
- Aos colegas do Departamento de Físico-Química do IQ/CAR - UNESP pelo incentivo e apoio constante.

Enfim, a todos que direta e indiretamente colaboraram para a concretização deste trabalho.

INDICE

Capítulo	I - Introdução.....	1
Capítulo	II - Hidratação, componentes de hidratação, e propriedades físicas das pastas à base de silicato tricálcico	
2.1-	Primeiros estágios de hidratação.....	6
2.2-	Pega e endurecimento das pastas.....	7
2.3-	Silicatos cálcicos hidratados.....	9
2.4-	Composição do gel de tobermorita.....	12
2.5-	Superfície específica do gel de tobermorita.....	13
2.6-	Reações volumétricas e porosidade das pastas hidratadas.....	16
2.7-	Formação e estrutura do gel de tobermorita.....	20
Capítulo	III - Espalhamento de raios-X a baixos ângulos (teoria)	
3.1-	Introdução.....	22
3.2-	Heterogeneidades eletrônicas e espalhamento.....	23
3.3-	Espalhamento por um conjunto de partículas.....	25
3.4-	Espalhamento por placas e agulhas.....	32
3.5-	Espalhamento por sistema denso de duas fases.....	36
3.6-	Função de correlação para sistema lamelar denso.....	40

3.7- Unidades relativas.....	42
3.8- Correção pelo perfil vertical do feixe.....	43

Capítulo IV - Materiais e técnicas experimentais

4.1- Caracterização do silicato tricál- cico.....	48
4.2- Preparação das amostras para hidra- tação.....	48
4.3- Caracterização dos produtos de hidratação.....	50
4.3.1- Difração de raios-X (análise quali- tativa).....	50
4.3.2- Microscopia eletrônica de varredura.....	52
4.3.2.1- Formação da imagem.....	52
4.3.2.2- Preparação das amostras.....	52
4.3.2.3- Observações do hidratado.....	53
4.4- Análise por difração de raios-X quan- titativa (QXDA).....	57
4.4.1- Princípio da técnica.....	57
4.4.2- Câmara de Guinier.....	58
4.4.3- Procedimento experimental.....	60
4.4.4- Medida da intensidade integrada das linhas de difração.....	61
4.5- Espalhamento de raios-X a baixos ân- gulos (SAXS).....	62
4.5.1- Dispositivo experimental.....	62
4.5.2- Sensibilidade e linearidade do detector.....	64
4.5.3- Colimação do feixe.....	66

4.5.3.1-	Colimação por fendas.....	66
4.5.3.2-	Perfil vertical da colimação por fendas.....	68
4.5.3.3-	Colimação pela câmara de Kratky.....	70
4.5.3.4-	Perfil vertical da colimação de Kratky.....	72
4.5.4-	Medida da atenuação das amostras.....	74
4.5.5-	Medida do espalhamento pela amostra, do espalhamento parasita, de ruídos, e correção e normalização dos dados.....	75
4.5.6-	Correção pelo perfil vertical.....	77
4.5.6.1-	Perfil gaussiano - método de Schmidt.....	77
4.5.6.2-	Perfil da câmara de Kratky - método ITP.....	79

Capítulo V - Estudo Cinético - resultados e discussão

5.1-	SAXS.....	83
5.1.1-	Evolução no tempo.....	83
5.1.2-	Efeito das adições.....	84
5.1.3-	Influência da temperatura.....	85
5.2-	QXDA.....	90
5.2.1-	Evolução da fração de C_3S transformada.....	90
5.2.2-	Fração de C_3S transformada e estágio II de SAXS.....	94
5.3-	Cinética de hidratação.....	95
5.3.1-	Lei de velocidade durante a pega para o sistema puro.....	95
5.3.2-	Energia empírica de ativação.....	98
5.3.3-	Variação de n e k em função de h_o	99
5.3.4-	Efeito das adições.....	103

Capítulo VI - Parâmetros estruturais por SAXS

resultados e discussão

6.1- Modelo do sistema de partículas- (perfil gaussiano).....	107
6.2- Evolução dos parâmetros estruturais com a hidratação-(perfil "linear e infinito").....	114
6.3- Superfície específica e tamanho de poros do gel saturado.....	118
6.4- Influência da limitação do perfil "linear e infinito" sobre a deter_ minação de superfície específica do gel.....	122
6.5- Influência da secagem sobre os parâ_ metros estruturais.....	129
6.6- Modelo estrutural para o gel.....	134
6.6.1- Forma das partículas.....	134
6.6.2- Estrutura do gel saturado através de superfície específica.....	138
6.6.3- Estrutura lamelar do gel saturado através das curvas $J(h)$ h^3 vs. h^2	140
6.6.4- Análise da função correlação $V_1(x)$ para lamelas.....	143
6.6.4.1- Gel saturado.....	143
6.6.4.2- Gel seco.....	145
6.7- Efeito da re-saturação.....	147
6.8- Modelo alternativo para interpretação de porosidade no C_3S hidratado: Estru_ tura fractal.....	151

6.8.1- Espalhamento por estruturas com	
características de fractal.....	151
6.8.2- Análise fractal do sistema C_3S	
hidratado.....	153
Conclusões.....	159
Sugestões para futuros trabalhos.....	161
Referências.....	162

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	Evolução do processo de hidratação segundo Williamson ⁽⁶¹⁾	8
2.2.	Tobermoritas de duas e três capas segundo Kantro et al ⁽⁵⁹⁾	15
2.3.	Evolução volumétrica dos produtos de hidratação segundo Powers ⁽²³⁾	17
2.4.	Porosidade de uma pasta típica de cimento segundo Powers ⁽⁶²⁾	18
2.5.	Estrutura de poros de gel segundo Daimon et al ⁽²⁴⁾	21
Figura 3.1.	Definição de $V(r)$ de uma partícula	26
3.2.	Sistema denso de duas fases	36
3.3.	Função de correlação em uma dimen- são para lamelas segundo Vonk ⁽⁷⁸⁾	41
Figura 4.1.	Micrografia por SEM do C_3S sem hi- dratar	54
4.2.	Micrografia por SEM do hidrato no sistema C_3S puro	54
4.3.	Micrografia por SEM de uma pasta hidratada com 1% $CaCl_2$	55
4.4.	Micrografia por SEM de uma pasta hidratada com 0,01% sacarose	56
4.5.	Esquema da câmara de Guinier	59
4.6.	Diagrama obtido na câmara de Guinier	60
4.7.	Microdensitometria das linhas de difração	62
4.8.	Sistema de registro de ftons	63

4.9.	Colimação por fendas	66
4.10.	Canal zero da colimação por fendas	68
4.11.	Obtenção do perfil vertical gaussiano	69
4.12.	Perfil vertical gaussiano	70
4.13.	Colimação por blocos	71
4.14.	Medição simultânea do canal zero e curva de SAXS	72
4.15.	Perfil vertical da colimação de Kratky	73
4.16.	Esquema para medida da atenuação	74
4.17.	Gráfico de estabilização do programa ITP segundo Müller & Glatter ⁽⁹⁰⁾	82

Figura 5.1.	a) Curvas de SAXS para vários tempos de hidratação a 35°C e b) evolução da intensidade em vários valores fixos de h_o (C_3S puro)	83
5.2.	$J(h_o)$ VS. tempo de hidratação a 25° C para os três sistemas	84
5.3.	$J(h_o)$ VS. tempo de hidratação em vá- rias temperaturas (C_3S puro)	86
5.4.	$J(h_o)$ VS. tempo de hidratação em vá- rias temperaturas para sis- tema $C_3S+1\%CaCl_2$	87
5.5.	$J(h_o)$ VS. tempo de hidratação em vá- rias temperaturas para sis- tema $C_3S+0,01\%$ Sacarose	88
5.6.	$J(h_o)$ VS. tempo de hidratação a 35° C para os três sistemas	88
5.7.	Estágio II de SAXS para réplicas a 44°C	89

5.8.	Fração de C_3S transformada em função do tempo de hidratação a $35^{\circ}C$	93
5.9.	Fração transformada e variações em $J(h_o)$ a $35^{\circ}C$	94
5.10.	Equação de Johnson-Mehl ajustada para sistema puro em várias temperaturas	96
5.11.	Gráficos típicos para determinação das constantes empíricas de velocidades	97
5.12.	Concordância da equação de Johnson-Mehl aos dados experimentais (sistema puro)	98
5.13.	Gráfico tipo Arrhenius para sistema puro	99
5.14.	Típicas determinações de n em função do ângulo	101
5.15.	Concordância da equação de Johnson-Mehl aos dados experimentais (sistema puro) a $35^{\circ}C$ para distintos valores de h_o	102
5.16.	Estabilidade de n e k em função do ângulo	103
5.17.	Efeito das adições sobre n e k	105
5.18.	Gráfico tipo Arrhenius para os sistemas com adições	106
Figura 6.1.	Gráfico tipo Guinier	108
6.2.	Gráfico de Porod para amostra saturada	113
6.3.	Gráfico de Porod para diversos tempos de hidratação a $35^{\circ}C$	115
6.4.	Variação dos parâmetros estruturais ao longo da pega a $35^{\circ}C$ do sistema puro	117
6.5.	Gráfico de Porod para amostra Z da tabela XVII	122

6.6.	Estabilidade da saída do programa	
	ITP para amostra Z.....	123
6.7.	Função $\chi_1(x)$ obtida através do	
	programa ITP para a amostra satu-	
	rada Z da tabela XVII.....	124
6.8.	Comparação entre $J_{exp}(h)$ da amostra Z	
	e $J_A(h)$ do programa ITP.....	125
6.9.	Intensidade espalhada associada ao	
	feixe puntiforme da partícula com	
	$\chi_1(x)$ da figura 6.7.....	126
6.10.	Gráfico de Porod associado ao feixe	
	puntiforme para amostra Z.....	127
6.11.	Efeito da secagem sobre a intensidade de	
	SAXS.....	131
6.12.	Gráfico de Porod para amostra ZDD da ta-	
	bela XVIII.....	133
6.13.	Comportamento típico de sistema lamelar	
	para amostra saturada Z da tabela XVII.....	137
6.14.	Comportamento típico de sistema lamelar	
	para amostra saturada A da tabela XVII.....	138
6.15.	Gráfico de Porod para amostra saturada A da	
	tabela XVII.....	139
6.16.	Função $\chi_1(x)$ para lamelas da amostra	
	ZDD seca segundo tabela XVIII.....	145
6.17.	Diferença entre as funções $\chi_1(x)$ no es-	
	tado seco e saturado.....	147
6.18.	Comparação qualitativa das curvas de	
	SAXS entre os estados saturado, for-	
	temente dessecado, e re-saturado.....	149
6.19.	Recuperação da estrutura típica la-	
	melar com a re-saturação por uma semana.....	150

6.20. Análise de fractal para pasta de C_3S saturada ao longo do período de pega a $35^{\circ}C$	155
6.21. Análise de fractal para amostras dessecadas.....	156

INDICE DAS TABELAS

Tabela	I - Classificação prática das tobermoritas segundo Taylor ⁽⁵⁷⁾	10
Tabela	II - Difração de raios-X do silicato tricálcico.....	49
Tabela	III - Difração de raios-X do material hidratado.....	51
Tabela	IV - Teste do programa de Schmidt.....	79
Tabela	V - QXDA para C ₃ S puro hidratado a 35°C.....	90
Tabela	VI - QXDA para C ₃ S + 1% CaCl ₂ hidratado a 35°C.....	91
Tabela	VII - QXDA para C ₃ S + 0,01% sacarose hidratado a 35°C.....	91
Tabela	VIII - QXDA para C ₃ S puro hidratado a 25°C.....	92
Tabela	IX - Constantes empíricas de velocidade para sistema puro.....	97
Tabela	X - Valores de n e k em função de ξ	100
Tabela	XI - Parâmetro n e constante empírica de velocidade para os sistemas com adições.....	104
Tabela	XII - Parâmetros obtidos a partir do gráfico tipo Guinier.....	109
Tabela	XIII - Cálculo dos parâmetros integrais a partir do invariante.....	110
Tabela	XIV - Superfície específica das partículas.....	111
Tabela	XV - Superfície por partícula e por volume da amostra através da lei de Porod.....	114

Tabela	XVI - Evolução dos parâmetros estruturais com tempo de hidratação a 35°C para sistema puro (condições saturadas).....	116
Tabela	XVII - Parâmetros estruturais para amostras saturadas.....	121
Tabela	XVIII - Parâmetros estruturais para amostras secas.....	129
Tabela	XIX - Parâmetros estruturais associados à possível nova superfície definida com a secagem.....	134
Tabela	XX - Espessura das placas do sistema laminar para amostras saturadas a partir de $\bar{K}$ e $\bar{Q}$	141
Tabela	XXI - Superfície específica do gel resaturado comparado com o estado saturado inicial e depois de seco.....	148

RESUMO

A hidratação do silicato tricálcico puro e com adições de CaCl_2 (acelerador) e de sacarose (retardador) foi estudada por espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) a diferentes temperaturas. O grau de hidratação foi determinado por análise quantitativa de difração de raios-X (QXDA). Alguma caracterização da morfologia do hidratado foi feita por microscopia eletrônica de varredura (SEM). A cinética da pega e endurecimento das pastas puras é bem descrita pela equação de Johnson-Mehl com $n=2$, sugerindo que os objetos espalhadores de raios-X (regiões hidratadas) crescem mediante um mecanismo controlado por difusão e têm forma de placas de espessura constante. A energia empírica de ativação do processo foi avaliada em 37,2KJ/mol. O mesmo procedimento não se ajusta perfeitamente bem nos casos com as adições. As características das curvas de SAXS por amostras nas condições saturadas são consistentes com o modelo lamelar para a estrutura do gel C-S-H saturado. Este estaria formado por camadas elementares desordenadas, do tipo das tobermoritas, separadas por espaços intercamadas cheios de água com espessura inferior a 0,4 nm, em média. As mudanças estruturais associadas ao processo de secagem parecem ser devidas à coalescência dessa estrutura lamelar de poros e partículas que compõem o gel no estado saturado. Este processo parece, em grande parte, reversível com a re-saturação.

ABSTRACT

The hydration of pure tricalcium silicate and with additions of CaCl_2 (accelerator) and sacharose (retarder) was studied by small-angle X-ray scattering (SAXS) at different temperatures. The degree of hydration was determined by quantitative X-ray diffraction (QXDA). A characterization of the hydrated products morphology was made by scanning electron microscopy (SEM). The kinetics of the pure pastes setting is well described by the Johnson-Mehl equation with $n=2$, suggesting that the scattering objects (hydrated regions) grow by a diffusion controlled mechanism and have a shape of plates of constant thickness. The empirical activation energy of the process was estimated as 37.2KJ/mol. The same procedure does not fit perfectly well for the cases with additions. Features of the SAXS curves from samples in saturated conditions seem to be consistent with the lamellar model for the structure of the saturated C-S-H gel, build up by elementary disordered layers, like tobermorite ones, separated by water filled interlayer spaces with thickness smaller than 0.4 nm, on average. Structural changes associated with the drying processes seem to be due to the clustering of that lamellar structure of pores and particles of the former saturated C-S-H gel. Most of this process seems to be reversible by resaturation.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A matéria prima do cimento é constituída por uma mistura de vários óxidos, principalmente $S \equiv SiO_2$, $C \equiv CaO$, $A \equiv Al_2O_3$ e $F \equiv Fe_2O_3$. A mistura, convenientemente moída, é cozida entre 1450 a 1500°C e, por um processo denominado clinquerização, obtém-se um material com diferentes fases denominado clinquer - a matéria prima do cimento propriamente dita. A composição do clinquer determina os vários tipos de cimento e portanto suas características⁽¹⁾. O cimento Portland comum corresponde a um clinquer devidamente moído e misturado com aproximadamente 3% de gesso.

As fases que compõem o clinquer são visíveis por microscopia ótica e constituem-se, fundamentalmente, em silicatos de cálcio e aluminatos⁽¹⁾. Clinquer e quantidade fixa de água misturados, formam um sistema de partículas dispersas que constitui a pasta de cimento, e onde tem início as reações de hidratação. A consolidação desse sistema disperso é proveniente, fundamentalmente, da formação de um silicato de cálcio hidratado chamado C-S-H ($H \equiv H_2O$) originado pela hidratação, principalmente, do silicato tricálcico C_3S . O C-S-H formado apresenta grande superfície específica e é considerado como responsável pelo desenvolvimento das resistências mecânicas nas pastas endurecidas. Daí, a especial atenção dos investigadores sobre a estrutura e composição do C-S-H⁽²⁻¹¹⁾, bem como dos mecanismos de hidratação do C_3S ^(6,8,12-21), material freqüentemente tomado como protótipo para as reações nos cimentos.

A reação do C_3S e água pode ser representada esquematicamente por⁽²²⁾:

onde CH representa hidróxido de cálcio (cristalino) e $C_3S_2H_{(y-3)}$, formas da parte sólida do hidratado cujo conteúdo de água é variável. Quando $y=5,5$ o hidratado se assemelha com a respectiva espécie mineral, pertencente a uma classe denominada das tobermoritas. Este produto, porém, se apresenta pobremente cristalizado e é freqüentemente considerado como um gel. A reação se processa praticamente a volume constante o que permite verter a massa em moldes nas construções civis.

A estrutura da pasta hidratada é constituída, fundamentalmente, pela fase gel C-S-H, cristais de hidróxido de cálcio, resíduo não hidratado de C_3S e espaços originalmente preenchidos com água na pasta fresca, que não são ocupados pelo gel nem por outra componente sólida do sistema⁽²³⁾. Esses espaços constituem os poros capilares ou poros inter-partículas gel⁽²³⁾. Ainda o gel C-S-H tem associada uma estrutura de poros menores - poros intra-partículas gel - que, de acordo com Daimon et al⁽²⁴⁾, estão ainda divididos em duas categorias: poros inter-cristalitos e poros intra-cristalitos, segundo eles sejam exteriores ou interiores, respectivamente, aos "cristais" componentes das partículas gel. Nesta última classificação está implícita a aceitação de um modelo inter-camadas para a fase gel C-S-H, posição defendida por duas importantes correntes na pesquisa da área: Brunauer e colaboradores^(25,26) e Feldman e colaboradores^(27,28). Ambas postulam que esta estrutura lamelar pode entrar em colapso quando o material hidratado é submetido a processos rigorosos de secagem. A discordância entre elas é com relação à reversibilidade (Feldman e colaboradores^(29,30)), ou não reversibilidade (Brunauer e colaboradores^(27,31,32)), desse processo e de suas implicações. No primeiro caso (reversível), pela resaturação, a água reentraria nessas inter-camadas e assim as isotermas de adsorção por vapor de água conduziriam a valores superestimados para a superfície espe-

cífica da pasta endurecida, enquanto que os valores obtidos por adsorção de N_2 , devido à sua impenetrabilidade nessas inter-camadas, deveriam ser os corretos ($< 50 \text{ m}^2/\text{g}$). No segundo caso (irreversível), pela resaturação, os espaços inter-camadas não recuperam-se-iam, porque estariam definitivamente selados com a primeira secagem sofrida pela amostra, e assim os valores obtidos para a superfície específica por adsorção de vapor de água, depois da secagem apropriada, deveriam ser os corretos ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$). Os métodos de medida por adsorção são realizados no estado seco das pastas, e por isso a idéia de porosidade e superfície específica nos cimentos parece não ter um conceito único e sem ambiguidade⁽³³⁻⁴¹⁾.

Winslow e Diamond⁽⁴²⁾, mediante a técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS), determinaram a superfície específica em pastas endurecidas no seu estado saturado, e obtiveram valores muito maiores ($\sim 700 \text{ m}^2/\text{g}$) do que aqueles por adsorção. Esses valores podem posteriormente ser reduzido em função do grau de secagem que a pasta saturada é submetida, atingindo, por exemplo, um valor em torno de $200 \text{ m}^2/\text{g}$ nas condições seco D (equilíbrio com $p_{H_2O} = 0,5 \text{ } \mu\text{mHg}$). Este é aproximadamente o mesmo grau de secagem prévia adotado na determinação da superfície por adsorção de vapor de água, (realizada em condições de baixa humidade relativa ($\sim 35\% \text{rh}$), e que conduz a um valor também comparável para a superfície específica. Estes autores demostram ainda que a superfície perdida através da secagem pode ser totalmente recuperada pela re-saturação, na ausência de qualquer sinterização por aquecimentos. Eles ficam tentados a associar essa diferença com o progressivo colapso das intercamadas durante a secagem, mas convictos de que o método utilizado não é capaz de registrar a superfície destas estreitas interfaces entre essas camadas, eles não ficam inteiramente convencidos de que o modelo de intercamadas é adequado para descrever a estrutura do gel C-S-H, nem apresentam maiores explica-

Em adição, algumas amostras são submetidas a processos de secagem e posterior resaturação para acompanhar a evolução dos parâmetros associados à microestrutura. Também são realizadas observações por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

ções para a variação reversível da superfície. Barbič et al⁽⁴³⁾ registram valores maiores ainda ($\sim 1130 \text{ m}^2/\text{g}$) para a superfície específica de pastas endurecidas de cimento Portland, obtidas por ressonância magnética nuclear (NMR) de protons. Este resultado aumenta a controvérsia com relação à estrutura e ao valor real da superfície específica associada a este sistema.

Num trabalho prévio⁽⁴⁴⁾ aplicou-se a técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS) ao estudo cinético da hidratação do C_3S à temperatura ambiente e estabeleceu-se por SAXS os estágios associados com a hidratação deste sistema. A análise da correlação entre os parâmetros estruturais, associada aos processos de hidratação, secagem e re-saturação deste sistema, deve contribuir para complementação dos modelos estruturais propostos.

Neste trabalho, a hidratação do silicato tricálcio puro e com adições de CaCl_2 (acelerador da reação de hidratação^(21,45-51)) e de sacarose (retardador^(21,45,46,52,53)) é estudada a diferentes temperaturas, utilizando-se da técnica de espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). O grau de hidratação é determinado por análise de difração de raios-X quantitativa (QXDA). Em adição, algumas amostras são submetidas a processos de secagem e posterior resaturação para acompanhar a evolução dos parâmetros associados à microestrutura. Também são realizadas observações por microscopia eletrônica de varredura (SEM).

No capítulo II descrevem-se aspectos concernentes à hidratação, estrutura e propriedades de compostos originados na hidratação de sistemas à base de silicatos tricálcicos. No capítulo III apresentam-se os aspectos teóricos associados à principal técnica utilizada para análise e caracterização estrutural dos produtos da hidratação do C_3S -espalhamento de raios-X a baixos ângulos (SAXS). No capítulo IV descrevem-se os métodos e técnicas experimentais utilizadas para caracterização geral dos sistemas. Os

capítulos V e VI são dedicados à apresentação, discussão e crítica dos resultados obtidos, e por último, apresentam-se as conclusões deste estudo e sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO II

HIDRATAÇÃO, COMPONENTES DE HIDRATAÇÃO, E PROPRIEDADES FÍSICAS DAS PASTAS À BASE DE SILICATO TRICÁLCICO

2.1. PRIMEIROS ESTÁGIOS DE HIDRATAÇÃO

A cinética da reação química entre C_3S e água é bem representada pela evolução do calor de hidratação^(18,54). A curva calorimétrica é composta de i) um sinal de rápido desprendimento de calor em poucos minutos, ii) um patamar atérmico até por volta de 2 a 3 horas (temperatura ambiente), freqüentemente denominado período de indução, e iii) um pico largo de liberação de calor que dura várias horas, correspondente ao período de pega e endurecimento das pastas, onde ocorre a formação de uma relativamente rápida e grande parte dos produtos de hidratação.

Nos primeiros instantes da reação, o C_3S dissolve-se, e uma primeira camada de C-S-H aparece cobrindo a superfície das partículas de C_3S em poucos minutos, o que impede maiores dissoluções^(12,55). Este estágio marca o início do período de indução, explicado pela adsorção dos íons Ca^{++} na superfície rica em Si das partículas do C_3S , em virtude das características da capa formada⁽¹²⁾. Esta adsorção impede maiores dissoluções reduzindo grandemente a hidratação. A concentração de Ca^{++} na fase líquida é lentamente aumentada e, devido à inibição do crescimento de cristais de $Ca(OH)_2$ em presença dos íons silicatos⁽¹²⁾, a fase líquida torna-se supersaturada com relação a $Ca(OH)_2$. O período de indução termina quando a supersaturação da fase líquida atinge tais valores elevados (entre 1,5 a 2,0 vezes a concentração de equilíbrio), o que causa a nucleação de cristais $Ca(OH)_2$ e núcleos de C-S-H^(12,55), que agem como sumidouros para outros íons em solu

ção, levando a uma relativamente rápida "cristalização" dos produtos de hidratação. Este estágio corresponde ao período de pega e endurecimento das pastas.

A composição do C-S-H formado não é uma constante, mas uma variável que depende da composição química da componente a hidratar (no caso de cimentos), da razão água/sólido (w/c), do grau de hidratação, e da temperatura de cura⁽³⁾. O primeiro hidratado que aparece cobrindo a superfície dos grãos de C_3S , tem uma alta relação C/S ~ 3 ^(3,56) (a relação molar entre CaO e SiO_2 no hidratado), que é praticamente impermeável à água. Este material hidratado primário se decompõe em formas mais estáveis, com relações C/S menores, que são mais permeáveis à água, permitindo a posterior supersaturação da fase líquida com relação a $Ca(OH)_2$, o que leva, então, ao período de "cristalização"^(12,14). Mesmo em estágios mais adiantados da hidratação encontram-se C-S-H com diferentes razões C/S e com diferentes quantidades de água⁽⁵⁶⁻⁵⁹⁾.

2.2. PEGA E ENDURECIMENTO DAS PASTAS

Os mecanismos básicos da hidratação foram propostos por Le Chatelier e Michaëlis⁽⁶⁰⁾. Essencialmente, a teoria de Le Chatelier propõe uma dissolução do cimento na fase líquida, para uma posterior precipitação irregular em forma de pequenos cristais entrecruzados, de tamanho submicroscópicos (exceto o $Ca(OH)_2$), que dão consistência e dureza ao sistema. A teoria de Michaëlis atribui o endurecimento das pastas à uma decomposição da fase sólida em um sistema disperso o qual floclula, isto é, à formação de um gel. Do primeiro caso se depreende a natureza cristalina da fase hidratada, enquanto que no segundo se deduz que a fase hidratada é um gel. A experiência está a favor de um estado intermediário entre as duas, e a maioria dos investigadores aceita um modelo da

evolução do processo de pega e endurecimento conforme esquematizado na figura 2.1⁽⁶¹⁾.

Figura 2.1: Evolução do processo de hidratação de uma pasta de cimento, segundo Williamson⁽⁶¹⁾.

Powers^(23,62) não relata diferença entre os produtos de hidratação internos e externos à superfície original das partículas de cimento. Baseado na observação da constância do volume depois do período de pega das pastas, ele salienta que, quando a hidratação é completa, aproximadamente metade do gel de cimento preenche o espaço originalmente ocupado pelos grãos de cimento, e a outra metade se instala num espaço exterior aos contornos originais dos grãos. Assim, o processo pelo qual o cimento anidro se transforma em gel de cimento deve ser tal que o gel formado só se produza onde haja espaço suficiente para acomodá-lo. Isto sugere um mecanismo de dissolução seguido de cristalização, como o suposto por Le Chatelier, exceto que o processo de difusão é de um tipo especial e que a subsequente cristalização envolve também um processo complexo de difusão, com distintos períodos de tempos entre a dissolução e "cristalização"⁽⁶²⁾. Um processo de difusão através de poros muito pequenos, para permitir a nucleação de uma

fase sólida nova, permite também que a metade dos produtos de hidratação dissolvidos originem o gel externo, e que, simultâneamente, se produza um crescimento do gel no espaço originalmente interior aos contornos dos grãos do material anidro. Provavelmente há uma zona de transição entre a fase anidra e o gel, de forma que o material nesta zona está virtualmente em estado de dissolução, assim como o material nos poros capilares. A parte dessas idéias relacionada com a zona de transição, está de acordo com a teoria topoquímica⁽¹⁾ que sustenta que o processo de hidratação ocorre essencialmente na interface líquido- C_3S , mas que não tem clareza suficiente, principalmente com relação ao preenchimento com gel de cimento dos espaços exteriores aos grãos originais.

2.3. SILICATOS CÁLCICOS HIDRATADOS

Existe uma série de silicatos cálcicos hidratados, incluindo compostos químicos cristalinos bem definidos, e compostos mal cristalizados que apresentam, freqüentemente, uma composição indefinida. As reações que produzem silicatos cálcicos hidratados abaixo de $100^{\circ}C$ levam, normalmente, a produtos mal cristalizados, como aqueles originados na hidratação das pastas de cimento Portland ou de C_3S ⁽⁵⁷⁾. Dentro desta série, o grupo das tobermoritas inclui todos os hidratos de importância direta na hidratação destes sistemas, incluindo compostos cristalinos e produtos mal cristalizados. Este grupo compreende um conjunto de fases que variam amplamente em composição e grau de cristalinidade, todas elas caracterizadas por uma semelhança estrutural (estrutura em camadas) comum à tobermorita de $11,3\text{\AA}$ (ver tabela I), um mineral natural de composição aproximada $C_5S_6H_5$, e também formado nos produtos do cimento tratado em autoclave.

As tobermoritas se formam como produtos intermediários na

TABELA I - Classificação prática das tobermoritas, segundo Taylor⁽⁵⁷⁾.

Classificação primária	Tipo de Diagrama de Raios-X	Classificação Secundária	Composição	Aspecto no Microscópio Eletrônico
Tobermoritas Cristalinas	Diagrama completo com muitas reflexões hkl; 40-50 linhas	Tobermorita de 14 Å Tobermorita de 11,3 Å Tobermorita de 9,3 Å Tobermotita de 12,6 Å Tobermorita de 10 Å	$C_5S_6H_9$ $C_5S_6H_5$ $C_5S_6H_{0-2}$ (?) (?)	Lâminas planas usualmente bem cristalizadas; raras vezes fibras.
Tobermoritas Semi-Cristalinas	Diagrama de 6-12 linhas, incluindo reflexões do tipo hk ou hko e usualmente uma reflexão basal de 9-14 Å	C-S-H (I)	Ca/Si < 1,5	Escamas enrugadas
		C-S-H (II)	Ca/Si > 1,5	Normalmente fibras
Tobermoritas quase-amorfas	Diagrama debil de 1-3 linhas hk ou bandas (aprox. 3,05, 2,8 e 1,8 Å)	Gel de Tobermorita	Ca/Si com probabilidade $\geq 1,5$	Lamínulas irregulares ou escamas, fibras

maioria das reações que se põem em contato, em solução aquosa, os íons cálcio e silicato. Podem ser distinguidas de outros grupos de silicatos cálcicos hidratados através do diagrama de raios-X do pó. Têm estruturas em camadas e quase sempre se encontram certas reflexões que correspondem a distâncias periódicas nos planos das capas, e que são do tipo $hk0$. Nas tobermoritas quase amorfas, que estão compostas de partículas de apenas algumas camadas elementares, se descrevem como bandas do tipo hk ⁽⁵⁷⁾. As tobermoritas cristalinas e semicristalinas dão também uma reflexão basal característica no intervalo entre 9 e 14 Å, que representa a espessura da camada elementar.

A tabela I dá uma classificação prática segundo Taylor⁽⁵⁷⁾, das tobermoritas de acordo com o grau de cristalinidade, espaçamento do plano basal, relação Ca/Si e também com a morfologia, conforme sejam elas cristalinas, semi-cristalinas e quase amorfas. As iniciais C-S-H indicam "Calcium Silicate Hydrate" (silicato cálcico hidratado) e os traços indicam que a composição não é necessariamente $CaO.SiO_2.H_2O$.

O termo gel de tobermorita se usa para qualificar o material (excluído o $Ca(OH)_2$) que se forma na hidratação das pastas de C_3S ou $\beta-C_2S$ a temperaturas comuns, ou em materiais substancialmente similares a estes. Este produto parece conter mais de uma classe de partículas de tobermoritas, sendo de importância não só a própria natureza das partículas como também o modo pelo qual se associam. Assim o termo serve para designar o material sólido como um todo, e não apenas uma classe particular de partículas.

2.4. COMPOSIÇÃO DO GEL DE TOBERMORITA

O exame de uma pasta de C_3S hidratada completamente leva à seguinte estequiometria para a reação⁽⁵⁸⁾:

onde a relação molar CaO/SiO_2 de 1,50 corresponde a uma forma estável do hidratado.

O gel de tobermorita compreende não só este hidratado, mas uma série deles de composições continuamente variáveis, que constituem um sub-grupo dentro do grupo das tobermoritas. A composição do gel muda ao longo da hidratação, até atingir valores estáveis, e também muda com a temperatura⁽⁵⁸⁾. Para geis instáveis, como os obtidos nos primeiros instantes da hidratação, observaram-se relações CaO/SiO_2 variáveis entre 1 a 3⁽⁵⁶⁾, e para geis estáveis no intervalo entre 5-50°C, relações variáveis desde 1,39 a 1,73⁽⁵⁹⁾. A relação CaO/SiO_2 de um gel de tobermorita depende da concentração da cal em solução que está em equilíbrio com o sólido. Várias observações relatam relações CaO/SiO_2 de 1,50 para tobermoritas em equilíbrio com soluções saturadas de hidróxido de cálcio⁽⁶³⁻⁶⁵⁾.

O conteúdo de água no gel de tobermorita, conforme a reação anterior, tem uma relação molar H_2O/SiO_2 também igual a 1,50. Realmente, esta relação não foi determinada experimentalmente, mas há evidência de que é provavelmente a relação correta de água combinada, quando se satura a pasta com água⁽⁵⁸⁾. A superfície do gel de tobermorita é hidrófila, de forma que adsorve água com facilidade e, parte da água adsorvida se encontra mais fortemente ligada que parte da água de hidratação, de modo que a separação completa entre os dois tipos é impossível. Quando se

desseca o material, perde-se uma parte de cada tipo de água numa extensão que depende do grau de secagem. Quando um gel de tobermorita, com uma relação C/S de 1,50, é submetido à secagem D ($p_{H_2O} \sim 0,5 \mu m Hg$, equivalente a pressão de vapor da água na temperatura de sublimação do gelo seco, $-78^\circ C$), a relação H_2O/SiO_2 resultante é ligeiramente maior que 1,0⁽⁶⁶⁾, o que leva à fórmula $Ca_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$ para o gel. Se o mesmo material é submetido à secagem P ($p_{H_2O} \sim 8 \mu m Hg$, a pressão de vapor da água no equilíbrio $Mg(ClO_4) \cdot 2H_2O \rightleftharpoons Mg(ClO_4) \cdot 4H_2O$), a relação resultante H_2O/SiO_2 é 1,40, que corresponde ao gel de tobermorita $Ca_3Si_2O_7 \cdot 2,8H_2O$. Como experimentos de adsorção indicam que $\sim 0,30$ moles de água por 2 moles de sílica estão adsorvidos, a fórmula para tal gel seria $Ca_3Si_2O_7 \cdot 2,5H_2O$ ⁽⁵⁸⁾. A pressões de vapores mais altas o gel de tobermorita tem mais água combinada e mais água adsorvida⁽⁵⁸⁾. Mesmo entre as tobermoritas cristalinas, algumas de camadas menores podem ser derivadas de outras com camadas maiores através de perda de água⁽⁵⁷⁾. Por exemplo, a tobermorita de $14 \text{ \AA}$ ($CaO/SiO_2 = 1,50$) se assemelha muito com aquela de $11,3 \text{ \AA}$ com uma camada extra de moléculas de água colocada entre as camadas elementares adjacentes⁽⁵⁷⁾. De maneira geral, a quantidade de água no gel hidratado, na pressão de saturação ou em água líquida, é um tanto quanto arbitrária⁽⁵⁸⁾.

2.5. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO GEL DE TOBERMORITA

As superfícies específicas e composição dos geis de tobermoritas em pastas de C_3S são similares àsquelas das pastas de cimento Portland^(42,58,62). As partículas do gel no estado seco são compostas de lamínulas muito estreitas conforme sugerem as observações por microscopia eletrônica⁽⁶⁷⁾. A avaliação da espessura dessas lamínulas, que pode ser considerada como um múltiplo da espessura das camadas elementares, conduz ao valor da superfície

específica para o gel⁽⁵⁸⁾. No caso de tobermoritas cristalinas fortemente dessecadas este valor pode ser estimado a partir dos dados cristalográficos. O gel de tobermorita, no seu estado dessecado $D(\sim Ca_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O)$, não dá linhas de difração de raios-X correspondente a dimensão c , a distância entre as camadas elementares. Entretanto, das reflexões das bandas $hk0$ é possível avaliar os eixos a e b do sistema ortorrômbico da tobermorita⁽⁶⁸⁾, e através de medidas de densidades⁽⁶⁶⁾, é possível avaliar $c \sim 9,3 \text{ \AA}$, o que parece ser a distância de maior proximidade entre duas camadas elementares, em virtude da reprodutividade deste valor para as tobermoritas bem cristalizadas e fortemente dessecadas, de onde toda água inter lamelar foi expulsa⁽⁵⁷⁾.

Com base nesses dados e considerando apenas a área das duas faces laterais da lâmina, as superfícies específicas de lâminas com espessura de uma, duas e três camadas elementares são 755, 377 e $252 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente⁽⁵⁸⁾.

As superfícies específicas de geis de tobermoritas de outras composições com diferentes relações CaO/SiO_2 foram avaliadas de um modo similar por Kantro et al⁽⁵⁹⁾ que obtiveram a seguinte relação empírica

$$A = 865,0 \pm 42,9 - (354,7 \pm 39,9)(CaO/SiO_2)$$

onde A é a superfície específica em m^2/g . Esta relação indica que o número de partículas com maior número de camadas elementares, e portanto menor A , é aumentado com o aumento de cal na tobermorita. Estes autores propõem as seguintes estruturas e composições para as tobermoritas de duas e três camadas.

Figura 2.2: Modelo estrutural e composicional para as tobermoritas de duas e três camadas segundo Kantro et al⁽⁵⁹⁾.

Powers⁽⁶²⁾ relata um cálculo análogo para a espessura das lâminas, nas pastas hidratadas e dessecadas até o estado D, a partir das observações por microscopia eletrônica de outros, e por medida da superfície específica mediante adsorção de vapor de água. Considera uma lâmina retangular delgada, com dimensões b , ℓ e T de altura, comprimento e espessura, respectivamente, como o protótipo para descrever o material coloidal, descritos pelos observadores da microscopia eletrônica como "conjunto de lâminas planas", "lâminas delgadas", "folhas", "folhas enrugadas", etc.. Sendo σ a superfície específica em área por unidade de volume ($\sigma \sim 650 \text{ m}^2/\text{cm}^3$ para uma pasta comum), tem-se⁽⁶²⁾

$$\frac{\sigma}{2} = \frac{bT + \ell T + b\ell}{b\ell T} = \frac{1}{b} + \frac{1}{\ell} + \frac{1}{T} \Rightarrow T = 31 \left(1 + \frac{T}{b} + \frac{T}{\ell} \right) \left[\text{\AA} \right]$$

Estimando-se $b = 10T$ e $\ell = 300T$ das micrografias eletrônicas, vem

$$T = 31(1 + 0,103) = 34 \text{ \AA}$$

indicando a espessura de 3 a 4 camadas elementares ($\sim 10 \text{ \AA}$) para as partículas coloidais, no estado seco D. Este cálculo não é significativamente alterado se se despreza a contribuição das arestas da lâmina no cálculo da superfície específica.

2.6. REAÇÕES VOLUMÉTRICAS E POROSIDADE DAS PASTAS HIDRATADAS

Segundo Powers⁽²³⁾ a estrutura da pasta endurecida é composta, principalmente, pelo gel de tobermorita, cristais de hidróxido de cálcio, resíduos do cimento original e resíduos de espaços originalmente preenchidos com água na pasta fresca, que constituem-se os poros capilares. A porosidade capilar é máxima quando a pasta é fresca, e mínima quando todo o cimento tornou-se hidratado, o que é possível somente em determinadas condições iniciais. A figura 2.3⁽²³⁾ ilustra a evolução volumétrica dos produtos de hidratação e da porosidade capilar em função do grau de hidratação, para várias pastas preparadas com diferentes relações iniciais em peso água/cimento (w/c).

Observa-se pela figura que o produto de 1cm^3 de cimento requer pouco mais de 2cm^3 de espaço para se formar. Quando esta condição não é satisfeita, parte do cimento original permanece sem hidratar. Quando o espaço disponível é maior, correspondente a maiores w/c, a porosidade capilar se estabelece. Então duas espécies de poros são distinguíveis: i) poros gel, que são característicos da estrutura do gel de tobermorita, e ii) poros capilares, que representam os espaços não preenchidos pelo gel nem por outra componente sólida do sistema⁽²³⁾. Quando a pasta está saturada estes poros estão cheios de água e influem na higroscopicidade do sistema. O conteúdo de água é uma função da humidade ambiental.

Figura 2.3: Evolução volumétrica dos produtos de hidratação segundo Powers (23).

A porosidade, ϕ , da pasta endurecida se define como a fração do volume da amostra saturada, que está ocupada por água evaporável. Como a definição de água evaporável é de certo modo arbitrária, a porosidade também o é. O volume de poros é definido como o espaço da amostra saturada, ocupado pela fração de água que tem uma pressão de vapor maior que 0,5 μmHg a 23°C (aqui inclui-se a água quimicamente associada que se desprende pela secagem) (62). Supondo que o volume específico da água evaporável é aproximadamente 1, e sendo w_e , w_t e w_n^0 , respectivamente, os pesos da água evaporável, da água total e da água não evaporável quando toda a pasta está hidratada, tem-se (62)

$$\phi \sim \frac{w_e}{V} = (w_t - m w_n^0) \frac{1}{V}$$

onde m é a fração de cimento hidratado. Se c é o peso de cimento original, então

$$\frac{w_e}{c} = \frac{w_t}{c} - m \frac{w_n^O}{c}$$

Como w_n^O/c é uma constante para determinado cimento, o gráfico w_e/c versus w_t/c é uma reta para qualquer valor fixo de m . A intersecção com a abcissa vale $m \frac{w_n^O}{c}$. A figura 2.4 mostra os dados experimentais para uma pasta típica de cimento para o qual $w_n^O/c = 0,227^{(62)}$. O segmento AB se ajusta à última equação com $m=1$, o que indica que a porosidade total, representada por w_e/c , varia somente com w_t/c , que por sua vez depende da relação inicial em peso água/cimento, w_o/c , registrada na escala superior

Figura 2.4: Dados experimentais sobre a porosidade de uma pasta típica de cimento, segundo Powers ⁽⁶²⁾.

O segmento OA representa um grupo onde m é menor que 1, para o qual a porosidade da parte hidratada é uma constante. Isto significa que a quantidade inicial de água w_o não é suficiente para hidratar toda a massa c de cimento. O menor valor de w_o/c que

permite a hidratação completa é designado por $(w_o/c)^*$ e corresponde ao valor indicado no ponto A (igual a 0,38 para esta pasta). O maior valor possível de m numa pasta que contém um excesso de cimento, será⁽⁶²⁾

$$m^* = \frac{w_o/c}{(w_o/c)^*}$$

A porosidade correspondente ao ponto A é a mínima possível para esta pasta com $m=1$, e é também a mesma estabelecida na parte hidratada sobre qualquer ponto do segmento OA⁽⁶²⁾. Acima do ponto A, teríamos espaços que sobrariam depois da hidratação completa, e que iriam constituir os poros capilares da pasta. Por isso esta porosidade do ponto A, ϕ_g , é considerada como a porosidade do gel de cimento e é dada por⁽⁶²⁾

$$\phi_g = 1 - \frac{(1 - \frac{w_n^o}{c}) v_{hc}}{v'_c + v_w (w_o/c)^*}$$

onde v_{hc} é o volume específico da pasta hidratada, v'_c é o volume específico aparente do cimento em água, e v_w é o volume específico da solução aquosa na pasta fresca. Os valores obtidos para a pasta da figura 2.4⁽⁶²⁾, conduz a

$$\phi_g = 0,28$$

Powers⁽⁶²⁾ salienta que, mesmo não tendo dados semelhantes para outros cimentos, existe uma série de razões relacionadas com a similaridade das pastas, que permite considerar que nenhum dos valores estimados para a porosidade do gel diferirá substancialmente dos 28%.

2.7. FORMAÇÃO E ESTRUTURA DO GEL DE TOBERMORITA

Conforme sugerido anteriormente o material sólido do gel de tobermorita dessecado até o estado D, se compõe de lâminas de 3 a 4 camadas elementares. Possivelmente, estas formas não podem produzir estruturas tão densas ($0,72 \text{ cm}^3$ de sólido por cm^3 de gel, pois $\phi_g \sim 0,28$), se forem agrupadas ao acaso, como por exemplo, pela precipitação de cristais pequenos a partir da solução⁽⁶²⁾. Para explicar a alta densidade observada, parece necessário considerar que o processo se deve a um crescimento gradual nos espaços disponíveis. Com este limite de espessura (3 a 4 camadas), o crescimento deve ocorrer principalmente nos extremos e nas arestas, e pode-se imaginar que esses crescimentos invadam a região intersticial cheia de água simultaneamente em todas as direções. O valor 0,72 corresponde à media entre o gel exterior e interior aos contornos originais das partículas de cimento. Powers⁽⁶²⁾ salienta que provavelmente, haja diferenças na composição química e, possivelmente, algumas diferenças físicas entre os produtos interiores e exteriores aos contornos dos grãos originais. Porém, com dados baseados na permeabilidade das pastas que têm essa densidade, este autor argumenta que o gel de cimento interior e exterior devem ter bastante uniformidade física, e não estabelece, portanto, distinções entre eles. Taylor⁽⁶⁹⁾ não encontrou variação composicional no C-S-H, em pastas de C_3S hidratadas por vários anos, que pudesse corresponder aos chamados produtos de hidratação internos e externos, respectivamente.

Uma caracterização da estrutura de poros do gel foi deduzida por Daimon et al⁽²⁴⁾, em pastas completamente hidratadas de C_3S , através de medidas de adsorção de N_2 e vapor de água. Estes autores denominam a porosidade capilar relatada por Powers⁽²³⁾, como poros intergel, visíveis por SEM, e a porosidade do gel, própria

mente dita, como poros intra-gel, não observáveis por SEM⁽²⁴⁾. Ainda puderam classificar os poros intra-gel em dois tipos: i) um tipo inter-cristalito (raio entre 6-16 Å) semelhante o microporo relatado por Brunauer et al⁽⁷⁰⁾, e ii) um tipo intra-cristalito (raio < 6 Å) correspondente ao espaço intercamadas do modelo de Feldman e Sereda⁽²⁷⁾. A figura 2.5 ilustra o modelo simplificado para os poros do gel C-S-H⁽²⁴⁾, que é na realidade uma modificação do modelo de Feldman e Sereda⁽³⁰⁾.

Figura 2.5: Estrutura de poros do gel, segundo Daimon et al⁽²⁴⁾

CAPÍTULO III

ESPALHAMENTO DE RAIOS X A BAIXOS ÂNGULOS (TEORIA)

3.1. INTRODUÇÃO

A intensidade de espalhamento de raios-X por um objeto qualquer, de densidade eletrônica ρ , é definida em termos de um vetor de espaço recíproco do objeto espalhador cujo módulo é dado por

$$h = \frac{4\pi \sin(\epsilon/2)}{\lambda} \quad (1)$$

onde ϵ é ângulo de espalhamento com relação ao feixe de raios-X incidente e λ o comprimento de onda da radiação utilizada ($h \approx 2\pi\epsilon/\lambda$ para pequenos ângulos). A intensidade espalhada pelo objeto pode ser separada em duas partes distintas⁽⁷¹⁾: uma que depende da estrutura interna do material, responsável pelo aparecimento de difração nos nós da rede recíproca, no caso de um cristal, e outra que depende somente do tamanho e forma do objeto espalhador, responsável pelo aparecimento de um pico central de intensidade, correspondente à origem do espaço recíproco, ou a baixos ângulos. O processo de espalhamento a baixo ângulo é caracterizado por uma lei de reciprocidade, dando uma relação inversa entre tamanho do objeto e ângulo de espalhamento. Assim, objetos pequenos apresentam largos domínios de intensidade espalhada a baixos ângulos enquanto que objetos grandes, estreitos domínios. Este pico central depende, então, somente do tamanho e forma externa do objeto e não de sua estrutura interna. Se o corpo é amorfo, tal domínio ocorre somente em torno da origem do espaço recíproco do objeto, enquanto que ele se repete em volta de cada nó da rede recíproca, no caso de um cristal perfeito.

A largura do pico central pode ser avaliada a partir das dimensões do objeto, D , e acima de um determinado valor de $h = h_m \sim 2\pi/D$, a intensidade praticamente se anula. Experimentalmente, pode-se medir a intensidade espalhada até um ângulo mínimo próximo de 0° , ϵ_0 , sem que o feixe direto mascare os resultados. Este limite depende da colimação do aparelho, mas um valor comum é $\epsilon_0 = 0,18^\circ$, corresponde a $h_0 = 0,0128 \text{ \AA}^{-1}$, quando a radiação $K\alpha$ Cu é usada. Nessas condições é possível estudar o espalhamento de partículas com tamanho de até $\sim 500 \text{ \AA}$.

3.2. HETEROGENEIDADES ELETRÔNICAS E ESPALHAMENTO

Partículas ou heterogeneidades eletrônicas de dimensões coloidais apresentam espalhamento de raios-X a baixos ângulos. Se o sistema é estatisticamente isotrópico, isto é, as partículas estão, em média, orientadas ao acaso, então a intensidade observada depende somente do módulo de h e será dada por⁽⁷²⁾

$$I(h) = \int 4\pi r^2 \tilde{\rho}^2(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (2)$$

onde $\tilde{\rho}^2(r)$ é a função de auto-correlação da densidade eletrônica do sistema definida por

$$\tilde{\rho}^2 = \iiint \rho(r') \rho(r' - r) dV' \quad (3)$$

onde a integração é feita ao longo de todo o volume da amostra macroscópica.

Se não existe ordem a longo alcance (como contra exemplo a estrutura cristalina), então é conveniente redefinir a função de auto-correlação em termos da flutuação de densidade eletrônica:

$$\eta(r) = \rho(r) - \bar{\rho} \quad (4)$$

onde $\bar{\rho}$ é a densidade eletrônica média da amostra. Assim a nova função de auto-correlação será⁽⁷²⁾:

$$\tilde{\eta}^2 = (\rho - \bar{\rho})^2 = \tilde{\rho}^2 - V\bar{\rho}^2 \quad (5)$$

O termo $V\bar{\rho}^2$, pela transformada de Fourier, corresponde ao espalhamento da amostra macroscópica, completamente inobservável na região comumente acessível às medições de SAXS, e portanto, a intensidade observada da equação (2) fica inalterada se se substitui $\tilde{\rho}^2$ por $\tilde{\eta}^2$. Na equação (5) está implícita a definição da chamada função de correlação $\gamma(r)$, que é a média, calculada para todo o volume, do produto de duas flutuações de densidades eletrônicas separadas pela distância r , dada por:

$$\gamma(r) = \langle \eta(r') \eta(r'-r) \rangle \quad (6)$$

com

$$\tilde{\eta}^2 = V\gamma(r) \quad (7)$$

Desse modo, a equação (2) toma a forma geral

$$I(h) = V \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma(r) \frac{\text{sen} hr}{hr} dr \quad (8)$$

que, pela transformada de Fourier inversa, leva a

$$V\gamma(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h^2 I(h) \frac{\text{sen } hr}{hr} dh \quad (9)$$

A função $\gamma(r)$ tem as seguintes propriedades:

$$\gamma(0) = \overline{\eta^2} \quad (10)$$

$$\gamma(r) \rightarrow 0 \text{ para } r \gg D \text{ (o tamanho das heterogeneidades)} \quad (11)$$

Pelas equações (9) e (10) obtem-se

$$V\gamma(0) = \overline{\eta^2 V} = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h^2 I(h) dh \quad (12)$$

o que mostra que a integral da intensidade sobre o espaço recíproco é diretamente relacionada com a média quadrática das flutuações de densidade eletrônica, independente da forma estrutural ou do grau de subdivisões que as heterogeneidades se apresentam. Por isso, essa integral é denominada "invariante" e indicada por

$$Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh \quad (13)$$

3.3. ESPALHAMENTO POR UM CONJUNTO DE PARTÍCULAS

Considere-se um conjunto de N partículas idênticas, de densidade eletrônica constante ρ , diluídas numa matriz com densidade eletrônica uniforme ρ_0 . Conforme discutido no parágrafo anterior, apenas a heterogeneidade $\Delta\rho = (\rho - \rho_0)$ será relevante para o espalhamento. Se as partículas estão suficientemente afastadas uma das outras e têm orientações ao acaso, então a intensidade total espalhada será N vezes a intensidade média, calculada para todas as orientações possíveis, de uma única partícula espalhando independentemente.

O poder de espalhamento por partícula, $I_1(h)$, pode ser tratado através da função de correlação $\gamma(r)$ definida na equação (6). Como, neste caso particular, a diferença de densidade eletrônica $\Delta\rho$ é constante, convém separar $\gamma(r)$ em duas partes:

$$\gamma(r) = (\Delta\rho)^2 \gamma_0(r) \quad (14)$$

onde $\gamma_0(r)$ relaciona-se somente com a geometria da partícula e tem

propriedades análogas a $\gamma(r)$, ou seja:

$$\gamma_0(0) = 1$$

$$\gamma_0(r) \rightarrow 0 \text{ para } r \gg D \text{ (a dimensão da partícula)}$$

É mais intuitivo definir $\gamma_0(r)$ como

$$\gamma_0(r) = \frac{\langle V(r) \rangle}{V} \quad (15)$$

onde $V(r)$ é o volume comum formado pela intersecção do volume V da partícula com ele próprio quando deslocado de r numa dada direção (Figura 3.1). O símbolo $\langle \rangle$ significa o valor médio calculado para toda a orientação possível de r .

Figura 3.1. Volume de intersecção $V(r)$ da partícula quando deslocada de r .

Equivalentemente, $\gamma_0(r)$ pode ser relacionada com uma função de distribuição de cordas $G(\ell)$ ⁽⁷²⁾ tal que, $G(\ell)d\ell$ é a probabilidade de que uma "corda" cortando a partícula, escolhida ao acaso, tenha comprimento entre ℓ e $\ell + d\ell$. Como para cada corda com $\ell > r$, um pedaço $(\ell-r)$ está contido em $V(r)$ (veja Figura 3.1), a

equação (15) pode ser substituída por uma integral sobre a distribuição de cordas⁽⁷²⁾:

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{\bar{\ell}} \int_r^D (\ell-r) G(\ell) d\ell \quad (16)$$

com

$$\bar{\ell} = \int_0^D \ell G(\ell) d\ell \quad (17)$$

A equação (17) define um valor médio sobre a distribuição de cordas, que se relaciona com outros parâmetros geométricos obtidos através da intensidade medida.

Desse modo, a equação (8) torna-se

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V \int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (18)$$

onde V agora é o volume da partícula. $\gamma_0(r)$ pode ser obtida pela transformada de Fourier inversa:

$$(\Delta\rho)^2 V \gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty h^2 I_1(h) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (19)$$

Ainda, observa-se que

$$I_1(0) = (\Delta\rho)^2 V^2 = (\Delta\eta_e)^2 \quad (20)$$

pois,

$$\int_0^D 4\pi r^2 \gamma_0(r) dr = V \quad (21)$$

onde $\Delta\eta_e$ é o excesso de elétrons na partícula com relação ao mesmo volume na matriz.

Para o invariante, tem-se

$$Q_1 = \int_0^\infty h^2 I_1(h) dh = 2\pi^2 (\Delta\rho)^2 V \quad (22)$$

que combinado com (20) resulta

$$V = 2\pi^2 \frac{I_1(0)}{Q_1} \quad (23)$$

Existe ainda, uma aproximação gaussiana para a parte central da curva de espalhamento, conhecida como lei de Guinier⁽⁷³⁾, válida para pequenos valores de h , cuja forma é

$$I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \exp\left(-\frac{h^2}{3} R_G^2\right) \quad (24)$$

e que fornece o "raio de giro", R_G , com relação ao centro de massa da partícula, definido por

$$R_G^2 = \frac{\int r^2 dV}{V} \quad (25)$$

O gráfico $\ln I(h)$ vs. h^2 é uma reta na região $h \rightarrow 0$, cuja inclinação conduz ao valor de R_G .

Um afastamento da lei de Guinier sempre ocorre quando as partículas não são idênticas em tamanho, não estão orientadas ao acaso, ou ainda, não estão suficientemente afastadas umas das outras, isto é, com alta concentração delas. No último caso, ocorre interferência entre as ondas espalhadas pelas partículas individuais, a qual é mais acentuada na região onde a aproximação de Guinier é feita. Nestas condições, a lei de Guinier não é mais aplicável e qualquer parâmetro que venha a ser medido através de (24), como o raio de giro, não tem o significado físico a ele atribuído.

Volume e raio de giro não são os únicos parâmetros que caracterizam o tamanho das partículas e que podem ser obtidos a par

tir da curva de espalhamento. Define-se o "comprimento de correlação", ℓ_c , como a largura média da função de correlação, e que pode ser expresso em termos da distribuição de cordas que aparece na equação (16) ⁽⁷²⁾:

$$\ell_c \equiv 2 \int_0^D \gamma_0(r) dr = \frac{\overline{\ell^2}}{\ell} \quad (26)$$

Em outras palavras, ℓ_c é o peso médio de ℓ . Isto equivale a traçar linhas através de todos os pontos em todas as direções, e o valor médio das cordas assim obtidas é igual a ℓ_c .

Para encontrar ℓ_c a partir da curva de intensidade, pode-se partir da equação (19):

$$\gamma_0(r) = \frac{1}{2\pi^2 (\Delta\rho)^2 V} \int_0^\infty h^2 I_1(h) \frac{\sin hr}{hr} dh$$

Multiplicando por 2 e integrando ao longo do espaço em r, vem

$$2 \int_0^\infty \gamma_0(r) dr = \ell_c = \frac{1}{\pi^2 (\Delta\rho)^2 V} \int_0^\infty \int_0^\infty h^2 I_1(h) \frac{\sin hr}{hr} dr dh$$

fazendo $hr = w$, tem-se

$$\ell_c = \frac{1}{\pi^2 (\Delta\rho)^2 V} \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{\sin w}{w} dw h I_1(h) dh$$

A integral em w é igual a $\pi/2$ e portanto,

$$\ell_c = \frac{1}{2\pi (\Delta\rho)^2 V} \int_0^\infty h I_1(h) dh \quad (27)$$

Usando (22) para eliminar $(\Delta\rho)^2 V$ e fatores adicionais, vem

$$\ell_c = \pi \frac{\int_0^\infty h I_1(h) dh}{\int_0^\infty h^2 I_1(h) dh} = \pi \frac{\int_0^\infty h I_1(h) dh}{Q_1} \quad (28)$$

V , R_G e ℓ_c são parâmetros relacionados com a parte central de $I(h)$ e são característicos das "dimensões" das partículas, e por isso denominados parâmetros integrais⁽⁷²⁾. Há uma outra aproximação válida para $h \rightarrow \infty$, correspondente à região assintótica de $I(h)$, e relacionada com a estrutura fina das partículas. Ela é conhecida como lei de Porod e conduz ao valor da superfície da partícula. A lei de Porod é melhor entendida pela análise da função de correlação $\gamma_0(r)$ no limite $r \rightarrow 0$ que, pela reciprocidade, corresponde à região de Porod. No limite quando $r \rightarrow 0$, o volume $V(r)$ da equação (15) difere de V apenas pelo valor da superfície da partícula, S , vezes o pequeno deslocamento r . Quando mediado para toda orientação possível de r , surge um fator $1/4$ e pode-se escrever⁽⁷²⁾:

$$\langle V(r) \rangle_{r \rightarrow 0} = V - \frac{1}{4} S r \quad (29)$$

ou

$$\gamma_0(r)_{r \rightarrow 0} = 1 - \frac{1}{4} \frac{S}{V} r \quad (30)$$

O coeficiente de r da equação (30) relaciona-se em $\bar{\ell}$ da equação (17) por⁽⁷²⁾:

$$\frac{1}{4} \frac{S}{V} = \frac{1}{\bar{\ell}} \quad \text{ou} \quad \bar{\ell} = 4 \frac{V}{S} \quad (31)$$

A substituição de (30) em (18), com a condição de $r \rightarrow 0$, conduz à lei de Porod que pode ser expressa em termos da intensidade observada para $h \rightarrow \infty$ ⁽⁷²⁾:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I_1(h) = (\Delta\rho)^2 V \frac{8\pi}{\bar{\ell}} \frac{1}{h^4} = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{4} S \quad (32)$$

Usando a equação (22), e tendo em mente que a contribuição de diferentes partículas se somam, vem

$$\frac{S}{V} = \pi \frac{\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4}{Q} \quad (33)$$

Assim a superfície específica da partícula pode ser determinada a partir do diagrama de espalhamento somente.

A lei de Porod é válida para partículas de quaisquer formas, tamanhos dissimilares e também para sistemas com alta concentração de partículas, desde que orientadas ao acaso e que $hD \gg 1$ para dimensões D da partícula. Schmidt et al. (74) têm encontrado que, na prática, a equação (32) é totalmente satisfeita quando

$$hD_{\min} \geq 3,5 \quad (34)$$

onde $D_{\min}$ é a menor "dimensão" do sistema de partículas.

Evidentemente, o gráfico $I(h) \cdot h^4$ vs. h^4 , por exemplo, tende a um valor constante na região de Porod que conduz ao valor de S .

Desvios sistemáticos da lei de Porod devem ocorrer quando existem flutuações de densidade eletrônica no interior das partículas ou da matriz (desvio positivo) ou quando a interface não é bem definida (desvio negativo) (75). No caso de desvio positivo com flutuações na matriz, sem nenhuma correlação com as interfaces das fases, a intensidade correspondente se adiciona àquela do sistema ideal de "duas densidades", devendo resultar em (75):

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = \frac{a}{h^4} + b_T \quad (35)$$

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = \frac{a}{h^4} + \frac{b_B}{h} \quad (36)$$

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = \frac{a}{h^4} + \frac{b_U}{h^2} \quad (37)$$

para flutuações tridimensionais, bidimensionais e unidimensionais, respectivamente, onde

$$a = 2\pi(\Delta\rho)^2 S \quad (38)$$

e os b's são parâmetros associados às magnitudes das flutuações.

Flutuações bidimensionais ainda não foram observadas em sistemas reais. As flutuações tridimensionais ou unidimensionais podem ser estudadas através do gráfico $I(h)h^4$ vs. h^4 ou h^2 , respectivamente. Nos dois casos uma relação linear é esperada na região de Porod, cuja inclinação é igual a b (parâmetro de flutuação) e o intercepto em $h = 0$ conduz ao valor de a (parâmetro de superfície).

3.4. ESPALHAMENTO POR PLACAS E AGULHAS

Se as partículas têm características peculiares apresentando uma de suas dimensões relativamente menor do que as outras, como no caso de placas ou agulhas, então é possível separar a intensidade espalhada em dois fatores: um correspondente às grandes dimensões, e outro, às pequenas dimensões das partículas^(72,76). No caso de um bastão de comprimento L e área transversal A, esta separação resulta em^(72,76):

$$I_1(h) = L \frac{\pi}{h} I_c(h) \quad (39)$$

onde $I_c(h)$ é a função de intensidade da seção transversal sozinha. Para uma placa de espessura T e área lateral B, tal separação resulta^(72,76):

$$I_1(h) = B \frac{2\pi}{h^2} I_t(h) \quad (40)$$

onde $I_t(h)$ é a função de intensidade correspondente à espessura somente.

A aproximação equivalente à lei de Guinier (equação (20)), para $h \rightarrow 0$, pode ser feita aqui nas equações (39) e (40) para as funções $I_c(h)$ e $I_t(h)$. Para agulhas, tem-se^(72,76)

$$I_1(h) = L \frac{\pi}{h} (\Delta\rho)^2 A^2 e^{-\frac{h^2}{2} R_c^2} \quad (41)$$

onde R_c é o raio de giro da seção transversal dado por

$$R_c^2 = \frac{\int r_c^2 dv}{\int dv} \quad (42)$$

onde r_c é definido perpendicularmente ao eixo longitudinal passando pelo centro da agulha. Para um círculo de raio R_o , por exemplo, $R_c = R_o/\sqrt{2}$. Para placas, a aproximação equivalente é⁽⁷⁶⁾:

$$I_1(h) = B \frac{2}{h^2} (\Delta\rho)^2 T^2 e^{-h^2 R_t^2} \quad (43)$$

onde R_t é o raio de giro da espessura dado por

$$R_t^2 = \frac{\int r_t^2 dv}{\int dv} \quad (44)$$

onde r_t é definido perpendicularmente ao plano longitudinal passando pelo centro da placa. $R_t = T/\sqrt{12}$ para placas de espessura constante.

A lei de Porod só permanece inalterada, na sua forma, para tais sistemas quando a parte assintótica da função de intensidade está numa região onde $h \epsilon \geq 3,5$ ^(73,74) onde ϵ é a dimensão pequena da partícula. Nos casos onde h é grande comparado com $1/L$ (das agulhas) ou com $1/\sqrt{B}$ (das placas), mas pequeno com relação a $1/c$, a função intensidade decai com as leis h^{-1} e h^{-2} , respectivamente, para agulhas e placas⁽⁷³⁾.

Através das extrapolações $I_c(0) = [\bar{I}(h) \cdot h]_{h \rightarrow 0}$ e $I_t(0) = [\bar{I}(h) \cdot h^2]_{h \rightarrow 0}$ e do invariante determinado para a partícula inteira, como na equação (22), é possível obter expressões análogas à equação (23) para a área da seção transversal das agulhas e para a espessura das placas. Assim tem-se⁽⁷⁶⁾:

$$A = 2\pi \frac{[\bar{I}(h) \cdot h]_{h \rightarrow 0}}{Q} \quad (45)$$

e

$$T = \pi \frac{[\bar{I}(h) \cdot h^2]_{h \rightarrow 0}}{Q} \quad (46)$$

para agulhas e placas, respectivamente.

Um desenvolvimento interessante ocorre quando a dimensão menor das partículas é infinitesimalmente pequena enquanto que as outras são bastante longas. Para agulhas nesta categoria, a função de intensidade será⁽⁷³⁾:

$$I(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{2}{h \cdot L} \left[\text{Si}(h \cdot L) - \frac{1 - \cos h \cdot L}{hL} \right] \quad (47)$$

onde $\text{Si}(x) = \int_0^x \frac{\sin x}{x} dx$. Quando $h \rightarrow \infty$, a integral tende a $\pi/2$ e, portanto, esta função cai assintoticamente com h^{-1} através da aproximação:

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[\frac{\pi}{h \cdot L} - \frac{2}{h^2 L^2} \right] \quad (48)$$

ou

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^2 = (\Delta\rho)^2 V^2 \left[\frac{\pi}{L} h - \frac{2}{L^2} \right] \quad (49)$$

Mas, por outro lado, quando $L \rightarrow \infty$ a equação (47) se reduz ao espalhamento de uma estreita e longa agulha que é a mesma da representada pela equação (49), com $L \rightarrow \infty$. Ou seja:

$$\lim_{L \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^2 = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{\pi}{L} h \quad (50)$$

Esta equação corresponde a uma reta através da origem no gráfico $I(h) h^2$ vs. h , cuja inclinação leva a uma grandeza específica por unidade de comprimento.

No caso de uma placa em forma de disco com espessura infinitesimalmente estreita, diâmetro $2R$ e, portanto, área $B = \pi R^2$, a função de intensidade será⁽⁷³⁾:

$$I(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{2\pi}{h^2 B} \left[1 - \frac{1}{hR} J_1(2hR) \right] \quad (51)$$

onde $J_1(x)$ é a função de Bessel de 1ª ordem. Da mesma forma, quando $h \rightarrow \infty$, a função cai assintoticamente com h^{-2} . Para $B \rightarrow \infty$, a equação (51) se reduz ao espalhamento de uma placa longa e infinitesimalmente estreita, resultando

$$\lim_{B \rightarrow \infty} I(h) = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{2\pi}{Bh^2} \quad (52)$$

ou

$$\lim_{B \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4 = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{2\pi}{B} h^2 \quad (53)$$

que é a equação de uma reta através da origem no gráfico $I(h) \cdot h^4$ vs. h^2 , cuja inclinação, K , leva a uma grandeza específica por unidade de área

$$K = (\Delta\rho)^2 V^2 \frac{2\pi}{B} \quad (54)$$

Dividindo (54) por (22), obtem-se

$$\frac{K}{Q} = \frac{V}{\pi B} \quad \text{ou} \quad T = \pi \frac{K}{Q} \quad (55)$$

que é a mesma da equação (46) exceto que aqui o valor de K pode ser obtido em qualquer ponto da curva $I(h) \cdot h^2 = K$ e particularmente para aquele extrapolado em $[I(h) \cdot h^2]_{h \rightarrow 0} = K$. A dificuldade maior é a obtenção de Q para o qual a intensidade deve ser medida até valores altos de h para cumprir a lei de Porod para a partícula inteira, isto é $I(h) \propto h^{-4}$.

3.5. ESPALHAMENTO POR UM SISTEMA DENSO DE DUAS FASES

Consideremos um sistema composto de duas fases diferentes com densidades eletrônicas ρ_1 e ρ_2 ocupando, respectivamente, as frações ϕ_1 e ϕ_2 do volume total V . Tal sistema está esquematizado na figura 3.2, e caracteriza-se por apresentar a mesma ordem de grandeza nos valores das "dimensões" associadas às duas fases (l_1 e l_2 da figura).

Figura 3.2. Sistema denso de duas fases com duas densidades eletrônicas caracterizadas pelas dimensões l_1 e l_2 , respectivamente

A densidade eletrônica média $\bar{\rho}$ desse sistema é⁽⁷²⁾

$$\bar{\rho} = \phi_1 \rho_1 + \phi_2 \rho_2 \quad (56)$$

e o valor da flutuação na fase 1, torna-se

$$\eta_1 = \rho_1 - \bar{\rho} = (\rho_1 - \rho_2)(1 - \phi_1) \quad (57)$$

enquanto que na fase 2,

$$\eta_2 = \rho_2 - \bar{\rho} = -(\rho_1 - \rho_2)\phi_1 \quad (58)$$

Assim, os valores quadráticos médios nas respectivas fases são

$$\left. \begin{aligned} \overline{\eta_1^2} &= (\rho_1 - \rho_2)^2 (1 - \phi_1)^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 (1 - \phi_1)^2 \\ \overline{\eta_2^2} &= (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1^2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1^2 \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

Fazendo a média no volume inteiro, obtem-se⁽⁷⁷⁾

$$\overline{\eta^2} = \overline{\eta_1^2} \phi_1 + \overline{\eta_2^2} \phi_2 = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 (1 - \phi_1) = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (60)$$

Finalmente substituindo $\overline{\eta^2}$ na equação (12), vem

$$Q = \int_0^\infty h^2 I(h) dh = V \overline{\eta^2} 2\pi^2 = 2\pi^2 V (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (61)$$

que é a mesma da equação (22), exceto pelo fator $\phi_1 \phi_2$ multiplicando e por V , que agora é o volume total da amostra.

A intensidade espalhada por este sistema é a mesma dada pela equação (8) com $\gamma(r)$ definido por (6). Convém estabelecer a relação entre $\gamma(r)$ e $\gamma_0(r)$ a qual tem uma definição clara, na equa

ção (15), quando se trata de um conjunto de partículas. Aqui elas se relacionam através de⁽⁷²⁾:

$$\gamma(r) \equiv \langle \eta(r') \eta(r' - r) \rangle = \phi_1 \phi_2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \gamma_0(r) \quad (62)$$

e a intensidade espalhada pelo sistema todo será:

$$I(h) = V \phi_1 \phi_2 (\Delta \rho)^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \gamma_0(r) \frac{\sin hr}{hr} dr \quad (63)$$

O significado da função de correlação $\gamma_0(r)$ aqui, é menos intuitivo do que para uma partícula. De um certo modo, $\gamma_0(r)$ relaciona-se com a probabilidade de que certo ponto, localizado a uma distância r de um ponto fixo ocupado pela fase 1, esteja também na fase 1. Aqui, $\gamma_0(r)$ pode assumir valores negativos também, enquanto que isso é impossível para uma partícula. O conceito de tamanho e forma ainda pode ser aplicado a este sistema, mas num senso diferente do que para partículas. Por exemplo, dos parâmetros integrais (V , R_G e ℓ_c), somente ℓ_c é pouco afetado pelos valores negativos de $\gamma_0(r)$ e é o único que, em muitos casos, ainda representa uma boa medida do "tamanho" das heterogeneidades eletrônicas⁽⁷²⁾. O raio de giro é o parâmetro mais sensível de todos eles porque a sua definição está intimamente ligada ao conceito de partícula e ao correspondente $\gamma_0(r)$, e por isso sua utilização deve ser reservada somente aos sistemas de partículas⁽⁷²⁾.

A lei de Porod, expressa pela equação (32), que relaciona a inclinação final da função intensidade, a superfície da partícula e a corda média $\bar{\ell}$, permanece essencialmente válida para este sistema denso de duas fases, uma vez que somente a estrutura da superfície é de importância neste contexto. Como a superfície, neste caso, pertence igualmente à região 1 e 2, uma pequena modificação na equação (31) é necessária para que S seja a mesma, in-

dependente se se escolhe a fase 1 ou 2 como a responsável pelo espalhamento, de acordo com o princípio de Babinet⁽⁷²⁾. Isto pode ser feito definindo as cordas médias $\bar{\ell}_1$ e $\bar{\ell}_2$, das fases 1 e 2 respectivamente, conforme a figura 3.2, calculadas para todas as orientações possíveis, de tal forma que a equação (31) possa ser aplicada à qualquer uma das fases com os volumes correspondentes $V\phi_1$ e $V\phi_2$. Assim tem-se⁽⁷²⁾:

$$\bar{\ell}_1 = 4 \frac{V}{S} \phi_1 \quad ; \quad \bar{\ell}_2 = 4 \frac{V}{S} \phi_2 \quad (64)$$

A conexão de $\bar{\ell}_1$ e $\bar{\ell}_2$ com $\bar{\ell}$ da equação (31) é usado em (32), entretanto, tem que ser modificada de forma que este parâmetro relacione-se com as duas regiões de uma maneira simétrica, e mantenha o mesmo significado para $\gamma_0(r)$, isto é, na região de Porod, por exemplo, $\gamma_0(r)_{r \rightarrow 0} = 1 - r/\bar{\ell}$. Isto leva à introdução de um certo valor médio, $\bar{\ell}$, das cordas médias $\bar{\ell}_1$ e $\bar{\ell}_2$ tal que:

$$\bar{\ell} = \bar{\ell}_1 \phi_2 = \bar{\ell}_2 \phi_1 = 4 \phi_1 \phi_2 \frac{V}{S} \quad \text{ou} \quad \frac{1}{\bar{\ell}} = \frac{1}{\bar{\ell}_1} + \frac{1}{\bar{\ell}_2} \quad (65)$$

Nessas condições a inclinação final permanece essencialmente a mesma daquela derivada para partículas, ou seja

$$\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) = V \phi_1 \phi_2 (\Delta \rho)^2 \frac{8\pi}{\bar{\ell}} \frac{1}{h^4} = (\Delta \rho)^2 \frac{2\pi}{h^4} S \quad (66)$$

exceto que aqui S representa a superfície total de interface e V o volume total da amostra, enquanto que na equação (32) essas grandezas são os respectivos valores por partícula.

Utilizando-se do invariante da equação (61), vem

$$\frac{S}{V} = \pi \phi_1 \phi_2 \frac{\lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4}{Q} \quad (67)$$

o que novamente possibilita a determinação da superfície específica da interface, através da função de intensidade somente, desde que a fração de volume de uma das fases seja conhecida.

Embora a equação (67) seja praticamente a mesma daquela correspondente a do sistema de partículas, pode surgir uma dificuldade séria em virtude da definição de S no caso de duas fases. Pode-se imaginar partículas tão empacotadas, ou uma substância contendo poros ou fendas de diâmetro tão pequeno, que parece duvidoso se essas flutuações trazem alguma contribuição para S ou não. Se tal estrutura fina está presente, deve-se esperar que o valor do limite da equação (66) aumente com h , em vez de ser constante. O tratamento para obtenção de S é semelhante ao descrito anteriormente para os desvios sistemáticos da lei de Porod, exceto que, aqui, espera-se que, de certa forma, o valor de S dependerá da resolução com que o sistema é observado, isto é, até que valores de h , a intensidade é medida.

3.6. FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO PARA SISTEMA LAMELAR DENSO

Um caso particular de sistema denso de duas fases com duas densidades eletrônicas é aquele composto por lamelas (ρ_1) intercaladas por espaçamentos (ρ_2) num arranjo não exatamente periódico como num cristal. A função de correlação do modelo lamelar é uma função tridimensional no espaço real, porém seu valor varia somente na direção x , a direção da espessura das lamelas⁽⁷⁸⁾, e sua componente nesta direção é designada por $\gamma_1(x)$. A função de correlação em uma dimensão pode ser obtida a partir da intensidade de espalhamento por um meio isotrópico através de⁽⁷⁸⁾:

$$\gamma_1(x) = \frac{\int_0^{\infty} I(h) h^2 \cos(hx) dh}{\int_0^{\infty} I(h) h^2 dh} \quad (68)$$

A função $\gamma_1(x)$ pode ser calculada para sistema lamelar ideal, a partir da fração de volume ϕ das fases, para o caso estritamente periódico; e também nos casos onde o sistema apresenta uma função distribuição de distâncias entre lamelas e espaçamentos⁽⁷⁸⁾. A forma geral de $\gamma_1(x)$ é mostrada na figura 3.3 (extraída de O. Glatter e O. Kratky, pg. 449⁽⁷⁸⁾).

Figura 3.3. Função de correlação em uma dimensão $\gamma_1(x)$ baseada no modelo lamelar ideal ($\phi = 0,2$) para diferentes larguras da função distribuição de distâncias entre lamelas e espaçamentos. (a): estritamente periódica; (b) e (c): largura não nula da função distribuição de distâncias, sendo crescente de (b) para (c).

A posição do primeiro máximo da fig. 3.3 corresponde à distância (D) entre as lamelas. Este pico torna-se mais difuso à medida que as larguras das funções distribuição de distâncias lamela-lamela e espaçamento-espaçamento aumentam. Se entre X e Y (figura 3.3), γ_1 atinge um valor negativo constante, então este valor vale $-\phi/(1-\phi)$, onde ϕ é a fração de volume de uma das fases⁽⁷⁸⁾. Se, como na curva (c) da figura 3.3, ocorre um valor mínimo em γ_1 ($\gamma_{\min}$) em vez do valor constante da região horizontal, então $\gamma_{\min}$

é apenas uma indicativa da mínima fração de volume ϕ' de uma das fases, através de⁽⁷⁸⁾

$$\gamma_{\min} = -\phi'/(1-\phi') \quad (69)$$

A primeira derivada de $\gamma_1(x)$ na origem é não nula e vale⁽⁷⁸⁾:

$$-(d\gamma_1(x)/dx)_{x=0} = 1/\phi(1-\phi)D \quad (70)$$

Esta inclinação relaciona-se com a inclinação de $\gamma_0(r)$, a função de correlação da partícula inteira, em $r=0$ através de⁽⁷⁸⁾:

$$(d\gamma_0/dr)_{r=0} = (1/2)(d\gamma_1/dx)_{x=0} \quad (71)$$

e através das equações (30) e (65), obtém-se

$$-(d\gamma_1/dx)_{x=0} = \frac{1}{2\phi(1-\phi)} \left(-\frac{S}{V}\right) \quad (72)$$

Comparando (72) com (70), conclui-se que o valor de (S/V) é igual a $2/D$ numa estrutura lamelar ideal.

3.7. UNIDADES RELATIVAS

Freqüentemente, as medições de SAXS são realizadas em unidades relativas. Nas seções anteriores tem-se salientado que os parâmetros associados à estrutura podem ser obtidos a partir da função intensidade somente, desde que se utilize da propriedade integrada Q . O intervalo medido se estende desde um valor mínimo, h_1 , até um valor máximo, h_* , enquanto que a integral é definida entre 0 e ∞ . Normalmente entre 0 e h_1 utiliza-se uma extrapolação

exponencial, do tipo lei de Guinier, e entre h_* e ∞ usa-se a extrapolação pela lei de Porod. Assim a equação (13) pode ser escrita:

$$Q = \int_0^{h_*} I(h) h^2 dh + \int_{h_*}^{\infty} \frac{a}{h^4} h^2 dh = \int_0^{h_*} I(h) h^2 dh + \frac{a}{h_*} \quad (73)$$

onde $a = \lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4$ é o mesmo da equação (38).

Convém ressaltar que, no caso de haver flutuações de densidade eletrônica, o parâmetro a é obtido como descrito anteriormente, enquanto que para a integral Q , é necessária a subtração do termo de flutuação da intensidade medida.

3.8. CORREÇÃO PELO PERFIL VERTICAL DO FEIXE

As equações apresentadas para a intensidade espalhada $I(h)$ são válidas para um feixe puntiforme. Se o feixe tem uma colimação linear, então uma distribuição de intensidade, $w(t)$, ao longo de sua altura, descrita por uma variável t do espaço recíproco, é esperada em função da colimação. A intensidade espalhada observada, $J(h)$, será então o resultado da contribuição de todo espalhamento procedente da amostra banhada por este feixe, e será dada por⁽⁷³⁾

$$J(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} I \left[(h^2 + t^2)^{1/2} \right] w(t) dt \quad (74)$$

Se $I(h)$ for gaussiana, como na lei de Guinier, então $J(h)$ também o será, pois

$$\begin{aligned} I \left[(h^2 + t^2)^{1/2} \right] &= A \exp \left\{ -\alpha^2 \left[(h^2 + t^2)^{1/2} \right]^2 \right\} = \\ &= A \exp(-\alpha^2 h^2) \exp(-\alpha^2 t^2) \end{aligned} \quad (75)$$

e,

$$\begin{aligned} J(h) &= A \exp(-\alpha^2 h^2) \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-\alpha^2 t^2) w(t) dt \\ &= A' \exp(-\alpha^2 h^2) \end{aligned} \quad (76)$$

o que deixa a curva $\ln J(h)$ versus h^2 com a mesma inclinação na origem tornando a lei de Guinier inalterada.

Se $I(h)$ segue a lei de Porod, então pela (32)

$$I[(h^2 + t^2)^{1/2}] = \frac{a}{[(h^2 + t^2)^{1/2}]^4} = \frac{a}{(h^2 + t^2)^2} \quad (77)$$

e,

$$J(h) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{a}{(h^2 + t^2)^2} w(t) dt \quad (78)$$

que depende, portanto, do perfil utilizado. Um tipo particular de colimação é aquele onde $w(t)$ é constante e igual a 1, por normalização, dentro do intervalo $0 \leq |t| \leq t_{LI}$, tal que $I(h)$ tende a zero para $h > t_{LI}$, satisfazendo as condições de um feixe "linear e infinito" ⁽⁷³⁾. Nestas condições, (78) torna-se

$$\tilde{J}(h) = a \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dt}{(h^2 + t^2)^2} = \frac{\pi}{2} \frac{a}{h^3} = \frac{\tilde{a}}{h^3} \quad (79)$$

onde, por definição

$$\tilde{a} \equiv \lim_{h \rightarrow \infty} \tilde{J}(h) \cdot h^3 = \frac{\pi}{2} a = \frac{\pi}{2} \lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4 \quad (80)$$

e portanto pela equação (38),

$$\tilde{a} = \pi^2 (\Delta\rho)^2 S \quad (81)$$

Ainda pode-se demonstrar⁽⁷³⁾ que

$$Q = \int_0^{\infty} h^2 I(h) dh = (1/2) \int_0^{\infty} h \tilde{J}(h) dh \quad (82)$$

onde, por definição

$$\tilde{Q} \equiv \int_0^{\infty} h \tilde{J}(h) dh \quad (83)$$

Substituindo (83) em (61), por exemplo, vem

$$\tilde{Q} = 4\pi^2 \phi(1-\phi) (\Delta\rho)^2 V \quad (84)$$

e de (81) e (84), vem

$$(S/V) = 4\phi(1-\phi) \tilde{a}/\tilde{Q} \quad (85)$$

que é equivalente à (67) para feixe puntiforme.

Substituindo (80) em (53), usando a definição (38), obtém-se:

$$\tilde{K} = \pi^2 (\Delta\rho)^2 V^2/B \quad (86)$$

e a equação (55) torna-se, para feixe "linear e infinito",

$$T = 4 \tilde{K}/\tilde{Q} \quad (87)$$

onde

$$\tilde{Q} = 4\pi^2 (\Delta\rho)^2 V \quad (88)$$

é equivalente à (84), exceto que para partícula.

No caso de haver flutuações de densidade eletrônica, a aproximação "linear e infinito" só pode ser usada para o caso de flutuações unidimensionais⁽⁷⁵⁾, resultando em

$$\tilde{J}(h) = (\tilde{a}/h^3) + b_u/h \quad (89)$$

A curva $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^2 tende a um comportamento linear, na região de Porod, cuja inclinação dá b_u e o intercepto em $h=0$ conduz ao valor de $\tilde{a}$. Para flutuações bidimensionais e tridimensionais a aproximação "linear e infinito" não pode ser usada⁽⁷⁵⁾. Entretanto, conhecendo-se a função real de transmissão $w(t)$, pode-se estudar tais flutuações através dos gráficos $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ em função de $h^3 \int_{-\infty}^{+\infty} [w(t)/(h^2 + t^2)^{1/2}] dt$ e de h^3 , para flutuações bidimensionais e tridimensionais, respectivamente⁽⁷⁵⁾. Em ambos os casos, espera-se uma relação linear na região de Porod cuja inclinação dá o parametro de flutuação e o intercepto em $h=0$ conduz ao parâmetro $\tilde{a}$ de superfície. Por exemplo, para flutuações tridimensionais nestas condições, tem-se

$$\tilde{J}(h) = (\tilde{a}/h^3) + b_T \quad (90)$$

Um caso também particular de correção pelo perfil vertical do feixe ocorre quando $w(t)$ pode ser aproximado por uma gaussiana definida por um parâmetro p , tal que

$$w(t) = 2p\pi^{-1/2} \exp(-p^2 t^2) \quad (91)$$

com

$$\int_0^{\infty} w(t) dt = 1 \quad (92)$$

Para tal perfil, Schmidt⁽⁷⁹⁾ desenvolveu um método numérico computacional para converter o valor medido $J(h)$ no valor $I(h)$ que seria obtido se um feixe puntiforme fosse utilizado. Nestas condições, depois da correção pelo perfil vertical, as equações correspondentes a $I(h)$ poderiam ser utilizadas normalmente.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SILICATO TRICÁLCICO

As amostras de C_3S utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Centre d'Etude et de Recherches de l'Industrie des Liants Hydraulique, Paris, França. O material recebido foi então caracterizado com relação à sua cristalinidade e tamanho de grãos do pó.

Quanto à cristalinidade, a tabela II mostra que o C_3S recebido corresponde ao material sintético e estável catalogado sob nº 17-445 no Inorganic Powder Diffraction File⁽⁸⁰⁾. Algumas linhas de difração mais intensas desse material aparecem na tabela juntamente com algumas linhas do pó recebido, medidas através de uma câmara de Guinier.

A avaliação do tamanho dos agregados que compõem o pó foi feita através de análise por microscopia eletrônica de varredura (técnica descrita adiante) de pulverizações superficiais sobre o porta amostra do microscópio. A estatística, feita sobre várias fotografias, forneceu um tamanho médio dos agregados de $\bar{L} = 14 \text{ } \mu\text{m}$ com um desvio padrão de $\sigma = 7 \text{ } \mu\text{m}$.

4.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA HIDRATAÇÃO

Todas as pastas foram preparadas a partir de água destilada e C_3S numa proporção em peso água/sólido = $w/c = 0,5$. As adições de $CaCl_2$ e sacarose foram feitas em solução para garantir uma melhor distribuição do soluto na pasta. Partiu-se de solução 2% em peso de $CaCl_2$ e 0,02% de sacarose, o que resultariam

em pastas com 1% de CaCl_2 e 0,01% de sacarose, respectivamente ,
depois da mistura com o C_3S .

TABELA II - Difração de raios-X do silicato tricálcico

C_3S [Fila 17-445 do In.Power Diff. File]		material recebido (valor medido)	
$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$
4	11,0		
12	5,97		
12	5,95	5	5,95
12	5,93		
10	3,89	5	3,90
60	3,06	60	3,06
55	3,04	50	3,04
65	3,02	50	3,02
25	2,986	5	2,989
18	2,974		
20	2,966	5 difusa	2,971
100	2,789	100	2,791
70	2,767	70	2,769
65	2,754	70	2,757
60	2,736	70	2,739
60	2,619		
90	2,613	100 difusa	2,617

As amostras foram moldadas em forma de finas placas (~0,1 mm de espessura), por causa dos estudos subsequentes por transmissão de SAXS e QXDA, seladas com mylar e graxa para vácuo sobre um suporte adequado com controle de temperatura. O controle de temperatura foi feito através da circulação de água termostatzada e monitorado por termopar cromel-alumel. As temperaturas registradas estão dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$. Com esta montagem, os estudos por SAXS e QXDA foram realizados "in situ" ao longo do tempo de hidratação.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE HIDRATAÇÃO

4.3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (ANÁLISE QUALITATIVA)

A evolução das componentes cristalinas durante a hidratação do C_3S foi acompanhada através da análise das linhas de difração de raios-X medidas numa câmara de Guinier não simétrica (descrita adiante). A tabela III mostra a identificação do conjunto de linhas medidas para o sistema $\text{C}_3\text{S} + \text{água}$ ($w/c = 0,5$), com 340 h de hidratação. Como referência, inclui-se a raia mais intensa do Si metálico na tabela.

As novas linhas que surgem com a hidratação correspondem àquelas do hidróxido de cálcio (C-H), e realmente nenhuma linha bem definida pode ser atribuída à fase C-S-H, confirmando o seu caráter de pobre cristalinidade.

Dos produtos de hidratação o C-S-H não é cristalino e o Ca(OH)_2 tem uma fração adsorvida em forma não cristalina. Bentur e Berger⁽³⁾ encontraram valores diferentes para a quantidade de Ca(OH)_2 formada na hidratação de cimentos, quando analisada por QXDA e por processo de extração, sendo maior no último caso, revelando a existência de algum C-H adsorvido na forma de íons Ca^{++} e $(\text{OH})^-$. Não parece, portanto, conveniente usar exclusivamente as

linhas do Ca(OH)_2 para determinação da quantidade de reação ocorrida. O estudo por QXDA foi então realizado pela análise da diminuição de um conjunto de linhas do C_3S anidro com o processo de hidratação, utilizando-se Si metálico como padrão interno.

TABELA III - Difração de raios-X do material hidratado

$\text{C}_3\text{S} + 50\% \text{ água}$ 340 h hidratação		C_3S tabela II	Ca(OH)_2		Si	
$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$		$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$	$I/I_0(\%)$	$d(\text{\AA})$
1	11,0	11,0				
5	5,95	5,95				
30	4,90		74	4,90		
5	3,89	3,89				
					100	3,138
20	3,11		23	3,112		
70	3,06	3,06				
60	3,04	3,04				
60	3,02	3,02				
10	2,984	2,986				
10	2,974	2,974				
10	2,963	2,966				
100	2,786	2,786				
70	2,764	2,767				
70	2,752	2,754				
70	2,734	2,736				
50	2,626		100	2,628		
10	2,617	2,619				
100	2,609	2,613				

4.3.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA⁽⁸¹⁾

4.3.2.1. FORMAÇÃO DA IMAGEM

O feixe de eletrons emitido por um filamento de tungstênio é acelerado por um anodo sob uma alta tensão positiva e concentrado através de uma grade cujo potencial é ligeiramente negativo com respeito ao do filamento. Duas lentes eletromagnéticas, uma condensadora e uma objetiva, permitem uma focalização do perfil do feixe sobre a superfície da amostra de até 50 Å.

Duas bobinas de deflexão deslocam a sonda em forma de uma série de linhas paralelas que varrem a superfície da amostra.

No ponto de impacto do feixe, as interações entre os eletrons incidentes e o alvo são muitas. Os eletrons ressurgem sob a forma de eletrons (secundários, retro-difundidos, absorvidos, transmitidos, difratados, de condução) ou de fotons (luminosos, raios-X). A imagem é formada a partir dos eletrons secundários que deixam a superfície da amostra e são transformados em sinais através de um cintilador e um foto-multiplicador. A imagem eletrônica é obtida sobre a tela de um tubo catódico cujo brilho é modulado pela corrente dos eletrons provenientes do objeto. A grande profundidade do campo e a alta resolução (70 Å), combinada com a estreita focalização do feixe, permitem a visualização de detalhes microestruturais.

4.3.2.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Amostras de C_3S hidratadas durante certo tempo foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura (JSM-P15) na superfície de fratura. A geometria das amostras é a mesma daquela usada nos experimentos por transmissão de SAXS e QXDA (descritos

adiante), isto é, placas finas com espessura $\geq 0,1$ mm.

Como as amostras não são condutoras, elas foram fixadas sobre um suporte metálico (latão) cilíndrico ($\phi \sim 8$ mm, $h \sim 5$ mm) e metalizadas por deposição, sobre a superfície de fratura a estudar, de uma película de ouro de 100 a 200 Å de espessura, obtida por evaporação sob vácuo ($\sim 10^{-4}$ Torr) do metal.

A metalização permite evitar as cargas elétricas nocivas à boa qualidade da imagem, dissipar os efeitos térmicos produzidos pelo bombardeamento eletrônico e, melhorar a emissão eletrônica secundária pela escolha de um metal com coeficiente de emissão secundária elevado.

4.3.2.3. OBSERVAÇÕES DO HIDRATADO

O aspecto da fratura de algumas amostras hidratadas foram observadas por microscopia eletrônica de varredura. Conforme salientado na seção anterior, as amostras a serem examinadas foram submetidas a um vácuo da ordem 10^{-4} Torr para o subsequente recobrimento da superfície com ouro vaporizado. Portanto, as observações correspondem a estados avançados de secagem das pastas.

A figura 4.1 mostra uma micrografia dos agregados sem hidratar do C_3S utilizado. A figura 4.2 mostra detalhes da fase gel desenvolvida na hidratação de uma pasta pura curada a 35°C. A morfologia do hidratado tem aparência de uma "nuvem" e em algumas regiões parece estar composta por agregados que dão uma aparência de escada, possivelmente originados pelo agrupamento de estruturas lamelares.

A figura 4.3 mostra uma pasta hidratada com solução 1% $CaCl_2$ a 35°C. A estrutura desenvolvida na conexão entre os grãos do agregado inicial é mais pronunciada, provavelmente devido ao maior grau de hidratação associado a esta amostra em re-

Figura 4.1. Micrografia por SEM do C_3S utilizado sem hidratar.

Figura. 4.2. Micrografia por SEM do hidratado desenvolvido na hidratação de uma pasta pura curada a $35^{\circ}C$ por dois dias e deixada em condições ambientais por 2 meses. Dessecada em vácuo de 10^{-4} Torr para observação por SEM. (Aspecto da fratura).

Figura 4.3. Micrografia de uma pasta com 1% CaCl_2 curada a 35°C por dois dias e deixada 1 ano em condições ambientais. Dessecada em vácuo de 10^{-4} Torr para observação por SEM. (Aspecto da fratura).

lação àquela da figura 4.2. A morfologia do gel desenvolvido aqui apresenta um "reticulado" mais grosseiro.

A figura 4.4 mostra uma pasta hidratada com solução 0,01% sacarose à temperatura ambiente. O aspecto da fratura indica uma conexão mais pobre entre os agregados, uma vez que a fratura parece romper preferencialmente a camada do hidratado que cobre o grão.

→|2μm|←

Figura. 4.4. Micrografia de uma pasta com 0,01% sacarose curada a 25°C por dois dias e deixada em condições ambientais por 2 meses. Dessecada em vácuo de 10^{-4} Torr para observação por SEM. (Aspecto da fratura).

4.4. ANÁLISE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X QUANTITATIVA (OXDA)

4.4.1. PRINCÍPIO DA TÉCNICA

A técnica de análise por difração de raios-X quantitativa consiste em comparar as intensidades de linhas do diagrama do pó de uma amostra com uma componente de composição desconhecida, com as intensidade de linhas de outra componente, adicionada internamente, de composição conhecida. A aferição é feita a partir de diagramas tirados de misturas padrão das duas componentes.

A intensidade integrada, excluindo a radiação geral de fundo, da i -ésima linha da componente j , I_{ij} , será dada por (82) :

$$I_{ij} = K_{ij} x_j / \rho_j \mu_T \quad (93)$$

onde x_j é a concentração da componente j em gramas por gramas da amostra, ρ_j a densidade da componente j , μ_T o coeficiente total de absorção de massa da amostra incluindo a componente j , e K_{ij} uma constante que depende da característica do aparelho e da estrutura da componente j . Similarmente para outra componente ℓ , que poderia ser o padrão interno, se teria a intensidade de sua k -ésima linha dada por

$$I_{k\ell} = K_{k\ell} x_\ell / \rho_\ell \mu_T \quad (94)$$

Como I_{ij} e $I_{k\ell}$ são medidos na mesma amostra e μ_T é característico da amostra, então

$$I_{ij}/I_{k\ell} = (K_{ij} \rho_\ell / K_{k\ell} \rho_j) x_j/x_\ell = C \frac{x_j}{x_\ell} \quad (95)$$

onde C é uma constante.

Se o estudo a ser realizado trata-se de uma cinética de transformação, onde a fase cristalina j é consumida ou formada, então pode ocorrer que apenas a variação relativa das linhas I_{ij} possa ser de interesse. Neste caso, $I_{k\ell}$ do padrão interno funciona como um fator de normalização com relação a intensidade do feixe incidente, microabsorção pela amostra, sensibilidade e tempo de exposição do filme e fatores de escala nas leituras das intensidades do microdensitômetro, se for o caso. Nessas condições, como $x_\ell = \text{cte}$, tem-se num tempo t depois de iniciada a transformação

$$(I_{ij}/I_{k\ell})_t = C'(x_j)_t \quad (96)$$

e,

$$\frac{(I_{ij}/I_{k\ell})_{t=0} - (I_{ij}/I_{k\ell})_t}{(I_{ij}/I_{k\ell})_{t=0}} = \frac{(x_j)_0 - (x_j)_t}{(x_j)_0} = (\alpha_j)_t \quad (97)$$

onde $(\alpha_j)_t$ é fração em peso da fase cristalina j consumida na transformação num tempo t .

4.4.2. CÂMARA DE GUINIER

Utilizou-se de uma câmara de Guinier Enraf-Nonius FR552 assimétrica para os experimentos de difração de raios-X⁽⁸³⁾. Basicamente ela consiste de um cristal monocromador (através da lei de Bragg) com os planos refletorres levemente curvados, e com a superfície do cristal polida, com certa curvatura, de tal forma assimétrica aos planos de Bragg, que é possível estabelecer uma focalização entre quatro elementos: ponto focal do feixe divergente de raios-X do tubo, monocromador, amostra e filme detector

das linhas de difração pela amostra. A figura 4.5 mostra o esquema desta disposição experimental.

Figura 4.5. Esquema da Câmara de Guinier. F-ponto focal do tubo, F'-focalização através do monocromador, A-amostra.

O monocromador é do tipo Jahansson. O raio de curvatura dos planos refletoras deve ser $2R$ (figura 4.5) enquanto que o da superfície polida do cristal deve ser R para assegurar a focalização sobre o círculo de raio R . O ângulo τ não nulo entre os planos refletoras e a superfície do cristal no ponto M (figura 4.5) assegura diferentes distâncias FM e MF' . As características do monocromador usado são $R = 316 \text{ mm}$ e $\tau = 6,1^\circ$, o que proporcionam para $\text{CuK } \alpha_1$, $FM = 90 \text{ mm}$ e $MF' = 210 \text{ mm}$.

O sistema permite selecionar a radiação estritamente monocromática $\text{CuK } \alpha_1$. A câmara suporte do filme tem raio $R_c = 180/\pi \text{ (mm)}$ e a disposição geométrica permite uma resolução maior do que a câmara convencional de Debye-Scherrer. A montagem assimétrica permite alcançar um domínio angular $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

A figura 4.6 mostra um diagrama típico obtido na câmara de Guinier. O ângulo 2θ (graus) de determinada reflexão pode ser obtido a partir da distância l (mm) medida sobre o filme desde a posição de incidência do feixe direto, focalizado em F' , até a posição de linha, através da relação

$$2\theta \text{ (graus)} = \frac{l}{R_c} \cdot \frac{180}{\pi} \quad (98)$$

Figura 4.6. Diagrama típico obtido na Câmara de Guinier

A amostra plana é colocada perpendicular à direção radial e tangenciando o cilindro da câmara que contém o filme. O porta amostra (metálico) foi adaptado para permitir a circulação de água temostatizada em volta da amostra. Um termopar próximo à amostra foi usado para monitorar a temperatura, e os valores registrados estão dentro de $\pm 1^\circ\text{C}$.

4.4.3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Conforme discutido na seção 4.3.1, o estudo por QXDA foi então realizado pela análise da diminuição de intensidade, com o processo de hidratação, de um conjunto de linhas do C_3S anidro,

utilizando-se Si metálico como padrão interno. O Si foi adotado pela facilidade de obtenção de um pó muito fino e pela posição de sua linha mais intensa de difração ($d=3,138 \text{ \AA}$), livre de interseções com picos do C_3S ou de produtos de hidratação cristalinos, facilmente resolvido na câmara de Guinier utilizada. Os diagramas de difração foram registrados em filme fotográfico, Kodak PFG 470 - CAT 147-3115, em função do tempo de hidratação. O tempo de exposição dos filmes variaram em torno de 1,5 h.

O conjunto de linhas escolhido para a análise foi o quarteto: $d = 2,789, 2,767, 2,754$ e $2,736 \text{ \AA}$ em virtude de sua posição e alta intensidade relativa (respectivamente, 100, 70, 65 e 60%). A intensidade integrada dessas linhas relativa ao padrão interno foi medida, conforme descrito adiante, em função do tempo de hidratação e extrapolado para $t = 0$, para a utilização da equação (97). A extrapolação para $t = 0$ é sempre possível em virtude do período de indução associado com a hidratação deste sistema. A evolução de $(\alpha_j)_t$, da equação (97) pôde então ser obtida em função do tempo de hidratação.

4.4.4. MEDIDA DA INTENSIDADE INTEGRADA DAS LINHAS DE DIFRAÇÃO

A intensidade integrada das linhas de difração dos filmes foi medida através de um microdensitômetro de absorção de ftons (Carlzeiss/Jena MD 100) acoplado a um sistema registrador X-t (Carlzeiss/Jena K201) dotado de um dispositivo integrador. A figura 4.7 mostra um perfil típico do diagrama das linhas registrado pelo sistema.

A intensidade de absorção é registrada em unidades arbitrárias e a integração é feita através do número de ciclos de oscilação descritos por uma pena na escala inferior, cuja frequência de oscilação é proporcional à intensidade de absorção naquele

ponto. O número total de ciclos (N) é lido sob a extensão (L) do domínio do pico de interesse e normalizado com relação ao seu comprimento (N/L). O mesmo é feito com a radiação geral de fundo (N'/L'). A intensidade integrada do pico em unidades arbitrárias será dada por

$$I_{ij}(\text{u.a.}) = (N/L - N'/L')L \quad (99)$$

Figura 4.7. Diagrama das linhas de difração através do microdensitômetro de absorção de ftons.

4.5. ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXOS ÂNGULOS (SAXS)

4.5.1. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL

O estudo por SAXS foi feito num equipamento gerador de raios-X (Rigaku), utilizando radiação Cukα, detector de radiação

sensível à posição (Tennelec/modelo PSD-110) acoplado a um dispositivo eletrônico de contagem (Tennelec) e sistema multicanal de registro de dados (Tracon ou Norland/IT-5300). O sistema de registro de ftons está esquematizado na figura 4.8.

Figura 4.8. Sistema de registro de ftons.

O detector é constituído por um filamento resistivo (fio de quartzo recoberto por carbono) que recebe a descarga da ionização, pelo foton, do gás preenchedor do detector, uma mistura de Ar + 10% Metano denominado P10 sob 75psi de pressão nas condições de operação.

Dois sinais são então gerados e enviados, respectivamente, para cada extremidade do detector e que, devido à característica RC intrínseca do filamento, devem chegar em tempos diferentes, se o foton não entrou exatamente no centro do detector. Estes sinais são amplificados e derivados para melhor detecção do instante de chegada. A chegada do primeiro sinal faz disparar uma base de tempo (pick-off-start) que é fechada pela chegada do segun-

do sinal (Pick-off-stop) da outra extremidade. Uma diferença de tempo é então gerada em função da posição de entrada do foton. Esta diferença é convertida proporcionalmente à uma voltagem entre 0-10 V, que é endereçada e guardada no canal correspondente pelo sistema multicanal.

Paralelamente a este mecanismo, o sistema também dispõe de um dispositivo somador e discriminador de pulsos. A intensidade do sinal de entrada somada sobre as duas extremidades é proporcional à energia de foton que o originou. O discriminador foi ajustado para selecionar os picos produzidos no detector pelos ftons correspondentes à radiação $\text{CuK}\alpha$ e eliminar picos devido ao ruído de fundo e a outros eventualmente presentes no espectro de raios-X. As condições de operação foram então fixadas:

alta tensão no detector: 2,57 KV

discriminador: nível inferior $E = 1,9 \text{ V}$

janela $\Delta E = 2,2 \text{ V}$

A resolução do detector especificada pelo fabricante é de 200 μm . O tempo morto associado ao sistema eletrônico de contagem é da ordem de 100 μseg , o que permite uma taxa de contagem de até 10.000 contagens por segundo.

4.5.2. SENSIBILIDADE E LINEARIDADE DO DETECTOR

O detector foi fixado sobre um suporte rígido com possibilidade de deslocamento, sobre escalas graduadas em mm, ao longo dos três eixos mutuamente perpendicular: horizontal (x), vertical (y) e longitudinal (z) com relação ao feixe de raios-X.

A sensibilidade do detector ao longo do filamento (eixo x) foi medida utilizando-se de um pequeno motor elétrico que faz deslocar o detector ao longo de x com velocidade constante. Um feixe fixo de intensidade constante foi feito incidir sobre o

detector enquanto ele se deslocava. Este feixe foi produzido através do espalhamento por uma amostra padrão (carvão vítreo) utilizando-se de uma fenda (0,5 mm de espessura) fixada imediatamente à frente da boca do detector. Dessa forma, todos os pontos do filamento ficam sujeitos ao mesmo feixe pelo mesmo tempo e devem proporcionar a mesma contagem em todos os canais, dentro dos erros estatísticos.

A experiência mostrou que o detector utilizado tem sensibilidade praticamente homogênea na região útil do espalhamento.

Uma experiência similar foi adotada para verificar a linearidade do sistema e determinar a relação de número de canais por unidade de comprimento do filamento ($1/K(\text{canais/mm})$). O pico correspondente ao estreito perfil horizontal do feixe obtido como anteriormente, foi medido para várias posições fixas ($x_1, x_2, \dots, x_n$) e determinados os canais médios correspondentes ($N_1, N_2, \dots, N_n$) no sistema de leitura. Estes números não necessariamente são inteiros. O gráfico nº de canal (N) versus posição (x) resultou linear e $1/K$ foi determinado através da inclinação. Um valor típico obtido foi $K = 0,132 \text{ mm/canal}$. O valor ideal para o acoplamento detector-sistema multicanal é $0,200 \text{ mm/canal}$ em virtude da resolução do detector⁽⁸⁴⁾.

O ângulo de espalhamento numa posição x , com relação ao feixe incidente numa posição x_0 , tal que $\Delta x = x - x_0 \ll d$ (a distância da amostra ao detector), será simplesmente

$$\epsilon(\text{rad}) \approx \frac{\Delta x}{d} = K \Delta N/d \quad (100)$$

onde $\Delta N = N - N_0$ e N, N_0 são os respectivos canais correspondentes às posições x e x_0 . Ou ainda, para $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$,

$$h(\text{\AA}^{-1}) = 4,08 K \Delta N/d \quad (101)$$

4.5.3. COLIMAÇÃO DO FEIXE

O feixe de raios-X emitido pelo anticátodo de cobre passa por um fino filtro de Ni de espessura 10 μm , para eliminação de $K\beta$ do espectro, e em seguida através de um sistema de colimação. O uso do filtro de Ni dessa espessura em vez de monocromadores convencionais, traz ganho apreciável em intensidade e praticamente não afeta os resultados do espalhamento⁽⁸⁵⁾.

Dois tipos de colimação foram alternativamente utilizados no decorrer dos experimentos: uma colimação por fendas, usando um tubo de raios-X de foco fino (1,5KW), e uma colimação através da câmara de Kratky, usando um tubo de foco normal (2,7KW), as quais são descritas nas seções seguintes.

4.5.3.1. COLIMAÇÃO POR FENDAS

A figura 4.9 mostra o esquema da colimação por fendas e a posição da amostra (A). A fenda F_1 (abertura a) serve

Figura 4.9. Colimação por fendas.

para definir e direcionar o feixe proveniente do tubo de foco fino, F_2 (abertura b) é a fenda de colimação, F_3 é uma fenda ajustável, através de parafusos micrométricos, que não chega a tocar o feixe colimado e serve para diminuir o espalhamento pela fenda de colimação. O caminho de vácuo é necessário para evitar o espalhamento pelo ar do feixe já espalhado pela mostra.

A região c está impossibilitada de se obter medidas de intensidade espalhada devido ao feixe direto. De considerações puramente geométricas, tem-se

$$c = (a + b) \frac{L}{\ell} + b \quad (102)$$

Para prevenir danos ao detector, por excesso de contagem, um anteparo de largura mínima c é então colocado na boca do detector na direção do feixe direto.

O menor ângulo possível de se medir o espalhamento dessa amostra será, portanto

$$\epsilon_0 (\text{rad}) \cong \frac{c/2}{d} \quad (103)$$

As condições ajustadas foram: $F_1 = 0,5 \times 10 \text{ mm}^2$ ($a=0,5\text{mm}$), $F_2 = 0,3 \times 10 \text{ mm}^2$ ($b = 0,3 \text{ mm}$), $\ell = 210 \text{ mm}$, $L = 671 \text{ mm}$, $d=500 \text{ mm}$. Isto resulta $c = 2,86 \text{ mm}$. Um anteparo de largura $3,0 \text{ mm}$ foi então utilizado, o que permite medir o espalhamento a partir de $\epsilon_0 \cong 0,18^\circ$.

A posição zero do feixe incidente foi determinada a partir da simetria, com relação a ele, da curva de intensidade espalhada por uma amostra padrão (carvão vítreo), conforme mostrado na figura 4.10. O canal zero será $N_0 = (N_1 + N_2)/2$, onde N_1 e N_2 são posições simétricas ao feixe incidente com a mesma intensidade de espalhamento.

Figura 4.10. Determinação do canal zero da colimação por fendas.

Esta disposição experimental, juntamente com o sistema multicanal Tracor (256 canais, $K = 0,241 \text{ mm/canal}$), permitiram medir a intensidade espalhada até por volta de $4,5^\circ$ ($h = 0,32 \text{ \AA}^{-1} = 3,2 \text{ nm}^{-1}$), em intervalos de $0,0276^\circ$ ($\Delta h = 0,00197 \text{ \AA}^{-1}$). Uma região angular maior não foi possível em virtude da grande distância entre amostra e detector, restringida pela rigidez do sistema de trilhos originais do aparelho.

4.5.3.2. PERFIL VERTICAL DA COLIMAÇÃO POR FENDAS

Além das fendas F_1 e F_2 utilizou-se uma fenda $F'_2 = 4 \times 5,5 \text{ mm}^2$ (figura 4.9) para limitar a altura do feixe e facilitar a sua aproximação para uma gaussiana. Afastando o anteparo e atenuando o feixe direto, a distribuição de intensidade ao longo da al-

tura do feixe, $w'(y)$, foi medida pelo deslocamento vertical do detector (eixo y). $w'(y)$ não é propriamente uma gaussiana, mas está mais próximo de um perfil triangular (esquematizado na figura 4.11). A aproximação para uma gaussiana foi feita através da colocação do detector num valor y_0 não correspondente ao centro de perfil triangular real. Dessa forma, o novo perfil visto pelo detector, $w(y)$, corresponde ao valor médio entre as duas intensidades correspondentes a $w'(-y)$ e $w'(y)$ simétricas a y_0 . O método está ilustrado na figura 4.11.

Figura 4.11. Obtenção do perfil vertical gaussiano.

Este procedimento produziu o perfil vertical mostrado na figura 4.12 comparado com a gaussiana ajustada da equação (91). Aqui a variável $t = 2\pi \epsilon_y / \lambda = 2\pi \epsilon \Delta y / \lambda d$, onde $\Delta y = y - y_0$, é análoga a variável h do espaço recíproco. O ajuste foi feito através do gráfico $\ln w(t)$ vs t^2 e o parâmetro $p = 9,4 \text{ \AA}$ determinado a partir da inclinação.

Figura 4.12. Perfil vertical gaussiano da colimação por fendas.

4.5.3.3. COLIMAÇÃO PELA CÂMARA DE KRATKY

A colimação por blocos está representada esquematicamente na figura 4.13⁽⁸⁶⁾.

A fonte de radiação, um tubo de foco normal, está representada pela projeção f do ponto focal num plano perpendicular ao eixo do feixe. A colimação é feita por três elementos de construção: dois blocos B_1 e B_2 e uma cunha E . As superfícies sobre os blocos B_1 e B_2 são exatamente coincidentes sobre o mesmo plano, denominado seção principal H . A largura do feixe que entra na câmara é determinada pela abertura b e a largura da seção horizon-

tal do feixe que efetivamente banha a amostra (A) é p. O anteparo (BS) é ajustado na direção do feixe incidente até a seção principal H, para proteger o detector do feixe direto.

Figura 4.13 Esquema da colimação por blocos.

As condições experimentais utilizadas foram $b=200 \mu\text{m}$ e $d=333 \text{ mm}$ (distância da amostra ao detector).

O zero horizontal foi determinado pela medida do perfil horizontal do feixe pelo afastamento do anteparo (BS) e atenuação do feixe direto. Um método alternativo foi mais frequentemente empregado. A espessura do anteparo BS (cobre) usado, era tal que permitia o registro do perfil horizontal (bastante atenuado) simultaneamente com o experimento de espalhamento. Este procedimento está mostrado na figura 4.14.

Esta disposição experimental juntamente com o sistema multicanal (5300 Norland) com 512 canais ($K=0,132 \text{ mm/canal}$) permitiram a medida da intensidade espalhada a partir de $\epsilon_0=0,18^\circ$, em intervalos de $0,0226$ graus ($\Delta h=0,00161 \text{ \AA}^{-1}$), até por volta de 8° ($h=0,57 \text{ \AA}^{-1} = 5,7 \text{ nm}^{-1}$).

Figura 4.14. Determinação do zero horizontal simultaneamente com a experiência de SAXS.

4.5.3.4. PERFIL VERTICAL DA COLIMAÇÃO DE KRATKY

O perfil vertical do feixe da colimação de Kratky foi medido pelo afastamento ao anteparo (BS), atenuação do feixe direto e deslocamento vertical do detector ao longo do eixo y. A figura 4.15 mostra os dados experimentais obtidos (---o---) e a posição final do detector (y_0). O perfil vertical efetivamente

visto pelo detector em y_0 foi calculado de uma forma análoga à já descrita na seção 4.5.3.2.

Figura 4.15 Perfil vertical do feixe da colimação de Kratky. (o): experimental; linha cheia: perfil efetivamente visto pelo detector em y_0 .

No intervalo $L \approx 49,5$ mm da região central do feixe, com relação a y_0 , a intensidade é praticamente constante. Sendo $\Delta\ell = 5$ mm a altura vertical da boca do detector, a condição de "linear e infinito" para este feixe se cumpre dentro do seguinte intervalo angular, a partir de zero⁽⁷⁷⁾:

$$\epsilon_{LI} = \frac{L - \Delta\ell}{2} \cdot \frac{1}{d} = 0,067 \text{ rad} \quad (104)$$

ou

$$h_{LI} = 0,27 \text{ \AA}^{-1} = 2,7 \text{ nm}^{-1} \quad (105)$$

4.5.4. MEDIDA DA ATENUAÇÃO DAS AMOSTRAS

A atenuação (A) é definida como a relação entre a intensidade total do feixe incidente (I_0) e a intensidade total transmitida através da amostra (I_T)

$$A = I_0 / I_T \quad (106)$$

Dessa forma, $A = \exp(\mu x)$ onde x é a espessura da amostra e μ seu coeficiente de absorção para a radiação utilizada.

A medida do feixe direto traz sempre problemas em virtude da alta atenuação que é necessário submetê-lo para não danificar o detector. Esta atenuação modifica completamente o espectro emitido pelo tubo de raios-X e a atenuação pode ser muito diferente daquela correspondente à radiação $K\alpha$ Cu.

Para contornar o problema, utilizou-se de uma amostra padrão de carvão vítreo (CV) que tem poder de espalhamento muito maior do que o das amostras estudadas. A intensidade de espalhamento por esta amostra padrão num ângulo qualquer, $J(\epsilon)$, é proporcional à intensidade do feixe incidente. $J(\epsilon_1)$ é então medido num ângulo fixo ϵ_1 , com a amostra da qual se quer medir A na trajetória do feixe ($J_T(\epsilon_1)$), e depois sem ela ($J_0(\epsilon_1)$). O procedimento está esquematizado na figura abaixo

Figura 4.16 Esquema para medição da atenuação.

Assim, tem-se

$$A \approx J_O(\epsilon_1)/J_T(\epsilon_1) \quad (107)$$

Na realidade a equação acima é uma aproximação de⁽⁷⁷⁾:

$$A = \frac{J_O - \frac{J_S}{A_{CV}}}{J_T - \frac{J_C}{A_{CV}}} \quad (108)$$

onde J_C é o espalhamento medido só com a amostra (sem carvão vítreo), J_S o espalhamento medido sem a amostra e sem carvão vítreo, e A_{CV} é a atenuação do carvão vítreo. Quando $J_O, J_T \gg J_S, J_C$, tem-se a equação (107). Para $A_{CV} = 2,5$ e $\epsilon_1 = 1^\circ$, avaliou-se num caso típico, $J_O = 5,4J_T \sim 100J_C \sim 510J_S$, o que resulta num erro em torno de 1,5% na atenuação.

As condições de tensão e corrente no tubo são as mesmas usadas durante os experimentos de SAXS.

4.5.5. MEDIDA DO ESPALHAMENTO PELA AMOSTRA, DO ESPALHAMENTO PARASITA, DE RUÍDOS, E CORREÇÃO E NORMALIZAÇÃO DOS DADOS

As condições de trabalho utilizados no tubo para obtenção das curvas de SAXS foram:

Tubo	Potência (KW)	Tensão (KV)	Corrente (mA)
foco fino	1,5	40	35
foco Normal	2,7	40	40

Determinada a atenuação, as curvas de SAXS pelas amostras (JCA) foram obtidas no passo e no intervalo angular mencionados anteriormente. O tempo de medição foi fixado em função da velocidade das transformações que se desejava seguir em cada caso. Eles variam entre 1200 a 8000 segundos.

O erro estatístico associado a determinada contagem de N fotons é $\sqrt{N}^{(87)}$. Na parte menos intensa das curvas de SAXS a contagem foi integrada entre 3 e 4 canais. Com este procedimento os erros associados em cada ponto estiveram entre 1 e 4%, nos piores casos, correspondentes à região assintótica das curvas.

Retirada a amostra, a experiência era repetida para a determinação do espalhamento parasita (JSA) proveniente de eventuais espalhamento pelo ar e por outros elementos da colimação.

O espalhamento pela amostra padrão de carvão vítreo, J_{CV} , foi medido dentro de uma região integrada em torno de $2,8^\circ$, no início e no final de cada experiência, para monitorar a estabilidade do feixe.

A taxa dos sinais de ruídos provocados pelo sistema eletrônico de contagem ou por radiação exterior, também foi medida com a janela do tubo de raios-X fechada. O valor obtido foi de $\sim 0,0002$ contagens/segundo.canal. Este valor é muitíssimo menor do que os sinais registrados durante os experimentos de SAXS e foi desprezado nas correções posteriores.

Os dados de SAXS pelas amostras foram então corrigidos pela atenuação e espalhamento parasita e normalizados com relação ao tempo de contagem (Δt), espessura da amostra ($\propto \ln A$) e intensidade do feixe incidente ($\propto J_{CV}$), através da equação⁽⁷⁷⁾:

$$J(h) = \left[\frac{JCA.A}{\Delta t_1 J_{CV(1)}} - \frac{JSA}{\Delta t_2 J_{CV(2)}} \right] \frac{1}{\ln A} \quad (109)$$

4.5.6. CORREÇÃO PELO PERFIL VERTICAL

Conforme ressaltado no capítulo III, a intensidade espalhada medida $J(h)$ é o resultado da contribuição de todo espalhamento proveniente da amostra banhada pelo feixe com perfil vertical $w(t)$.

Nos casos possíveis, o próprio valor $J(h)$ foi utilizado para interpretação dos resultados. Em outros, métodos de correção pelo perfil vertical foram necessários para a obtenção de $I(h)$, a intensidade correspondente ao feixe puntiforme, e calcular os parâmetros decorrentes. Estes métodos estão descritos nas seções seguintes.

4.5.6.1 PERFIL GAUSSIANO - METODO DE SCHMIDT⁽⁸⁸⁾

O método se baseia na equação de Kratky, Porod e Kahovec (1951)⁽⁸⁹⁾, que demonstram que para um perfil vertical gaussiano, como aquele da equação (91), tem-se

$$I(h) = - \frac{\exp(p^2 h^2)}{p \pi^{1/2}} \int_h^{\infty} \frac{N'(t) dt}{(t^2 - h^2)^{1/2}} \quad (110)$$

onde $N(h) = J(h) \exp(-p^2 h^2)$. Para feixe perfeitamente puntiforme ($p = \infty$) e ou para perfeitamente linear e infinito ($p = 0$), um fator de normalização mais conveniente é escolhido para multiplicar a função resultante.

O uso da equação (110) para encontrar $I(h)$ requer a diferenciação numérica dos dados experimentais ($J(h)$). Uma mudança de variável, própria para o cálculo numérico, pode ser feita na equação (110), tal que $h = j \Delta$ e $t = m \Delta$, onde j e m são inteiros e Δ o passo entre dois pontos consecutivos. Isto resulta⁽⁷⁹⁾:

$$I(h) = - \frac{\exp[(pj\Delta)^2]}{p \Delta \pi^{1/2}} \sum_{i=0}^{\infty} \int_{j+i}^{j+i+1} \frac{dm}{\sqrt{m^2 - j^2}} \frac{d}{dm} [N(m\Delta)] \quad (111)$$

A quantidade $N(m\Delta)$ é adequadamente aproximada por um polinômio cúbico em m , definido pelo ajuste dos mínimos quadrados num intervalo de 6 pontos consecutivos. A diferenciação deste polinômio é então substituída em (111), de forma que a equação resultante pode simplesmente ser escrita^(79,88)

$$I(j\Delta) = \sum_{i=0}^{\infty} T_{ij} J_{j+i-2} \quad (112)$$

onde $J_j = J(j\Delta)$ são os valores experimentais da intensidade e T_{ij} são constantes que dependem apenas do sistema de colimação e do tipo de polinômio usado para ajustar $N(m\Delta)$.

Cópia do programa Fortran foi cedida pelos próprios autores a este laboratório. A tabela IV mostra a resposta do programa, $I(h)_s$, comparada com o valor esperado, $I(h)$, quando se coloca uma função experimental teste do tipo $J(h) = J(0) \exp(-a^2 h^2)$. Se $I(h)$ é uma gaussiana do tipo $I(h) = I(0) \exp(-a^2 h^2)$, então, com este perfil definido pelo parâmetro p , $J(h)$ também o será, tal que $J(h) = \left[I(0)/(a^2 + p^2)^{1/2} \right] \exp(-a^2 h^2)$. As condições utilizadas no teste neste laboratório, foram $p = 9,4 \text{ \AA}$, $I(0) = 1000$ e $a^2 = 500 \text{ \AA}^2$, o que leva a $J(h) = 387,0 \exp(-500h^2)$ e $I(h) = 1000 \exp(-500 h^2)$. A concordância é muito boa exceto para os últimos pontos da curva.

TABELA IV - Teste do programa de correção pelo perfil vertical

$h(\text{\AA}^{-1})$	N (nº canal)	$J(h)(\text{u.a.})$	$I(h)_s(\text{u.a.})$	$I(h)(\text{u.a.})$
0,01297	6	355,8	918,0	919,3
0,01946	9	320,3	826,4	827,5
0,02594	12	276,4	713,3	714,3
0,03243	15	228,7	590,3	591,0
0,03892	18	181,5	468,4	468,9
0,04540	21	138,1	356,3	356,8
0,05189	24	100,7	259,9	260,2
0,05837	27	70,4	181,8	182,0
0,06486	30	47,2	122,0	122,0
0,07135	33	30,4	78,5	78,4
0,07783	36	18,7	48,5	48,4
0,08432	39	11,1	29,0	28,6
0,09080	42	6,27	16,6	16,2
0,09729	45	3,41	9,28	8,80
0,09945	46	2,76	10,6	7,10
0,1016	47	2,22	8,87	5,70

4.5.6.2. PERFIL DA CÂMARA DE KRATKY - MÉTODO ITP

Os dados de SAXS obtidos através desta colimação foram utilizados diretamente nos cálculos posteriores usando as equações correspondentes à aproximação "linear e infinito". A influência do afastamento da condição de "linear e infinito" do feixe real sobre os parâmetros calculados, pôde ser determinada através

da obtenção da intensidade puntiforme gerada pelo método de transformação indireta de Fourier, pelo uso de um programa Fortran, denominado ITP, desenvolvido por Karl Müller e Otto Glatter⁽⁹⁰⁾.

O programa se aplica a sistemas espalhadores cuja função de distribuição de distâncias $p(r) = r^2 \gamma(r)$, onde $\gamma(r)$ foi definida na equação (9), tende para zero depois de um valor máximo $r_{\max}$.

A função de distribuição de distâncias é aproximada por um número de N funções cúbicas "B-splines"⁽⁹¹⁾ as quais são definidas no intervalo $0 \leq r \leq r_{\max}$ ⁽⁹²⁾. $r_{\max}$ é uma estimativa do limite superior para o qual $\gamma(r) \rightarrow 0$.

Os coeficientes das funções splines, c_v , são ajustados por uma rotina do método dos mínimos quadrados, tal que a série, depois de passar pela transformação de Fourier e destorcido de acordo com o perfil vertical do feixe, representa uma ótima aproximação dos dados experimentais.

A minimização dos desvios entre a função solução e os dados experimentais $J_{\exp}(h)$ é atingida pela seguinte equação^(90,92)

$$(M-N) \cdot L + \lambda N'_C = \text{Min} \quad (113)$$

onde M é o número de pontos experimentais, N'_C é o módulo da primeira derivada dos coeficientes c_v da solução, N é o número de funções splines, L o desvio médio entre os pontos experimentais e a função solução aproximada $J_A(h)$, e λ o multiplicador de Lagrange associado ao processo de minimização. Desse modo,

$$L = \frac{1}{(M-N)} \sum_{i=1}^M \frac{\left[J_{\exp}(h_i) - \sum_{v=1}^N c_v \chi_v(h_i) \right]^2}{\sigma^2(h_i)} \quad (114)$$

onde $\sigma(h_i)$ é o desvio padrão dos dados de entrada $J_{\text{exp}}(h_i)$, $\chi_v(h_i)$ são as transformadas de Fourier, e "smeared" de acordo com o perfil vertical do feixe, das funções "splines", e

$$N'_C = \sum_{v=1}^{N-1} (C_{v+1} - C_v)^2 \quad (115)$$

L define a qualidade da aproximação de $J_A(h_i) = \sum_{v=1}^N c_v \chi_v(h_i)$ e $J_{\text{exp}}(h_i)$, e tem um valor ótimo de 1, quando não há desvios sistemáticos entre J_A e J_{exp} . Nestas condições a variância derivada dos dados experimentais é comparável aos desvios reais. N'_C é uma medida das oscilações da função aproximada $p_A(r)$. A incorporação de N'_C no processo de minimização (113) conduz a uma correlação mútua entre os coeficientes vizinhos tal que a diferença entre eles seja mínima.

A inclusão do parâmetro λ no processo de minimização permite estabelecer se L ou N'_C são preferencialmente minimizados. A aproximação ótima entre J_A e J_{exp} é obtida sem qualquer estabilização ($\lambda = 0$), entretanto, a função $p_A(r)$ correspondente mostraria oscilações originadas pela instabilidade dos mínimos quadrados, que não seriam consistentes com as informações estruturais contidas nos dados experimentais. Estas oscilações são eliminadas com o aumento de λ enquanto o valor de L permanece ainda constante. O maior valor de λ para o qual L é ainda constante seria o valor ótimo (λ_{otm}) para o parâmetro de estabilização. Entretanto, L cresce muito rapidamente a partir de certo λ enquanto N'_C diminui, e algumas oscilações reais em $p_A(r)$ poderiam ser eliminadas se se utilizasse de um λ muito grande. A determinação do ponto de inflexão em N'_C permite obter o valor de λ_{otm} e, desta forma, distinguir entre oscilações artificiais e reais da função solução $p_A(r)$. A figura 4.17 mostra o comportamento típico de L e N'_C em função

CAPÍTULO V

ESTUDO CINÉTICO - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. SAXS

5.1.1. EVOLUÇÃO NO TEMPO

A evolução da intensidade de espalhamento foi acompanhada ao longo do tempo de hidratação das amostras. A figura 5.1a mostra as curvas de SAXS para vários tempos de hidratação a 35°C de uma pasta preparada com C_3S puro. A figura 5.1b mostra a evolução no tempo da intensidade espalhada para vários valores fixos de h ($J(h_0)$).

Figura 5.1. a) Curvas de SAXS para vários tempos de hidratação a 35°C. $\circ$: 1,0h; Δ : 8,0h; $\square$: 26h.

b) Intensidade de SAXS em função do tempo de hidratação para vários valores de h_0 . $\circ$: 0,78 nm^{-1} ; $\square$: 1,53 nm^{-1} ; Δ : 2,14 nm^{-1} .

O aumento da intensidade observado está associado com o período de pega das pastas onde aproximadamente 30% dos produtos de hidratação são formados^(54,93). A mudança de intensidade é proporcional à quantidade da fase hidratada uma vez que a estrutura porosa submicroscópica do gel C-S-H resultante dá a maior contribuição para SAXS^(42,44).

As curvas da figura 5.1b são similares para os vários h (exceto para h muito grande onde observa-se uma variação mais lenta de $J(h_0)$ com o tempo) e foram obtidas para os sistemas: puro e com as adições, sob várias condições experimentais.

5.1.2. EFEITO DAS ADIÇÕES

A figura 5.2 mostra o conjunto das curvas $J(h_0)$ vs. t para os sistemas: puro, 1% CaCl_2 e 0,01% sacarose, obtidas num processo de hidratação a 25°C.

Figura 5.2. Intensidade espalhada em $h_0 = 0,78\text{nm}^{-1}$ em função do tempo de hidratação para os três sistemas a 25°C.

O período de pega das pastas é influenciado pelas adições, tanto na velocidade como no grau de transformação atingido nesta etapa, pois a intensidade espalhada é proporcional à quantidade da fase hidratada. A adição de CaCl_2 acelera a velocidade de pega da pasta e aumenta a quantidade dos produtos formados durante este estágio. A adição de sacarose retarda a cinética de hidratação e parece diminuir a quantidade dos produtos formados durante a pega.

5.1.3. INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A figura 5.3 mostra o conjunto das curvas $J(h_0)$ vs. t obtidas para o sistema puro hidratado sob várias condições de temperatura.

O primeiro aumento da intensidade espalhada (denominado aqui estágio I) visto na figura 5.3, é qualitativamente o mesmo que aparece na figura 5.2 e portanto está associado ao período de pega das pastas. Observa-se que a velocidade de pega das pastas é acelerada com o aumento da temperatura. Os patamares aparentes observados no final deste período têm todos aproximadamente a mesma altura, sugerindo que a quantidade transformada durante a pega é independente da temperatura, dentro do intervalo estudado.

Um segundo aumento na intensidade de espalhamento (denominado aqui estágio II) é observado na figura 5.3 depois do aparente patamar. Este segundo aumento é acelerado com a temperatura e, como se verá adiante, está relacionado com uma variação de contraste causada por uma lenta remoção de água dos poros espalhantes, através de um processo de eventual evaporação causada por imperfeições na vedação do sistema.

Figura 5.3. Intensidade espalhada em $h_0 = 0,78\text{nm}^{-1}$ para sistema puro hidratado em várias temperaturas.

As figuras 5.4 e 5.5 mostram os conjuntos dessas curvas, nas várias temperaturas, obtidas para o sistema com 1% de CaCl_2 e com 0,01% sacarose, respectivamente. A figura 5.6 compara os resultados do sistema puro com aqueles das adições, hidratados a 35°C .

Figura 5.4. Intensidade espalhada em $h_0 = 0,78 \text{ nm}^{-1}$ para sistema com 1% CaCl_2 em várias temperaturas.

A mesma característica de aceleração com a temperatura do processo de hidratação é preservada com as adições durante o estágio I, correspondente ao período de pega das pastas. Os efeitos intrínsecos de aceleração (CaCl_2) e retardação (sacarose) dos solutos são mantidos com a variação da temperatura. A quantidade transformada durante a pega (proporcional à altura dos patamares) continua sendo maior para o sistema com CaCl_2 , com relação sistema puro, enquanto que a diferença é menos perceptiva para o sistema com sacarose. Talvez isto se deva à pequena concentração do retardador (0,01%).

Figura 5.5. Intensidade espalhada em $h_0 = 0,78\text{nm}^{-1}$ para o sistema com 0,01% sacarose.

Figura 5.6. Comparação da evolução de $J(h_0)$ para os três sistemas hidratados a 35°C.

O aspecto qualitativo do segundo aumento de SAXS (estágio II) está incluído em todos os casos, mas parece não haver uma correlação com as adições. Mesmo com a temperatura esta correlação não é bem definida, conforme sugere a figura 5.7, onde observam-se distintos intervalos de ocorrência do estágio II para duas réplicas do sistema puro curadas na mesma temperatura (44°C).

Figura 5.7. Distintos intervalos de ocorrência do estágio II de SAXS para réplicas do sistema puro curadas a 44°C.

Isto significa que o estágio II é favorecido com o aumento da temperatura, mas este fator não é o único determinante do processo. Nas seções seguintes estabelece-se a causa deste efeito.

5.2. QXDA

5.2.1. EVOLUÇÃO DA FRAÇÃO DE C_3S TRANSFORMADA

Utilizando-se de um sistema de vedação semelhante ao utilizado para o estudo de SAXS, a evolução da fração de C_3S transformado em função de tempo de hidratação foi medida de acordo com o método descrito no capítulo IV, seção 4.1. As tabelas V, VI e VII mostram a fração transformada, α , em função do tempo de hidratação a 35°C, para o sistema puro, com 1% $CaCl_2$ e 0,01% sacarose, respectivamente.

TABELA V - QXDA para C_3S puro hidratado a 35°C

t(h)	I_{C_3S}/I_{Si}	α (fração)
0	11,0(extrapolado)	0
1,5	10,9 $\pm$ 0,4	0,01 $\pm$ 0,03
4,1	10,7 $\pm$ 0,3	0,02 $\pm$ 0,03
6,8	9,7 $\pm$ 0,3	0,12 $\pm$ 0,03
9,8	9,2 $\pm$ 0,3	0,16 $\pm$ 0,03
13,1	9,0 $\pm$ 0,3	0,18 $\pm$ 0,03
16,3	8,6 $\pm$ 0,2	0,22 $\pm$ 0,03
21,1	8,5 $\pm$ 0,2	0,23 $\pm$ 0,03
25,6	8,5 $\pm$ 0,2	0,23 $\pm$ 0,03
29,4	8,2 $\pm$ 0,2	0,25 $\pm$ 0,03
35,3	8,1 $\pm$ 0,2	0,27 $\pm$ 0,03
49,8	8,1 $\pm$ 0,2	0,26 $\pm$ 0,03

TABELA VI - QXDA para $C_3S + 1\% CaCl_2$ hidratada a $35^\circ C$

t(h)	I_{C_3S}/I_{Si}	α (fração)
0	4,4(extrapolado)	0
1,6	$4,3 \pm 0,2$	$0,02 \pm 0,03$
4,1	$3,6 \pm 0,2$	$0,18 \pm 0,03$
6,5	$3,3 \pm 0,2$	$0,24 \pm 0,03$
9,6	$3,0 \pm 0,2$	$0,31 \pm 0,03$
12,9	$2,8 \pm 0,2$	$0,35 \pm 0,03$
21,3	$2,6 \pm 0,1$	$0,41 \pm 0,03$
25,3	$2,8 \pm 0,2$	$0,36 \pm 0,03$
30,5	$2,5 \pm 0,1$	$0,42 \pm 0,03$
34,1	$2,6 \pm 0,1$	$0,41 \pm 0,03$
46,2	$2,6 \pm 0,1$	$0,40 \pm 0,03$
149	$2,5 \pm 0,1$	$0,44 \pm 0,03$

TABELA VII - QXDA para $C_3S + 0,01\%$ sacarose hidratada a $35^\circ C$

t(h)	I_{C_3S}/I_{Si}	α (fração)
0	2,57(extrapolado)	0
1,8	$2,55 \pm 0,15$	$0,01 \pm 0,03$
4,3	$2,44 \pm 0,15$	$0,05 \pm 0,03$
6,7	$2,40 \pm 0,15$	$0,07 \pm 0,03$
13,2	$2,01 \pm 0,15$	$0,22 \pm 0,03$
17,5	$1,96 \pm 0,15$	$0,24 \pm 0,03$
21,4	$1,94 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,03$
25,3	$2,03 \pm 0,15$	$0,21 \pm 0,03$
30,5	$1,90 \pm 0,15$	$0,26 \pm 0,03$
34,5	$1,95 \pm 0,15$	$0,24 \pm 0,03$
46,4	$2,05 \pm 0,15$	$0,20 \pm 0,03$

TABELA VIII - QXDA para C_3S puro hidratado a $25^\circ C$

t	I_{C_3S}/I_{Si}	α (fração)
1,0h	$3,46 \pm 0,15$	~ 0
14 h	$2,61 \pm 0,15$	$0,25 \pm 0,03$
164 h	$2,34 \pm 0,15$	$0,32 \pm 0,03$
15 dias	$2,24 \pm 0,15$	$0,35 \pm 0,03$

A tabela VIII mostra os dados de QXDA obtidos para uma amostra de C_3S puro hidratada a $25^\circ C$ sempre mantida sob a pressão de vapor de uma solução saturada de $Ca(OH)_2$.

Na figura 5.8 representam-se os dados das tabelas V, VI e VII para direta comparação entre os sistemas. A variação observável na fração de C_3S transformada corresponde ao período de pega das pastas (estágio I do estudo por SAXS), e verifica-se que realmente a quantidade transformada neste estágio está em torno de 30% para o sistema puro.

Com relação ao $CaCl_2$, conforme sugere o estudo por SAXS (figuras 5.2 e 5.6), a velocidade de pega e a quantidade transformada neste estágio são maiores quando comparadas, respectivamente, com as do sistema puro.

Com relação à sacarose, o efeito de retardação não pode ser claramente visto neste estudo por QXDA, nesta temperatura e com esta concentração de soluto. Este pequeno efeito, conforme sugere o estágio I de SAXS da figura 5.6, deve estar dentro das grandes barras de erros experimentais associadas ao estudo por QXDA. O mesmo se aplica em relação à quantidade transformada (altura do patamar na figura 5.6) comparada com a do sistema puro.

Figura 5.8. Fração de C_3S transformada em função do tempo de hidratação a $35^\circ C$. $\square$: C_3S puro, $\circ$: 1% $CaCl_2$, $\triangle$: 0,01% sacarose.

5.2.2. FRAÇÃO DE C_3S TRANSFORMADA E ESTÁGIO II DE SAXS

A figura 5.9 compara a evolução da fração de C_3S transformada no processo de hidratação a $35^\circ C$, obtida por QXDA, e as variações na intensidade de SAXS para h fixo (curva F) do sistema puro da figura 5.6 (um fator de escala vertical foi utilizado para direta comparação dos dados). O estágio II de aumento de SAXS da curva F não está associado a nenhuma variação correspondente na fração transformada. Portanto, conclui-se que o estágio II na evolução de SAXS está associada a uma mudança estrutural da fase gel já formada e não a uma alteração no processo contínuo de hidratação do C_3S anidro.

Figura 5.9. Fração transformada α (QXDA) e variações da intensidade de SAXS em $h_0 = 0,78 \text{ nm}^{-1}$, a $35^\circ C$. o: QXDA, Δ : condição F, $\square$: condição G. (ver texto)

De acordo com a equação (63), por exemplo, a intensidade de espalhada é proporcional à diferença de densidade eletrônica ao quadrado, $(\Delta\rho)^2$, multiplicada por um fator de forma e tamanho do motivo espalhador. Um aumento em $I(h)$ pode ser causado por uma variação de contraste, por uma mudança no fator de forma e tamanho, ou ambos se existe correlação entre eles.

Na figura 5.9 também se mostram as mudanças na intensidade de SAXS para outra amostra hidratada na mesma temperatura, mas em condições de vedação mais perfeitas (curva G). O efeito de variação de intensidade correspondente ao estágio II só foi observado (e mais abruptamente) exatamente quando a vedação do sistema foi removida (tempo ζ na figura 5.9). Este resultado parece confirmar que o estágio II de SAXS é acompanhado por uma variação de contraste causado pela evaporação de água dos poros espalhantes aumentando o contraste eletrônico $\Delta\rho$. O processo de secagem acarreta também mudanças nos parâmetros estruturais associados ao gel formado na hidratação, conforme será discutido em seções posteriores.

Os resultados da figura 5.9 também indicam que a intensidade de espalhamento de raios-X a baixos ângulos, medida em ângulos fixos, em amostras em condições saturadas, i.e., sem sofrer qualquer processo de secagem, pode ser utilizada em estudos cinéticos como medida da fração transformada.

5.3. CINÉTICA DE HIDRATAÇÃO

5.3.1. LEI DE VELOCIDADE DURANTE A PEGA PARA O SISTEMA PURO

A evolução de $J(h_0)$ ($h_0=0,78\text{nm}^{-1}$) em função do tempo de hidratação durante o período de pega das pastas puras (condições saturadas) nas várias temperaturas, correspondem ao estágio I da figura 5.3. Desprezando a parte relativa aos efeitos de secagem,

estas curvas são análogas às da figura 5.1b, e sugerem uma forma analítica do tipo da equação de Johnson-Mehl⁽⁹⁴⁾ para descrever a evolução de $J(h_0)$ durante o estágio de pega das pastas:

$$(J_{\infty} - J_t) = (J_{\infty} - J_0) \exp(-k^n t^n / n) \quad (116)$$

onde J_t , J_0 e J_{∞} são os valores da intensidade espalhada em h_0 , respectivamente, no tempo t , extrapolada para $t=0$ e correspondente ao aparente limite assintótico superior, como na figura 5.1b. k é uma constante empírica de velocidade de n um parâmetro que é função do mecanismo determinante da transformação de fase⁽⁹⁴⁾.

O gráfico $\ln \ln \left[(J_{\infty} - J_0) / (J_{\infty} - J_t) \right]$ versus $\ln t$ deve ser linear neste intervalo com inclinação n . A figura 5.10 mostra este traçado para várias temperaturas, todas elas conduzindo a um valor para n próximo de 2.

Figura 5.10. Equação de Johnson-Mehl ajustada para sistema puro em várias temperaturas. a: 25°C ($n=2,09$), b: 35°C ($n=2,01$), c: 44°C ($n=2,01$), d: 52°C ($n=2,04$), e: 65°C ($n=2,03$).

Para maior precisão, os valores de k foram então determinados através do gráfico $\ln(J_\infty - J_t)$ versus t^2 . A figura 5.11 mostra alguns desses gráficos típicos para o sistema puro onde a inclinação vale $k^2/2$. A tabela IX dá os valores das constantes empíricas de velocidades $k(h^{-1})$ determinadas nas várias temperaturas estudadas para o sistema puro.

Figura 5.11. Gráficos típicos para a determinação das constantes empíricas de velocidades (k)

TABELA IX - Constantes empíricas de velocidades para o sistema puro

T(°C)	k(h ⁻¹)	T(°C)	k(h ⁻¹)
22	0,103	44	0,287
25	0,117	44*	0,283
34	0,198	52	0,442
34*	0,181	65	0,496
35	0,196	65*	0,565

* réplicas

Na figura 5.12 estão representados os dados experimentais juntamente com o ajuste da equação de Johnson-Mehl com $n=2$ e os respectivos valores de k da tabela IX. O ajuste é bastante razoável.

Figura 5.12. Ajuste da equação de Johnson-Mehl (linha cheia) aos dados experimentais. ●: 25°C; x: 35°C; Δ: 44°C; □: 52°C; ○: 65°C. (sistema puro).

O parâmetro $n=2$ na equação de Johnson-Mehl é esperado quando a transformação ocorre por crescimento controlado por difusão, de regiões em forma de discos com espessura constante⁽⁹⁵⁾. Os resultados obtidos sugerem, portanto, que durante a pega das pastas o volume dos motivos espalhadores de SAXS crescem em forma de placas com espessura constante, controlados por difusão. Isto sugere uma "cristalização" da fase gel.

5.3.2. ENERGIA EMPÍRICA DE ATIVAÇÃO

Excluindo os dois pontos a 65°C da tabela IX, o gráfico $\ln k$ versus $1/T$ é linear conforme pode ser visto na figura 5.13,

satisfazendo a lei de Arrhenius $k \propto \exp(-\Delta E/RT)$, onde ΔE é a energia empírica de ativação do processo e R a constante dos gases. A partir da inclinação desta reta obtém-se $\Delta E=37,2\text{kJ/mol}$.

Figura 5.13. Gráfico tipo Arrhenius para as constantes empíricas de velocidades. (sistema C_3S puro).

O valor obtido por Carlson e Forbrich⁽⁹⁶⁾ para a energia de ativação do processo de hidratação no cimento Portland, por calorimetria, num estágio correspondente a 55% de hidratação, é da ordem de 33 kJ/mol. Este valor diminui posteriormente com o grau de hidratação. Como o estágio referido aqui neste trabalho envolve aproximadamente 30% da transformação, conclui-se que a energia empírica de ativação obtida é razoável.

5.3.3. VARIAÇÃO DE n E k EM FUNÇÃO DE h_o

Os valores de n e k foram determinados em função de ϵ_o , o ângulo escolhido para o estudo do comportamento da curva $J(h_o)$

versus t no estudo cinético a 35°C para o sistema puro. Os resultados estão sumarizados na tabela X

TABELA X - Valores de n e k em função de ϵ a 35°C para sistema puro.

$\epsilon(\text{grau})$	n	$k(\text{h}^{-1})$	$\epsilon(\text{grau})$	n	$k(\text{h}^{-1})$
0,61	2,01	0,192	3,0	2,05	0,144
1,10	2,01	0,196	4,4	2,36	0,138
1,61	2,01	0,184	6,0	2,66	0,121
2,15	2,00	0,169			

A figura 5.14 mostra alguns gráficos típicos obtidos na determinação de n neste estudo. Os valores de k foram obtidos através do gráfico $\ln(J_{\infty} - J_t)$ versus t^n . Os parâmetros da tabela X descrevem muito bem os dados experimentais através da equação de Johnson-Mehl, como mostra a figura 5.15 traçada para alguns casos típicos.

A figura 5.16 mostra que o parâmetro n é estável, com valor em torno de 2, até por volta de $3,5^{\circ}$ ($h=2,5\text{nm}^{-1}$). Isto sugere que a evolução da parte principal da intensidade de SAXS é controlada pelo mecanismo mencionado compatível com $n=2$. Para regiões angulares maiores, n tende a aumentar ligeiramente indicando, possivelmente, a evolução de alguma contribuição de SAXS mesclada com aquela do espalhamento principal, e que não tem contribuição desprezível na região de alto ângulo. Provavelmente possam ser contribuições associadas às flutuações de den

cidade eletrônica do sistema.

A variação de k dentro do intervalo onde n é estável indica que a velocidade de variação de SAXS não é rigorosamente a mesma para todo h . O estudo cinético foi feito então, dentro do intervalo angular onde k é praticamente constante, i.e., para $h_0 = 0,78 \text{ nm}^{-1}$ ($\epsilon_0 = 1,1^\circ$).

Figura 5.14. Gráficos típicos para determinação de n em função do ângulo selecionado para análise da evolução de $J(h_0)$.

Figura 5.15. Ajuste da eq. de Johnson-Mehl (linha cheia) com os parâmetros da tab. X. Pontos experimentais: $\circ$: 2,15°, $\square$: 3,0°, $\triangle$: 4,4°, $\bullet$: 6,0°.

Figura 5.16. Estabilidade dos parâmetros n e k em função do ângulo

5.3.4. EFEITO DAS ADIÇÕES

Nos sistemas com as adições (CaCl_2 e sacarose) o ajuste da equação de Johnson-Mehl não foi tão regular quanto no caso do sistema puro. Isto é, encontraram-se distintos valores de n para as várias temperaturas, embora foi quase sempre possível obter um ajuste razoável da equação (116) e determinar k a partir do gráfico $\ln(J_\infty - J_t)$ versus t^n . A tabela XI mostra os valores de n e k obtidos nas várias temperaturas estudadas para os sistemas com 1% CaCl_2 e 0,01% sacarose.

A figura 5.17 compara as constantes empíricas de velocidades dos sistemas com as adições e aquelas correspondentes ao sistema puro nas várias temperaturas. Os efeitos de aceleração (CaCl_2) e retardação (sacarose) na velocidade de pega das pastas, podem ser claramente vistos aqui pela verificação de que $k_{\text{sacarose}} < k_{\text{puro}} < k_{\text{CaCl}_2}$. Alguma anomalia na lei geral para k pode ser observada pela figura na temperatura de 65°C nos três

sistemas. Este efeito possivelmente se deve à rápida evaporação da água nesta temperatura, conforme mencionado anteriormente, e que possivelmente compromete a pega das pastas se a água evapora antes que este período se complete.

TABELA XI - Parâmetro n e constante empírica de velocidade para os sistemas com adições

T (°C)	C ₃ S + 1%CaCl ₂		C ₃ S + 0,01% sacarose	
	n	k (h ⁻¹)	n	k (h ⁻¹)
25	2,58	0,143	2,65	0,087
34	2,21	0,310	2,42	0,160
44	2,14	0,495	2,12	0,247
52	2,03	0,736	2,13	0,388
65	1,92	0,908	2,60	0,501

A observação de valores distintos de n com relação ao sistema puro (parte superior da figura 5.17), pode ser uma indicação da mudança no mecanismo da transformação de fase que está ocorrendo. Esta mudança não necessariamente deve ser na forma de crescimento da nova fase. Por exemplo, o efeito de uma contínua nucleação, numa taxa constante, dos domínios da nova fase, causa um aumento no expoente n em relação àquele obtido para o caso de crescimento controlado por difusão de um número fixo de núcleos⁽⁹⁴⁾. Possivelmente, portanto, o excesso de 2 encontrado no expoente n possa ter uma contribuição associada com mudanças na nucleação dos produtos de hidratação durante a pega.

Figura 5.17. Efeito das adições sobre o parâmetro n e na constante empírica de velocidade da reação de pega das pastas.

As energias empíricas de ativação obtidas através do gráfico $\ln k$ versus $1/T$ (mínimos quadrados desprezando o ponto a $65^{\circ}C$), conforme mostra a figura 5.18, são 47,7 KJ/mol e 43,5 KJ/mol, respectivamente, para o sistema com 1% $CaCl_2$ e 0,01% sacarose. A linearidade obtida aqui é um pouco mais pobre do que no caso do sistema puro, principalmente no sistema com $CaCl_2$.

Estes valores para a energia empírica de ativação são um pouco maiores do que o correspondente ao sistema puro (37,2 KJ/mol). Isto pode significar que realmente há uma pequena mudança, com relação ao sistema puro, no mecanismo da transformação de fase, embora os distintos valores de n observados nos casos com as

CAPÍTULO VI

PARÂMETROS ESTRUTURAIS POR SAXS - RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. MODELO DO SISTEMA DE PARTÍCULAS - (PERFIL GAUSSIANO)

O modelo de um conjunto de partículas espalhando conforme descrito no capítulo III, seções 3.3 e 3.4, foi aplicado às curvas de espalhamento para o sistema puro hidratado a 35°C, estudado com feixe com perfil gaussiano e corrigido pelo método de Schmidt (Cap. IV seção 4.5.6.1.).

A amostra foi analisada em duas condições: a primeira, designada amostra R14, correspondente ao estado saturado do primeiro patamar de $J(h_0)$ da figura 5.3 ($T=35^\circ\text{C}$, tempo de hidratação = 13,7 h) e a segunda, designada amostra R35, correspondente ao estado com algum grau de secagem associado ao final do estágio II de SAXS (figura 5.3, $T=35^\circ\text{C}$, $t=35\text{h}$). A análise foi feita tomando-se as formas das partículas, alternativamente, como esferas, cilindros e placas. Em nenhum dos casos a lei tipo Guinier, equações (24), (41) e (43), foi rigorosamente observada nos gráficos correspondentes, conforme mostra a figura 6.1 para a amostra R14. Entretanto, foi possível obter uma extrapolação linear, das curvas correspondentes, para $h \rightarrow 0$ e obter em cada caso o "raio de giro" que na realidade está associado às maiores partículas que espalham dentro deste intervalo angular⁽⁷¹⁾. A extrapolação linear para $h \rightarrow 0$ se ajusta melhor nos casos dos modelos de cilindros e placas do que no caso de esferas.

Figura 6.1: Gráfico tipo Guinier para modelo de partículas: esfereoidais (I), cilindros ($I_c = I \cdot h$) e placas ($I_t = I \cdot h^2$)

Os parâmetros R_e (raio da esfera), R_o (raio do cilindro) e T (espessura da placa) foram então avaliados a partir dos respectivos raios de giro R_G , R_C e R_t obtidos das inclinações das retas extrapoladas para $h \rightarrow 0$ no gráfico tipo Guinier. Os resultados estão na tabela XII. Estes parâmetros foram também calculados a partir das equações (23), (45) e (46), utilizando-se do invariante Q , equação (22), e dos valores extrapolados $I(0)$, $I_c(0)$ e $I_t(0)$, respectivamente. Estes resultados estão na tabela XIII juntamente com o comprimento de correlação l_c , definido através da equação (28).

TABELA XII - Parâmetros obtidos a partir do gráfico tipo Guinier

Amostra	(10^{-1} nm)			(u.a.)		
	$R_e = \sqrt{5/3} R_G$	$R_o = \sqrt{2} R_C$	$T = \sqrt{12} R_t$	$I(0)_{h \rightarrow 0}$	$I_c(0)_{h \rightarrow 0}$	$I_t(0)_{h \rightarrow 0}$
R14	137	102	124	$9,0 \cdot 10^5$	$9,8 \cdot 10^3$	$1,1 \cdot 10^2$
R35	133	105	120	$31 \cdot 10^5$	$42 \cdot 10^3$	$4,3 \cdot 10^2$

Os parâmetros integrais da tabela XIII são menores do que os correspondentes na tabela XII determinados a partir da inclinação do gráfico tipo Guinier. Isto porque na forma de cálculo através do invariante os poros menores tem aumentado um pouco o peso de sua contribuição. Comparando os resultados entre R14 e R35 observa-se que os valores de R_e , R_o e T ficam praticamente inalterados no cálculo da tabela XII, enquanto que estes (e l_c também) tendem a aumentar neste processo de secagem, pela forma de cálculo da tabela XIII. Isto pode ser uma indicação de que a remoção de água com a secagem se dá de forma heterogênea, isto é, começam

TABELA XIII: Cálculo dos parâmetros integrais a partir do invariante

Amostra	Q (u.a.)	$V = \frac{2\pi^2 I(0)}{Q}$ (10^{-3} nm^3)	$R_e = \left(\frac{3V}{4\pi}\right)^{1/3}$ (10^{-1} nm)	$A = \frac{2\pi I_c(0)}{Q}$ (10^{-2} nm^2)	$R_o = \sqrt{\frac{A}{\pi}}$ (10^{-1} nm)	$T = \frac{\pi I_t(0)}{Q}$ (10^{-1} nm)	ℓ_c (10^{-1} nm)
R14	6,90	$25,7 \cdot 10^5$	85	$8,9 \cdot 10^3$	53	50	71
R35	19,0	$32,2 \cdot 10^5$	91	$13,9 \cdot 10^3$	66	68	94

do preferencialmente pelos poros maiores, o que afetaria o invariante Q também de uma forma bem particular. Os efeitos de secagem sobre os parâmetros estruturais serão discutidos numa seção adiante.

A superfície por volume de uma partícula $(S/V)_p$ foi avaliada a partir da tabela XIII, de acordo com os modelos analisados. Para esfera $(S/V)_p = 3/R_e$, para cilindro com diâmetro muito menor do que a altura $(S/V)_p = 2/R_o$, e para placa com espessura muito menor do que as outras dimensões $(S/V)_p = 2/T$. Admitindo que a fração de volume de poros que espalham quando 100% da hidratação ocorreu seja $\phi = \phi_{gel} = 0,28$ (a porosidade do gel conforme salientado no Cap. II, seção 2.6), então a superfície específica por volume da amostra pode ser avaliada através de $(S/V_{am})_{100\%} = \phi (S/V)_p$. Estes resultados estão na tabela XIV para as amostras R14(saturada) e R35.

TABELA XIV - Superfície específica das partículas em $(10nm^{-1})$

amostra	Modelo esfera		Modelo cilindro		Modelo placa	
	$(S/V)_p$	$(S/V_{am})_{100\%}$	$(S/V)_p$	$(S/V_{am})_{100\%}$	$(S/V)_p$	$(S/V_{am})_{100\%}$
R14	0,035	0,0099	0,038	0,011	0,040	0,011
R35	0,033	0,0092	0,030	0,0085	0,029	0,0082

Observa-se da tabela XIV que $(S/V_{am})_{100\%}$ não é fortemente dependente da forma adotada para os poros. Considerando a amostra R14, única com condições bem estabelecidas de umidade (saturada), e considerando a densidade do sistema totalmente hidratado $d \sim 2,4 \text{ g/cm}^3$ (62), obtem-se $46 \text{ m}^2/\text{g}$ para a superfície específica a 100% de hidratação. Este valor é comparável ao valor da superfície

específica obtida por adsorção de N_2 ^(30,33) mas na condição de secagem apropriada para a medida por adsorção. Como há uma tendên-cia de diminuição da superfície específica com a secagem, confor-me sugere a tabela XIV, então o valor obtido de $(S/V_{am})_{100\%}$ com o modelo de partículas, pode ser efetivamente ainda menor do que o valor obtido pelo método de adsorção de N_2 . Note-se que o va-lor obtido por adsorção de N_2 é da ordem de 4 a 5 vezes menor do que o obtido por adsorção de vapor de água ^(33,97). Isto sugere que o modelo de partículas espalhando independentemente não é completamente adequado para descrever todo o sistema dos motivos espalhadores de SAXS em virtude de sua alta compactação.

A lei de Porod, expressa pela equação (33), é indepen-te do estado de compactação das partículas conforme discutido no Cap. III, seção 3.3, e deve portanto resultar em valores melhores para (S/V) . A figura 6.2 mostra o gráfico de $I(h) \cdot h^4$ versus h^4 pa-ra a amostra saturada R14. Observa-se que a equação (35) é obede-cida na região de Porod revelando a existência de flutuações de den-sidade eletrônica na matriz, compatível com modelo de flutuações tridimensionais. Os valores de a , definido na equação (38), b_T (parâmetro de flutuação de densidade eletrônica) e Q , definido na equação (13), foram então obtidos conforme descrito anteriormente no Cap. III, seções 3.3 e 3.7. A extrapolação de Q entre $h=0$ e h_1 (o menor valor de h para o qual $I(h)$ foi medido) foi feita ajus-tando-se uma exponencial do tipo $I(h)=I(0)\exp(-\alpha^2 h^2)$ com os dois ou três primeiros pontos, resultando

(117)

$$Q = \frac{I(0)}{2\alpha^2} \left[\frac{\sqrt{\pi}}{2\alpha} \operatorname{erf}(\alpha h_1) - h_1 \exp(-\alpha^2 h_1^2) \right] + \int_{h_1}^{h_*} h^2 I(h) dh + \frac{a}{h_*} - \frac{b_T}{3} (h_*^3 - h_1^3)$$

onde h_* pertence à região dentro da qual a lei de Porod é obser-vada. A superfície por partícula foi calculada segundo a equação

(33). O valor de $(S/V_{am})_{100\%}$ foi avaliado como anteriormente e os resultados estão sumarizados na tabela XV para R14 e R35.

Figura 6.2: Gráfico de Porod para amostra saturada R14 (13,7h h_i dratada a 35°C)

Supondo novamente $d \sim 2,4 \text{ g/cm}^3$, obtem-se $288 \text{ m}^2/\text{g}$ correspondente a 100% de hidratação no estado saturado. Este valor é bem maior do que aquele obtido através dos dados da tabela XIV ($46 \text{ m}^2/\text{g}$). Porém, é ainda menor do que os valores obtidos por Winslow e Diamond⁽⁴²⁾ através de SAXS para os estados saturados em pastas de cimento Portland, cujos resultados serão comparados oportunamente. A inclusão do termo de compactação $(1-\phi)$ para sistemas densos como na equação (67), deixa o valor de (S/V) menor ain

da. Provavelmente a região angular acessível ($\sim 4,5^\circ$) com a colimação montada com o perfil de feixe gaussiano, não é completamente adequada para cobrir integralmente a região de Porod, resultando em valores menores para (S/V) .

TABELA XV - Superfície específica por partícula e por volume da amostra, obtida através da lei de Porod.

Amostra	a(u.a.)	b_T (u.a.)	Q(u.a.)	$(S/V)_p = \pi a/Q$ (10nm^{-1})	$(S/V_{am})_{100\%}$ (10nm^{-1})
R14	0,54	187	6,90	0,25	0,069
R35	0,96	161	19,8	0,15	0,043

6.2. EVOLUÇÃO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS COM A HIDRATAÇÃO -
(PERFIL "LINEAR E INFINITO")

A colimação de Kratky permitiu obter dados de espalhamento pelas amostras até por volta de $7,5^\circ$, dando informações mais completas das curvas de espalhamento e dirimir as dúvidas levantadas na seção precedente.

A evolução das curvas de espalhamento durante a pega da pasta para o sistema puro foi acompanhada em função do tempo de hidratação a 35°C . Na região de Porod ($h \rightarrow \infty$), a equação (90) ($\tilde{J}(h) = \tilde{a}/h^3 + b_T$) foi observada ao longo de todo o período de pega da pasta, conforme mostram os gráficos $\tilde{J}(h)$ versus $1/h^3$ da figura 6.3, e mesmo para estágios mais avançados de hidratação, como se verá adiante. Isto indica que flutuações de densidade eletrônica, compatíveis com o modelo de flutuações tridimensionais, podem ser

interpretadas ao longo de todo período de hidratação estudado.

Figura 6.3: Gráfico tipo Porod para diversos tempos de hidratação do sistema puro a 35°C. *:1,0h; x:2,5h; o:4,5h; ◇:6,6h; ◻:8,8h; +:11,1h; Δ:13,6h; ◻:17,2h; ■:26,0h

O tipo de gráfico da figura 6.3 foi utilizado, em vez do clássico $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^3 , para maior precisão na determinação do parâmetro $\tilde{a}$, aqui dado pela inclinação. O parâmetro de flutuação b_T foi obtido pelo intercepto em $1/h^3=0$.

O invariante $\tilde{Q}$ foi obtido através da equação (83) usando os valores de $\tilde{a}$ e b_T de acordo com o descrito no Cap. III, seções 3.7 e 3.8. A extrapolação de $\tilde{Q}$ entre $h=0$ e h_1 (o menor valor de h para o qual se mediu $\tilde{J}(h)$), foi feita ajustando-se uma aproximação exponencial do tipo $\tilde{J}(h)=\tilde{J}(0)\exp(-\alpha^2 h^2)$, com os dois ou três primeiros pontos medidos, resultando:

$$\tilde{Q} = \frac{\tilde{J}(0)}{2\alpha^2} \left[1 - \exp(-\alpha^2 h_1^2) \right] + \int_{h_1}^{h_*} h \tilde{J}(h) dh + \frac{\tilde{a}}{h_*} - \frac{b_T}{2} (h_*^2 - h_1^2) \quad (118)$$

Na tabela XVI estão os resultados das determinações destes parâmetros juntamente com a razão $\tilde{a}/\tilde{Q}$, relacionada com a superfície específica através da equação (85), válida para sistemas densos de partículas ou de duas fases. Na figura 6.4 estão representados os parâmetros da tabela XVI em função do tempo de hidratação para direta comparação de suas variações.

TABELA XVI - Evolução dos parâmetros estruturais com o tempo de hidratação a 35°C para o sistema puro (condições saturadas).

t(h)	$\tilde{a}(\text{u.a.})$	$b_T(\text{u.a.})$	$\tilde{Q}(\text{u.a.})$	$\tilde{a}/\tilde{Q} \text{ (10 nm}^{-1}\text{)}$
1,0	1,03 ± 0,05	65,9	7,8 ± 0,2	0,131 ± 0,010
2,5	1,12 ± 0,05	68,9	8,9 ± 0,2	0,125 ± 0,009
4,5	1,31 ± 0,05	67,7	12,5 ± 0,1	0,105 ± 0,006
6,6	1,90 ± 0,06	68,9	17,8 ± 0,1	0,107 ± 0,006
8,8	2,96 ± 0,08	68,9	23,4 ± 0,2	0,126 ± 0,005
11,1	3,15 ± 0,09	79,5	26,6 ± 0,2	0,118 ± 0,005
13,6	4,05 ± 0,10	86,0	30,8 ± 0,2	0,131 ± 0,005
17,2	3,98 ± 0,10	97,0	30,3 ± 0,3	0,132 ± 0,005
26,2	4,19 ± 0,10	99,3	33,3 ± 0,3	0,126 ± 0,005

Figura 6.4: Variação dos parâmetros estruturais ao longo da pega a 35°C do sistema puro. ϕ : $\tilde{a}/\tilde{Q}$, $\square$: intensidade integrada ($\tilde{Q}$) (a linha contínua representa a equação de Johnson-Mehl com $n=2$), $+$: parâmetro de flutuação (b_T), o : parâmetro de superfície ($\tilde{a}$).

Durante este estágio de hidratação, há estreita relação entre o grau de hidratação, dado por α na figura 5.8 (sistema puro), $\tilde{Q}$ que é aproximadamente proporcional à quantidade da fase transformada responsável pelo espalhamento de raios-X, e $\tilde{a}$ o qual é proporcional à superfície de interface das fases espalhantes pela equação (81). O parâmetro b_T parece não ter uma correlação muito clara com a evolução da hidratação.

A razão $\tilde{a}/\tilde{Q}$ permanece aproximadamente constante ao longo deste período. Isto sugere que a área de interface é aproximadamente equivalente para toda unidade de volume do gel formado durante este estágio.

6.3. SUPERFÍCIE ESPECÍFICA E TAMANHO DE POROS DO GEL SATURADO

Nas condições afirmadas no último parágrafo da seção anterior, a porosidade e a distribuição de tamanho de poros da fase espalhante deverá ser a mesma para toda unidade de volume do gel formado. Nestas condições, é possível escrever simultaneamente:

$$\phi_i = \alpha_i \phi_{gel} \quad (119)$$

e

$$\tilde{a}_i = \alpha_i \tilde{a}_{gel} \quad (120)$$

onde ϕ é a fração de volume ocupada pelos poros gel que efetivamente espalham raios-X, e $\tilde{a}$ é o parâmetro proporcional à superfície de interface entre os poros e o sólido que compõem o gel. Os índices "i" correspondem aos respectivos valores associados ao grau de hidratação α_i , e os índices "gel" são os respectivos valores associados a 100% de hidratação.

Pela definição de $\tilde{Q}$, equação (84), e pelas equações (119) e (120), conclui-se que:

$$\tilde{Q}_i / \tilde{Q}_{gel} = \alpha_i (1 - \alpha_i \phi_{gel}) / (1 - \phi_{gel}) \quad (121)$$

e que

$$\frac{\tilde{a}_i}{\tilde{Q}_i} = \frac{1 - \phi_{gel}}{1 - \alpha_i \phi_{gel}} \frac{\tilde{a}_{gel}}{\tilde{Q}_{gel}} \quad (122)$$

A equação (122) tem pequena variação com α_i (para o valor característico de ϕ_{gel}) e concorda razoavelmente com os dados da figura 6.4. Os dois primeiros pontos da curva $\tilde{a}/\tilde{Q}$ da figura 6.4, correspondentes ao gel formado nos primeiros instantes de pois do período de indução, são menos concordantes com a equação (122), embora os erros associados a eles sejam maiores.

De acordo com a equação (85) e usando (122), tem-se:

$$(S/V)_{gel} = 4\phi_{gel}(1 - \phi_{gel}) \frac{\tilde{a}_{gel}}{\tilde{Q}_{gel}} = 4\phi_{gel}(1 - \alpha_i \phi_{gel}) \frac{\tilde{a}_i}{\tilde{Q}_i} \quad (123)$$

A equação (123) permite extrapolar o valor de S/V para a fase gel (aqui compreendida como todo o produto de hidratação), a partir dos valores medidos de $\tilde{a}_i/\tilde{Q}_i$ e α_i , desde que ϕ_{gel} seja conhecida. Conforme mencionado no Cap. II, seção 2.6, Powers⁽⁶²⁾ estabelece que $\phi_{gel} \approx 28\%$ do volume dos produtos de hidratação e que este valor não deve ser significativamente diferente para outras pastas similares. Em ϕ_{gel} está excluída a porosidade capi-

lar, que não traz contribuição ao SAXS, e incluído qualquer espaço intercamada que venha supostamente entrar em colapso nos processos de secagem. A equação (123) não tem dependência crítica com α_i e portanto qualquer erro cometido na avaliação deste parâmetro não acarreta maiores erros na determinação da superfície do gel.

A tabela XVII mostra os resultados desta determinação para várias amostras em condições saturadas, depois do período de pega. O tamanho médio das cordas $\bar{l}_p$ e $\bar{l}_s$ associadas, respectivamente, aos poros e ao sólido que compõem o gel, definidas no Cap. III, seção 3.5, foram determinadas através das equações (64). Estes parâmetros estão também indicados na tabela XVII.

O valor médio da superfície específica do gel nas condições saturadas para o sistema puro (4 primeiros dados da tabela XVII) é $1,40 \text{ nm}^{-1}$. Winslow e Diamond⁽⁴²⁾, usando a técnica de espalhamento de raios-X, obtiveram para uma pasta de cimento Portland com $w/c = 0,4$ e 86% hidratada, em condições saturadas, o valor de $708 \text{ m}^2/(\text{g calcinado a } 1050^\circ\text{C})$ ou $566 \text{ m}^2/(\text{g seco-D})$ para a superfície específica. Eles mostraram que este valor é similar àquele de uma pasta preparada com alita (uma forma de C_3S impuro). Extrapolando para 100% de hidratação dá $659 \text{ m}^2/(\text{g seco-D})$. Considerando a densidade $d \sim 2,4 \text{ g/cm}^3$ ⁽⁶²⁾ obtem-se $(S/V)_{100\%} = 1,58 \text{ nm}^{-1}$. Este valor concorda razoavelmente com o do presente trabalho. O valor levemente maior obtido dos dados da ref.(42) pode ser devido ao método usado por aqueles autores para medir o volume de poros. Eles pesaram a água removida na secagem desde o estado saturado até o estado seco-D, o que incluiria a porosidade capilar quando remanescente, isto é, quando w/c e grau de hidratação permitissem a sua existência⁽⁶²⁾. Um valor menor é obtido, $(S/V)_{100\%} = 1,31 \text{ nm}^{-1}$, a partir dos dados de outra pasta com $w/c=0,3$ e 78% hidratada, dos mesmos autores. Segundo Powers⁽⁶²⁾, 79% é a máxima hidratação possível para esta pasta com $w/c=0,3$ e assim praticamente toda porosi

TABELA XVII - Parâmetros estruturais para amostras saturadas.

Amostra - Condições	α_i	$\tilde{\alpha}/\tilde{Q}$ (10 nm^{-1})	$(S/V)_{\text{gel}}$ (10 nm^{-1})	$\bar{l}_p$ (10^{-1} nm)	$\bar{l}_s$ (10^{-1} nm)
(A) C_3S puro, saturado em sistema fechado a 35°C	0,28	0,132	0,136	8,2	21
(B) C_3S puro, saturado em sistema fechado a 25°C	0,32	0,138	0,141	7,9	20
(C) C_3S puro, 2 meses sob pressão vapor sç. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat.	0,45	0,147	0,144	7,8	20
(Z) C_3S puro, 1 ano sob pressão vapor sç. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sat. ($\sim 25^\circ\text{C}$)	0,70	0,153	0,138	8,1	21
(H) C_3S + 1% CaCl_2 saturado em sistema fechado a 35°C	0,34	0,135	0,137	8,2	21

dade capilar seria removida com 78% de hidratação. Portanto o segundo valor seria mais próximo do valor real para o gel. O valor médio ($1,45 \text{ nm}^{-1}$) das duas pastas referidas, está em melhor concordância com os resultados do presente trabalho.

A adição de 1% de CaCl_2 parece não ter efeito significativo sobre a superfície específica do gel a 35°C .

6.4. INFLUÊNCIA DA LIMITAÇÃO DO PERFIL "LINEAR E INFINITO" SOBRE A DETERMINAÇÃO DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DO GEL

A figura 6.5 mostra o traçado do gráfico de Porod, $\tilde{J}(h).h^3$ versus h^3 , para a amostra Z da tabela XVII estudada sob condições de feixe "linear e infinito". A região de Porod usada para a determinação de $(S/V) = 4\phi(1-\phi)\tilde{a}/\tilde{Q}$ começa em torno de $h \sim 3,9 \text{ nm}^{-1}$.

Figura 6.5: Gráfico de Porod para amostra Z (tabela XVII)

Conforme mencionado no Cap. IV, seção 4.5.3.4, a condição "linear e infinito" para o feixe utilizado se cumpre rigorosamente até $h_{LI} \sim 2,7 \text{ nm}^{-1}$, e portanto fora deste intervalo a condição "linear e infinito" seria apenas uma aproximação.

Decidiu-se então verificar a influência dessa aproximação sobre a determinação da superfície específica. Isto pôde ser estabelecido utilizando-se da intensidade puntiforme gerada pelo método de transformação indireta de Fourier, descrito no Cap. IV, seção 4.5.6.2. Correu-se o programa ITP a partir das entradas do perfil vertical verdadeiro do feixe (figura 4.15) e da intensidade de medida com este feixe espalhada pela amostra Z (tabela XVII). Uma forma de partícula lamelar (cuja justificativa se encontra nas seções posteriores) com um diâmetro máximo de $100 \text{ \AA}$ (10 nm), baseado nos resultados da seção 6.1, resultou na curva de estabilização da figura 6.6. Com estes dados de entrada houve, portanto,

Figura 6.6: Curva de estabilização da saída do programa ITP para amostra Z (Tabela XVII), com 15 funções B-splines e $D_{\max} = 100 \text{ \AA}$. Desvio médio (L) e log do módulo da 1ª derivada dos coef. solução das funções B-splines.

boa estabilização dos parâmetros L e N'_C (ver Cap. IV, seção 4.5.6.2), sendo que $L=1,38$ com razoável suporte para a boa aplicabilidade do método ($L \sim 1$).

A figura 6.7 mostra a função $\gamma_1(x)$, para uma partícula lamelar, obtida pelo ajuste dos mínimos quadrados de forma que a sua transformada de Fourier corresponda à curva de espalhamento $J_A(h)$ da figura 6.8, quando vista sob o perfil vertical verdadeiro do feixe, e que melhor se ajusta aos dados experimentais de entrada, $J_{exp}(h)$, representados pelos pontos da figura 6.8

Figura 6.7: Função $\gamma_1(x)$ da partícula lamelar que origina a curva de espalhamento da figura 6.8 (linha cheia) quando vista pelo perfil vertical verdadeiro. (amostra Z tabela XVII)

Figura 6.8: Comparação entre $J_{\text{exp}}(h)$ (pontos) e $J_A(h)$ (linha cheia) do programa ITP. (Amostra Z, tabela XVII)

Na figura 6.9 está a curva de intensidade de espalhamento $I(h)$ (curva cheia), que seria obtida se vista sob um feixe puntiforme, da partícula lamelar com $\gamma_1(x)$ dada de acordo com a figura 6.7. O termo de oscilação em $I(h)$ aparece em virtude do espalhamento ser o correspondente ao de uma única partícula espalhando independentemente. Se se considera que a intensidade observada é o resultado do espalhamento de um conjunto de partículas não exatamente iguais, então o termo de oscilação seria completamente atenuado conforme a curva pontilhada da figura 6.9.

Nestas condições, se poderia determinar (S/V) do sistema de acordo com a lei de Porod usando a equação (67) $[(S/V) = \pi\phi(1-\phi)a/Q]$ válida para feixe puntiforme. O gráfico $I(h).h^4$ versus h^4 foi traçado (figura 6.10) usando os dados da curva pontilhada na região $h > 3,9 \text{ nm}^{-1}$ (a mesma em que foi ajustada a lei de Porod com o perfil "linear e infinito"). A relação linear encontrada nesta região concorda aproximadamente com a equação (35) revelando também (como no caso da aproximação "linear e infinito") a presença de flutuações de densidade eletrônica compatíveis com o modelo de flutuações tridimensionais. Este efeito é responsável pelo valor

Figura 6.9: Intensidade espalhada (curva cheia) associada ao feixe puntiforme da partícula lamelar com $\gamma_1(x)$ da figura 6.7

aparentemente alto de $\gamma_1(x)$ em $x=0$ conforme a figura 6.7 (o valor $\gamma_1(0)=1$ é esperado). Os valores de a e Q foram determinados conforme descrito anteriormente (Cap. III, seções 3.3 e 3.7).

Figura 6.10: Gráfico de Porod, a partir da curva pontilhada da figura 6.9, associado ao feixe puntiforme para amostra Z (tabela XVII)

Especificamente para esta amostra (Z, tabela XVII), os resultados foram:

$$a = \lim_{h \rightarrow \infty} I(h) \cdot h^4 = 3,90 \text{ (u.a.)}$$

$$b_T = 135 \text{ (u.a.)}$$

$$Q = \int h^2 I(h) dh = 20,5 \text{ (u.a.)}$$

Usando a equação equivalente à (123) para feixe puntiforme, vem

$$(S/V)_{gel} = \pi \phi_{gel} (1 - \alpha_i \phi_{gel}) a/Q = 0,135 \text{ \AA}^{-1} = 1,35 \text{ nm}^{-1}$$

Este valor é praticamente o mesmo da tabela XVII para a amostra Z(1,38 nm⁻¹).

O mesmo tratamento foi feito com a amostra ZDD da tabela XVIII (mostrada na seção seguinte), resultando:

$$a = \lim I(h) \cdot h^4 = 2,00 \text{ (u.a.)}$$

$$b_T = 136 \text{ (u.a.)}$$

$$Q = \int h^2 I(h) dh = 28,1 \text{ (u.a.)}$$

que conduz a

$$(S/V)_{gel} = \pi \phi_{gel} (1 - \alpha_i \phi_{gel}) a/Q = 0,0504 \text{ \AA}^{-1} = 0,504 \text{ nm}^{-1}$$

O valor correspondente obtido através da aproximação "linear e infinito" é 0,482 nm⁻¹ (tabela XVIII) estando os dois valores dentro de 4%, perfeitamente dentro dos erros experimentais.

Estes resultados demostram que os valores de (S/V) obtidos através da aproximação "linear e infinito", embora não rigorosamente corretos, constituem-se em confiáveis aproximações. Possivelmente, este efeito se deve ao termo de flutuação que tem sido subtraído da intensidade espalhada nas determinações de (S/V) através da lei de Porod.

6.5 INFLUÊNCIA DA SECAGEM SOBRE OS PARÂMETROS ESTRUTURAIS

Conforme mencionado no Cap. V, seção 5.2.2, o efeito da secagem sobre as pastas saturadas se traduz, primeiramente, por um aumento de intensidade espalhada em virtude de uma variação de contraste ($\Delta\sigma$) dos poros espalhantes, com a secagem. A figura 6.11 compara as curvas de SAXS para uma amostra (C, tabela XVII) em condições saturadas e depois de 15 dias em dessecador com CaCl_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2 \text{ mmHg}$) (C', tabela XVIII). O aumento de intensidade observado é mais pronunciado na região de menores ângulos, sugerindo que, em condições intermediárias de secagem, a remoção de água se dá heterogeneamente começando pelos poros maiores, ou então que os poros já secos coalescem aumentando o seu tamanho médio.

A tabela XVIII mostra as mudanças nos parâmetros estruturais associados com o processo de secagem sob várias condições.

TABELA XVIII - Parâmetros estruturais para amostras secas

Amostra	Condições	α_i	$\tilde{a}_i/\tilde{Q}_i$ (10nm^{-1})	(S/V) _{gel} (10nm^{-1})	$\bar{l}_p$ (10^{-1}nm)	$\bar{l}_s$ (10^{-1}nm)
A'	(1)	0,30	0,0780	0,0800	14	36
C'	(2)	0,45	0,0677	0,0663	17	43
ZDD	(3)	0,70	0,0535	0,0482	23	60
WD	(*)	0,78- 0,86	-	0,0448	25	64
BDD	(3a)	0,45	0,0628	0,0615	18	47

- (1) amostra A da tabela XVII depois da remoção da vedação do sistema do ar a 35°C. (estágio II de SAXS)
- (2) amostra C da tabela XVII depois de 15 dias em dessecador com CaCl_2 ($p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,2 \text{ mmHg}$)
- (3) amostra Z da tabela XVII depois de 4 meses em dessecador com $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, previamente evacuado. Para as medições de SAXS o vácuo foi quebrado com N_2 seco. O $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ foi previamente desidratado de acordo com o método (2) da referência (98).
- (*) Seco D (equilíbrio com $p_{\text{H}_2\text{O}} \sim 0,5 \mu\text{mHg}$). Cálculo com base nos dados de duas pastas (78 e 86% hidratadas) da referência (42)
- (3a) amostra C' nas mesmas condições (3), exceto que exposto por mais tempo ($\sim 1,5\text{h}$) ao ambiente ($\sim 60\% \text{ rh}$) antes das medições de SAXS

As condições de secagem das amostras estudadas neste trabalho não estão muito bem definidas e possivelmente não são exatas condições de equilíbrio. Em virtude deste fato, apenas os aspectos qualitativos do processo de secagem serão abordados com base nestes dados. $(S/V)_{\text{gel}}$ para os estados dessecados decresce com relação ao estado saturado, e em decorrência, o tamanho dos poros e das partículas sólidas que compõem o gel ($\bar{\ell}_p$ e $\bar{\ell}_s$) crescem. Este efeito é mais pronunciado conforme mais rigoroso é o processo de secagem. Isto sugere um agrupamento das partículas e poros que compõem o gel. Pode ainda ocorrer que o decréscimo na razão $\bar{\ell}/\bar{Q}$ (e portanto em S/V) seja apenas aparente, causado pela variação de contraste devido à evaporação heterogênea de água, que poderia estar começando pelo poros maiores. A intensidade espalhada

é proporcional a $(\Delta\rho)^2$, tal que $\tilde{Q}$, definido no espaço inteiro de h , é mais sensível a variações de contraste dos poros maiores, do que $\tilde{a}$, definido em $h^{\pm\infty}$, onde a contribuição desses poros é menor. Se a última consideração for correta, então o modelo de duas fases com duas densidades eletrônicas, não poderia ser aplicado a estágios intermediários de secagem.

Figura 6.11: Efeito da secagem sobre a intensidade de SAXS. o: estado saturado, $\square$: 15 dias em dessecador com CaCl_2 . (região de ângulos menores)

O estado seco-D parece ser a condição de equilíbrio onde toda água evaporável tem sido removida. Nestas condições, o modelo das duas fases com duas densidades eletrônicas estaria justificado: poros vazios ($\rho = 0$) e partículas sólidas do gel ($\rho \neq 0$). A concordância entre os presentes resultados e aqueles obtidos por Winslow e Diamond⁽⁴²⁾ nas condições saturadas, torna possível fazer uso de seus dados obtidos nas condições seco-D, para uma análise quantitativa das características das pastas secas. Dos dados da referência (42) para as duas pastas mencionadas anteriormente (78 e 86% hidratadas), agora nas condições seco-D, obtem-se, por um cálculo análogo ao anterior (seção 6.3), o valor médio $0,448 \text{ nm}^{-1}$ para a superfície específica extrapolada para 100% de hidratação (amostra WD, tabela XVIII). Este valor conduz, através das equações (64), a $\bar{l}_p = 2,5 \text{ nm}$ e $\bar{l}_s = 6,4 \text{ nm}$ (tabela XVIII), os quais são por volta de três vezes maiores do que os correspondentes valores nas condições saturadas, indicando efetivamente um agrupamento, com o processo de secagem, dos poros e das partículas que compõem o gel.

O valor de $(S/V)_{\text{gel}}$ para a amostra WD da tabela XVIII é comparável (~7%) ao valor obtido para a amostra ZDD (mesma tabela) do presente trabalho, mostrando que as condições de secagem nos dois casos são próximas. A figura 6.12 mostra o traçado de Porod $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^3 para a amostra ZDD. Além da região de Porod estudada e assinalada na figura, observa-se que na região de menores h ($h < 3,0 \text{ nm}^{-1}$) uma nova superfície parece definir-se no estado seco. Isto é, outra região de h onde uma nova relação linear no gráfico de Porod parece estabelecer-se com a secagem. Isto parece ser uma característica do estado seco, pois a amostra BDD (tabela XVIII) também mostra este comportamento.

Figura 6.12: Gráfico de Porod para amostra ZDD (tabela XVIII). Possível definição de uma nova superfície com a secagem na região de menores ângulos.

Se se considerasse o espalhamento somente até este valor de h ($\sim 3,0 \text{ nm}^{-1}$), e admitindo que a porosidade associada a esta nova superfície fosse $\phi' = \frac{1}{2} \phi_{\text{gel}}$, como uma indicativa apenas pois não é possível determiná-la, então se obteria os dados da tabela XIX para os parâmetros estruturais associados.

Os valores da superfície na tabela XIX estão avaliados através da aproximação $(S/V)'_{\text{gel}} = 4 \phi' (1 - \alpha_i \phi') \tilde{a}' / \tilde{Q}'$. Estes valores são um pouco maiores, porém comparáveis aos valores obtidos para a superfície específica através da medida por adsorção de $N_2(30,33)$.

TABELA XIX - Parâmetros estruturais para amostras secas associados à possível nova superfície definida com a secagem

Amostra (ver tab. XVIII)	$\tilde{a}'(\text{u.a.})$	$b'_T(\text{u.a.})$	$\tilde{Q}'(\text{u.a.})$	$\tilde{a}'/\tilde{Q}'$ (10nm^{-1})	$(S/V)'_{\text{gel}}$ (10nm^{-1})
ZDD	2,55	198	85,2	0,0299	0,015
BDD	2,47	326	92,3	0,0268	0,014

6.6. MODELO ESTRUTURAL PARA O GEL

6.6.1. FORMA DAS PARTÍCULAS

Os parâmetros $\bar{\ell}_p$ e $\bar{\ell}_s$ das tabelas XVII e XVIII estão definidos no Cap. III, seção 3.5, e foram obtidos através da medição da superfície específica. Convém salientar que uma avaliação errônea em ϕ altera significativamente o valor extrapolado de $(S/V)_{\text{gel}}$ e do parâmetro $\bar{\ell}_s$ associado ao sólido, porém não muda significativamente o valor de $\bar{\ell}_p$ associado aos poros, dentro do intervalo aceitável para a porosidade.

Para uma melhor interpretação dos resultados é necessário considerar o real significado de $\bar{\ell}$ para uma partícula, definido através das equações (30) e (31). Isto equivale considerar a forma assumida da função de correlação $\gamma_o(r)$ na região de Porod, isto é, para $r \rightarrow 0$ ou $h \rightarrow \infty$ (72):

$$\gamma_o(r) = 1 - \frac{1}{\bar{\ell}} r \tag{124}$$

onde $\bar{\ell}$ está relacionado com a superfície por partícula através da equação (31), onde S e V representam a superfície e o volume da partícula, respectivamente. Por sua vez, $\bar{\ell}$ relaciona-se com os parâmetros geométricos que definem a forma da partícula. Esta relação pode ser obtida em cada caso através da equação (31).

Assim, se esfera de raio R, tem-se

$$\bar{\ell} = (4/3)R \quad (125)$$

se cilindro com diâmetro D e altura $H \gg D$, tem-se

$$\bar{\ell} = D \quad (126)$$

e para placas com espessura T e área lateral B com $\sqrt{B} \gg T$, tem-se

$$\bar{\ell} = 2T \quad (127)$$

Qualquer forma proposta para as partículas, conduz sempre ao mesmo valor de $\bar{\ell}$ e portanto ao mesmo valor para a superfície específica, de acordo com a equação:

$$(S/V) = 4 \phi_i (1/\bar{\ell}_i) \quad (128)$$

A equação (128) é a mesma que (31) exceto que S representa a superfície total de interface e $\phi_i V$ representa o volume total das partículas. Portanto, a forma das partículas deve ser inferida a partir de outras observações para combinar com as medições da superfície específica.

Conforme mencionado no Cap. II, seção 2.5, Powers⁽⁶²⁾ considera uma lâmina fina de espessura T para descrever as partícu-

las sólidas coloidais do gel em pastas de cimento no seu estado seco D. Esta forma foi sugerida por observações por microscopia eletrônica. Este autor obtém $T=3,4$ nm a partir da superfície específica medida por adsorção de vapor de água. O mesmo resultado é obtido através de SAXS, conforme mostra o parâmetro $\bar{l}_s$ da amostra WD na tabela XVIII. Segundo a equação (127), $\bar{l}_s = 6,4$ nm conduz a $T_s = 3,2$ nm, em concordância com a avaliação de Powers⁽⁶²⁾, e $T_p = 1,25$ nm. (T_s e T_p correspondem às respectivas espessuras das placas das partículas sólidas e dos poros que compõe o gel).

O estudo cinético associado ao sistema puro no estado saturado, apresentando no Cap. V, seção 5.3, conduziu ao parâmetro $n=2$. Este resultado sugere que a fase gel é produzida pela formação e crescimento lateral de placas com espessura constante, num mecanismo controlado por difusão⁽⁹⁵⁾. Este mecanismo e forma de crescimento parecem de acordo com as idéias de Powers⁽⁶²⁾, discutidas no Cap. II, seção 2.7. Este autor salienta que para explicar a alta densidade observada para o gel ($0,72 \text{ cm}^3$ de sólido/ cm^3 de gel) supostamente composto de lamínulas, é necessário considerar que o processo ocorra por um crescimento gradual nos espaços disponíveis, principalmente nos extremos e nas arestas das lâminas. Uma precipitação ao acaso de cristais laminares pequenos a partir da solução, por exemplo, não poderia produzir estruturas tão densas. As observações por microscopia eletrônica realizadas por Jennings et al⁽⁵⁴⁾ confirmam a formação de espécies de hidratados em forma de folhas muito finas, detectáveis no início da hidratação.

Uma evidência independente do modelo lamelar para os motivos espalhadores de SAXS é obtida pela análise da dependência sobre h da intensidade espalhada por amostras saturadas. Usando a aproximação de feixe "linear e infinito" a equação (53) válida para um sistema de placas infinitamente estreita (espessura T) e

área lateral B infinitamente grande, torna-se:

$$\lim_{B \rightarrow \infty} \tilde{J}(h) \cdot h^3 = \pi^2 B (\Delta\rho)^2 T^2 h^2 = \tilde{K} h^2 \quad (129)$$

onde $\tilde{K}$ é o mesmo da equação (86).

Nestas condições, o gráfico $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^2 deve ser linear através da origem. Esta relação linear foi observada, reprodutivamente, nas amostras saturadas depois da pega das pastas, num intervalo muito grande de h . A figura 6.13 mostra este traço do para a amostra Z (saturada) da tabela XVII, onde a equação (129) é verificada até por volta de $h \sim 4 \text{ nm}^{-1}$. A figura 6.14 mostra o mesmo gráfico para a amostra A (saturada) da tabela XVII, onde a equação (129) é observada praticamente no intervalo inteiro de h medido ($\sim 5,4 \text{ nm}^{-1}$). Portanto o modelo lamelar é qualitativamente consistente com os dados experimentais de SAXS no estado saturado.

Figura 6.13: Gráfico mostrando comportamento típico de sistemas lamelares. Amostra Z saturada da tabela XVII ($h_* = 3,9 \text{ nm}^{-1}$)

Figura 6.14: Mesmo traçado da figura 6.13 para a amostra A saturada da tabela XVII.

6.6.2. ESTRUTURA DO GEL SATURADO ATRAVÉS DA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA

Os valores médios de $\bar{l}_p$ e $\bar{l}_s$ da tabela XVII do gel das amostras puras no estado saturado são 0,80 nm e 2,0 nm , respectivamente. Aplicando o modelo de placas através da equação(127), conforme discutido na seção precedente, obtem-se as espessuras $T_s = 1,0$ nm e $T_p = 0,40$ nm, respectivamente, para as lamínulas sólidas e poros que compõem o gel no estado saturado. Isto corresponderia, aproximadamente, a uma camada do tipo das tobermoritas intercalada por uma a duas monocamadas de água, em média.

Para a determinação de T_p e T_s foi utilizada a superfície específica obtida através da lei de Porod frequentemente ajustada, nos estados saturados, na região $h > 3,8 \text{ nm}^{-1}$. Exemplos des-

te ajuste estão na figura 6.5 para amostra saturada Z da tabela XVII (região de Porod $3,9 \text{ nm}^{-1} < h < 5,6 \text{ nm}^{-1}$), e na figura 6.15 para a amostra saturada A da tabela XVII (região de Porod $3,8 \text{ nm}^{-1} < h < 5,4 \text{ nm}^{-1}$).

Segundo Schmidt et al⁽⁷⁴⁾, para todos os propósitos práticos, na região $h > 3,5/T$, onde T é a espessura da placa (mínima dimensão da partícula), a lei clássica de Porod deveria também

Figura 6.15: Gráfico de Porod para amostra A (tabela XVII). Região de ajuste: $3,8 \text{ nm}^{-1} > h > 5,4 \text{ nm}^{-1}$.

ser observada para a partícula inteira, isto é: $\tilde{J}(h) \propto h^{-3}$ (descontando possíveis contribuições de flutuações de densidade eletrônica). De acordo com os gráficos da figura 6.5 e 6.15, por exemplo, $T \sim 0,7$ nm seria a mínima espessura da lâmina que poderia ser medida com precisão no intervalo angular usado para o ajuste da lei de Porod. Como o valor obtido para as amostras saturadas foi $T_p = 0,40$ nm, então o comportamento linear no gráfico $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^3 na região $h > 3,8 \text{ nm}^{-1}$ deve ser considerado como uma aproximação da equação (90), e o desvio da lei de Porod encontrado neste intervalo possivelmente pode não estar associado com flutuações tridimensionais. Assim, o parâmetro de superfície $\tilde{a}$ obtido através desse método deve ser considerado como uma aproximação apenas. Este efeito é um pouco mitigado, inerentemente ao método, no cálculo da superfície específica através da razão $\tilde{a}/\tilde{Q}$, conforme se verá na seção seguinte. Portanto, os valores obtidos para as espessuras T_p e T_s das placas nos estados saturados, a partir da superfície específica, devem ser considerados como valores aproximados apenas, porém não necessariamente absurdos.

6.6.3. ESTRUTURA LAMELAR DO GEL SATURADO ATRAVÉS DAS CURVAS $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ VERSUS h^2

Conforme discutido na última parte da seção 6.6.1, as curvas $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^2 das amostras no estado saturado, obedecem a relação linear da equação (129), válida para um sistema lamelar constituído de placas com espessura T muito pequena em relação às outras dimensões. Esta espessura poderia ser obtida através da inclinação $\tilde{K}$ da reta como nas figuras 6.5 e 6.15, por exemplo, utilizando-se do invariante $\tilde{Q}$ conforme prevê a equação (87), para fei

xe linear e infinito, ou a equação (55), para feixe puntiforme. Os resultados deste cálculo estão na tabela XX para várias amostras saturadas.

TABELA XX - Espessura das placas do sistema lamelar para amostras saturadas, a partir de $\tilde{K}$ e $\tilde{Q}$

Amostra (ver tab.XVII)	$\tilde{K}$ (u.a.)	$\tilde{Q}$ (u.a.)	$T = 4\tilde{K}/\tilde{Q}$ (10^{-1} nm)
A	64,2	30,3	8,5
B	73,7	31,2	9,4
C	125	63,3	7,9
Z	101	60,3	6,7
	K (u.a.)	Q (u.a.)	$T = \pi K/Q(10^{-1}\text{nm})$
R14 (*)	18,3	6,90	8,3

(*) ver tabela XIII. As equações utilizadas correspondem às do feixe puntiforme.

O valor médio para a espessura T da tabela XX é 0,82 nm, o que é da ordem de duas vezes maior do que o valor de $T_p(0,40\text{nm})$ obtido através da superfície específica nos estados saturados. A limitação deste método está na determinação de $\tilde{Q}$ para o qual a intensidade deve ser medida até valores suficientemente grandes de h, tal que a lei de Porod clássica, $\tilde{J}(h) \propto 1/h^3$, seja observada para a partícula inteira.

O valor de $\tilde{Q}$ utilizado na tabela XX é o mesmo daquele calculado conforme descrito na seção 6.2, usando o modelo de flutua

ções tridimensionais para aproximar a lei de Porod na região mencionada anteriormente. Considerando que o afastamento da lei de Porod é apenas uma aproximação da equação $\tilde{J}(h) = \tilde{a}/h^3 + b_T$ naquele intervalo, então $\tilde{Q}$ pode ser efetivamente maior do que o valor determinado e mostrado na tabela XX.

Por exemplo, considere-se o gráfico da figura 6.14 para a amostra saturada A (tabelas XVII e XX) e suponha-se que para $h > h_* = 5,4 \text{ nm}^{-1}$ (o maior valor de h para o qual $\tilde{J}(h)$ foi medido) a lei de Porod seja observada para a placa inteira, isto é, $\tilde{J}(h) \cdot h^3 = \tilde{J}(h_*) \cdot h_*^3 = \tilde{a}$ (cte da lei de Porod). Neste caso se teria:

$$\tilde{J}(h) \cdot h^3 = \begin{cases} \tilde{K} h^2 & \text{para } h < h_* \\ \tilde{a} = \tilde{K} h_*^2 & \text{para } h > h_* \end{cases} \quad (130)$$

e

$$\tilde{Q} = \int_0^{\infty} h \tilde{J}(h) dh = \tilde{K} h_* + \tilde{a}/h_* = 2\tilde{K}h_* \quad (131)$$

Este cálculo para a amostra A da tabela XX resulta $\tilde{Q} = 70,2 \text{ u.a.}$, conduzindo a $T = 0,37 \text{ nm}$ que é menor do que o respectivo valor da tabela XX ($0,85 \text{ nm}$). Porém, este valor é comparável ao valor da espessura T_p do poro nos estados saturados ($0,40 \text{ nm}$) calculada através da superfície específica conforme descrito na seção 6.6.2.0 valor de $\tilde{Q}$ pode ser ainda maior se a região de Porod para a partícula inteira estiver ainda acima de h_* , conduzindo a valores de T menores ainda.

Este resultado sugere que se, na obtenção da superfície específica através da lei de Porod usando a aproximação $\tilde{J}(h) = \tilde{a}/h^3 + b_T$, no intervalo correspondente, ocorre inerentemente uma

diminuição em $\tilde{a}$, então o valor de $\tilde{Q}$ calculado com base na mesma aproximação resulta também num valor consideravelmente menor do que o valor real. Talvez esta diminuição seja comparável com a diminuição ocorrida em $\tilde{a}$. Isto justifica o afirmado na seção 6.6.2 com relação à razão $\tilde{a}/\tilde{Q}$ e com relação às espessuras T_p e T_s , não necessariamente absurdas, obtidas no estado saturado.

Ainda com base nas últimas considerações, se teria, em adição:

$$T = 4\tilde{K}/\tilde{Q} = 4\tilde{K}/2\tilde{K}h_* = 2/h_*$$

e portanto

$$T.h_* = 2 \tag{132}$$

Mas, por hipótese, h_* é o menor valor de h para o qual a lei de Porod seria válida para a partícula inteira. Isto sugere que para um sistema de placas, visto sob condições de feixe "linear e infinito", a lei de Porod clássica deve ser observada para a partícula inteira na região $h > 2/T$ e não $h > 3,5/T$ conforme salientado na seção 6.6.2. Isto melhoraria a concordância qualitativa e quantitativa dos resultados de SAXS.

6.6.4. ANÁLISE DA FUNÇÃO DE CORRELAÇÃO $\gamma_1(x)$ PARA LAMELAS

6.6.4.1. GEL SATURADO

A figura 6.7 mostra detalhes da função $\gamma_1(x)$ do sistema lamelar obtida para a amostra Z (saturada, tabela XVII), através do programa ITP conforme mencionado na seção 6.4. Esta curva é característica de um sistema lamelar de duas fases⁽⁷⁸⁾. O valor

aparentemente alto de $\gamma_1(x)$ em $x=0$ (espera-se $\gamma_1(0)=1$) está provavelmente associado com a presença de flutuações de densidade eletrônica no sistema. Isto sugere que em qualquer forma de apresentar o modelo, um termo de flutuações parece realmente estar presente.

A posição do primeiro máximo corresponde à distância entre as lamelas do sistema lamelar de duas fases⁽⁷⁸⁾. Este valor está em torno de $11 \text{ \AA}$ (figura 6.7) e não concorda muito bem com o valor de $14 \text{ \AA}$ que seria obtido a partir de $T_p + T_s, (4,0 + 10) \text{ \AA}$, dos estados saturados.

O ponto de mínimo, $\gamma_{\min}$, no gráfico de $\gamma_1(x)$ para o sistema lamelar de duas fases, vale $\gamma_{\min} = \phi'/(1-\phi')$, de acordo com a equação (69), onde ϕ' é a mínima fração de volume de uma das fases. Para a amostra em questão $\gamma_{\min} = -0,39$, o que resulta $\phi' = 0,28$. Este é o mesmo valor de ϕ_{gel} que se tem utilizado nas determinações de $(S/V)_{\text{gel}}$.

Admitindo que o excesso de 1 em $\gamma_1(0)$ esteja associado à presença de flutuações de densidade eletrônica, então a exclusão dessa contribuição permitiria avaliar $(d\gamma_1/dx)_{x=0}$. Isto resulta, aproximadamente, a partir da linha pontilhada da figura 6.7:

$$(d\gamma_1/dx)_0 \approx - \frac{1,3}{3,5} = -0,37 \text{ \AA}^{-1} = -3,7 \text{ nm}^{-1}$$

Segundo Vonk⁽⁷⁸⁾, esta inclinação relaciona-se com a inclinação de $\gamma_0(r)$, a função de correlação da partícula inteira, em $r = 0$ através da equação (71). Reescrevendo (72) na forma

$$(S/V) = -2\phi(1-\phi)(d\gamma_1/dx)_0 \quad (133)$$

e fazendo $\phi = \phi_{\text{gel}} = 0,28$, obtem-se

$$(S/V)_{\text{gel}} = 0,149 \text{ \AA}^{-1} = 1,49 \text{ nm}^{-1}$$

Este valor é um pouco maior (~7%), porém comparável ao encontrado na tabela XVII para a amostra em questão ($0,138 \text{ \AA}^{-1} = 1,38 \text{ nm}^{-1}$)

6.6.4.2. GEL SECO

A figura 6.16 mostra detalhes da função $\gamma_1(x)$ do sistema lamelar obtida para a amostra ZDD (seca segundo a tabela XVIII) através do programa ITP.

Figura 6.16: Detalhe da função $\gamma_1(x)$ para lamelas da amostra ZDD (seca segundo tabela XVIII).

Comparando com a figura 6.7, verifica-se um acentuado aumento na distribuição de distâncias de correlação até por volta de $25 \text{ \AA} = 2,5 \text{ nm}$, sugerindo que muitas partículas coaleceram aumentando o tamanho médio da distribuição. A função $\gamma_1(x)$ da figura 6.16 parece estar composta por duas componentes independentes: uma que mantém a mesma característica da estrutura lamelar do estado saturado (conf. figura 6.7), e outra, que parece corresponder à distribuição de distâncias de partículas mais crescidas ou agrupadas pela secagem. Isto pode significar que a secagem realizada com esta amostra não foi suficiente para remover toda a água presente nas intercamadas, e possivelmente o sistema ainda não possa, rigorosamente, ser tratado como um sistema de duas fases com duas densidades eletrônicas. Convém lembrar que $(S/V)_{\text{gel}}$ obtida para esta amostra ($0,484 \text{ nm}^{-1}$) é próximo ao valor avaliado a partir dos dados de Winslow e Diamond⁽⁴²⁾ para o estado seco-D ($0,448 \text{ nm}^{-1}$) (Tabela XVIII).

Admitindo que as duas componentes de $\gamma_1(x)$ sejam simplesmente aditivas, então a contribuição da parte coalescida com a secagem poderia ser avaliada a partir da diferença $\gamma_1(C) = \gamma_1(\text{seco}) - \gamma_1(\text{sat.})$. Este resultado é mostrado na figura 6.17 em função de x . Pela figura é possível extrapolar uma inclinação $(d\gamma_1(C)/dx)_{x=0}$ que estaria relacionada com a superfície das partículas coalescidas. Isto resulta:

$$(d\gamma_1(C)/dx)_0 = -0,043 \text{ \AA}^{-1} = -0,43 \text{ nm}^{-1}$$

Como na seção anterior,

$$(S/V)_C = -2 \phi(1-\phi)(d\gamma_1(C)/dx)_0$$

Admitindo que a porosidade associada a esta superfície de poros coalescidos seja $\phi = (1/2) \phi_{gel}$, como uma indicativa apenas conforme considerado na seção 6.5, então

$$(S/V)_C = 2(0,14)(1 - 0,14)(0,043) = 0,010 \text{ \AA}^{-1} = 0,10\text{nm}^{-1}$$

Este valor é menor, porém comparável com o valor obtido ($0,015 \text{ \AA}^{-1}$) pelas considerações semelhantes feitas na seção 6.5 para esta amostra. Conforme frisado anteriormente $0,010 \text{ \AA}^{-1}$ é da ordem do valor obtido para a superfície específica medida por adsorção de nitrogênio^(30,33).

Figura 6.17: Diferença entre as função $\gamma_1(x)$ no estado seco (amostra ZDD, tabela XVIII) e no estado saturado (amostra Z, tabela XVII).

6.7. EFEITO DA RE-SATURAÇÃO

Considerando a tabela XVIII, observa-se que a amostra BDD, tratada sob as mesmas condições de secagem da amostra ZDD

e deixada por um tempo maior sob condições de humidade relativa ambiente, apresentou um valor para $(S/V)_{gel}$ maior do que o correspondente à amostra ZDD. Isto sugere que a entrada de água nas intercamadas é possível e ocorre com relativa facilidade.

A amostra ZDD foi então deixada por 3 horas sob a pressão de vapor de uma solução saturada de $Ca(OH)_2$ e em seguida realizadas as medições de SAXS (denominada amostra ZS1). As medições repetiram-se depois de 1 semana de re-saturação (denominada amostra ZS2). Os resultados estão sumarizados na tabela XXI.

TABELA XXI - Superfície específica do gel re-saturado, comparado com o estado saturado inicial e depois de seco.

Amostra-Condição	$\tilde{a}(u.a.)$	$\tilde{Q}(u.a.)$	$(S/V)_{gel} (10 \text{ nm}^{-1})$
(Z) sat. inicial	9,23	60,3	0,138
(ZDD) tab. XVIII	5,23	97,7	0,0482
(ZS1) 3h re-sat.	5,61	51,8	0,0970
(ZS2) 7 dias re-sat.	6,70	51,2	0,118

Grande parte da superfície específica é recuperada com a re-saturação. Depois de uma semana de re-saturação, a diferença encontrada com relação ao estado saturado inicial é da ordem de $0,020 \text{ \AA}^{-1}$. Esta diferença é um pouco menor do que o valor que se obteria a partir de $\tilde{a}'/\tilde{Q}'$ correspondente da tabela XIX, se se usasse $\phi' = 0,28$. Isto é $0,027 \text{ \AA}^{-1}$. Porém, ela é mais próxima ao valor que se obteria a partir de $(d\gamma_{1(C)}/dx)_0$ da seção 6.6.4., se se usasse $\phi' = 0,28$. Isto é, $(S/V) = 2\phi'(1-\phi')(d\gamma_{1(C)}/dx)_0 =$

$0,017 \text{ \AA}^{-1}$. Este resultado sugere que parte da porosidade coalescida com o processo de secagem parece não reversível com a re-saturação, pelo menos até este estágio estudado. Winslow e Diamond⁽⁴²⁾ encontraram uma recuperação total da superfície específica com a re-saturação, feita com a água re-entrando na amostra sob vácuo, nos casos onde a amostra não fora aquecida. Evidentemente os dois

Figura 6.18: Comparação qualitativa das curvas de SAXS. x: saturado inicial (amostra Z, tabela XVII); Δ: estado seco da tabela XVIII (Am. ZDD); o: re-saturado por 7 dias (amostra ZS2, tabela XXI).

processos de re-saturação são diferentes e possivelmente os dados não possam ser comparados.

Qualitativamente, as características das curvas de espalhamento são recuperadas com a re-saturação conforme mostra a figura 6.18. A figura 6.19 mostra a curva de $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^2 para a amostra ZS2 (tabela XXI). A mesma característica associada ao estado saturado inicial é recuperada. Isto é, a relação $\tilde{J}(h) \cdot h^3$ versus h^2 é linear através da origem. Esta linearidade fora perdida com a secagem, principalmente na região de menores ângulos. Isto significa que a estrutura lamelar associada parece completamen

Figura 6.19: Recuperação da estrutura típica lamelar associada à amostra ZS2 (tabela XXI) re-saturada por 1 semana.

te recuperada. Se remanesce uma estrutura de poros coalescidos nestes estados re-saturados, e mesmo nos estados saturados iniciais, ela tem uma contribuição menor ao SAXS na região angular observada, desde que ela tenha o mesmo contraste eletrônico.

6.8. MODELO ALTERNATIVO PARA INTERPRETAÇÃO DA POROSIDADE NO C_3S HIDRATADO: ESTRUTURA FRACTAL

6.8.1. ESPALHAMENTO POR ESTRUTURAS COM CARACTERÍSTICAS DE FRACTAL

Algumas estruturas porosas podem apresentar, numa região bastante grande de h , uma dependência de proporcionalidade entre a intensidade espalhada (luz, raios-X ou neutrons) e uma potência não inteira negativa de h ($I(h) \propto h^{-\alpha}$). Este efeito tem sido interpretado como um afastamento da lei clássica de Porod ($I(h) \propto h^{-4}$)⁽⁷⁵⁾, quando analisado dentro da região angular correspondente, isto é, a altos ângulos. Ele tem sido subtraído da intensidade espalhada, depois de uma adequada aproximação⁽⁷⁵⁾ ajustada na região assintótica (altos ângulos) das curvas de SAXS, e a superfície determinada segundo análises padrão.

Bale e Schmidt⁽⁹⁹⁾ mostram que pode haver uma razão mais fundamental para estes expoentes não interiores negativos, se a estrutura porosa pode ser descrita segundo o modelo "fractal"⁽¹⁰⁰⁾. A natureza fractal da estrutura porosa pode decorrer da rugosidade da superfície de interface que apresenta similaridade própria, isto é, invariante sob qualquer escala de transformação, ou então, decorrente de uma ampla distribuição de tamanho de poros (distribuição de tamanhos numa lei potencial⁽¹⁰¹⁾), que igualmente satisfaça a condição de similaridade própria⁽⁹⁹⁾. Tal sistema é denomi

nado um fractal de superfície e espalhará segundo a lei⁽⁹⁹⁾

$$I(h) \propto h^{-(6-D_s)} \quad (134)$$

onde D_s é a dimensionalidade da superfície fractal, que assume valores entre $2 \leq D_s \leq 3$ ⁽¹⁰⁰⁾. A superfície de interface (S) deste sistema depende, de certa forma, da resolução com que ela é observada e será dada por⁽¹⁰⁰⁾

$$S \propto R^{D_s} \quad (135)$$

onde R é o raio de uma esfera usada para percorrer e registrar a superfície. Em outras palavras, o valor de S depende do limite superior da região de h em que o espalhamento é medido.

Para sistemas euclidianos $D_s=2$ e a equação (134) torna-se a lei clássica de Porod. Nestas condições a superfície tem contorno perfeitamente liso ou então a distribuição de tamanhos de poros não segue uma lei potencial⁽¹⁰⁰⁾. Para altos valores de h associados a dimensão a geradora do contorno fractal, a equação (134) deixa também de ser seguida para novamente a lei de Porod começar a ser observada.

Para interpretar as curvas de espalhamento é necessário distinguir entre espalhamento por estruturas fractais de superfície e de massa (ou de volume)^(100,102). Muitos sistemas que crescem randomicamente como, por exemplo, agregação de partículas em solução, podem formar objetos com estruturas estatisticamente bem definidas, e podem ser descritos como fractais de massa, isto é, objetos cuja massa (M) cresce com o raio (R) elevado a uma potência (D_v) menor do que a dimensão do espaço⁽¹⁰⁰⁾. Ou seja:

$$M \propto R^{D_v} \quad (136)$$

Para cilindros, discos e esferas, D_v é 1,2 e 3, respectivamente, consistentes com a noção comum de dimensionalidade. Para objetos randômicos, D_v , deve ser um número não inteiro e por isso conhecido como dimensão fractal de massa. Sistemas que se comportam como fractais de massa (ou de volume) espalham segundo a lei⁽¹⁰⁰⁾

$$I(h) \propto h^{-D_v} \quad (137)$$

com $1 \leq D_v \leq 3$, no intervalo $L \gg h^{-1} \gg a$, onde L é a distância de correlação (ou medida do tamanho) do objeto e a uma medida do tamanho característico da unidade geradora do fractal de massa (raio da molécula ou partícula que compõe o agregado, por exemplo).

A característica fractal das estruturas tem sido estabelecida experimentalmente nos vários sistemas a partir da análise das curvas $\ln I(h)$ vs $\ln h$ ^(99,100,102,103). Se o sistema é um fractal dentro de determinado intervalo de dimensões (ou reciprocamente em h), então tal gráfico é linear neste intervalo com inclinação $-\alpha$. Estruturas que são fractais de volume dão inclinação entre -1 e -3 e fractais de superfície, entre -3 e -4^(100, 102). Schaefer e Keefer⁽¹⁰⁰⁾ têm mostrado que certas estruturas podem apresentar objetos com características de superfície e de volume fractal, em distintos intervalos de distâncias de correlação. Nestes sistemas um "cross-over" é esperado nas curvas $\ln I(h)$ vs $\ln h$ no ponto em torno de $h \sim \frac{1}{\ell}$, onde ℓ é o maior tamanho abaixo do qual a estrutura começa a ser descrita como um fractal de superfície.

6.8.2. ANÁLISE FRACTAL DO SISTEMA C_3S HIDRATADO

As curvas de intensidade espalhada, apresentadas nesta

seção, são as correspondentes ao feixe "linear e infinito". Portanto toda inclinação α das curvas $\ln \tilde{J}(h)$ vs. $\ln h$ registradas aqui, devem ser convertidas analiticamente para a inclinação correspondente ao feixe puntiforme, simplesmente somando-se -1 ao valor de α , para determinação da dimensionalidade fractal.

A figura 6.20 mostra a evolução das curvas $\ln \tilde{J}(h)$ versus $\ln h$ com o tempo de hidratação a 35°C de uma pasta de C_3S puro. Todas as curvas referem-se ao estado saturado da pasta. Uma relação linear vai se definindo na região $0,7\text{nm}^{-1} < h < 5,4\text{nm}^{-1}$ à medida que a pega da pasta vai ocorrendo e finalmente se estabelece depois deste período. Sua inclinação dá $\alpha \approx -1$ o que levaria a $D_s = 4$. Uma estrutura de superfície fractal tem dimensionalidade máxima $D_s = 3$. Isto significa que o estado saturado das pastas não se comporta como um fractal de superfície dentro deste intervalo.

Este valor de inclinação ($\alpha = -1$) parece realmente estar associado à presença de uma fase com estrutura lamelar com espaçamentos muito estreitos entre as lamelas, num arranjo desordenado. Os resultados para o sistema no estado saturado são, portanto, consistentes com o modelo do gel C-S-H composto essencialmente por estruturas lamelares desordenados e, possivelmente, por alguns poros (esferoidais) maiores com superfície específica relativamente baixa, que devem ter pequena contribuição para o espalhamento nesta região de grandes h .

A figura 6.21 mostra a evolução das curvas $\ln \tilde{J}(h)$ versus $\ln h$ à medida que se aumenta a rigorosidade do processo de secagem, comparadas com o estado saturado. As regiões analisadas correspondem às aquelas de pequenos h onde as maiores modificações em $\tilde{J}(h)$ foram observadas com a secagem.

O sistema com secagem parcial (35 min sob vácuo $\sim 10^{-3}$ Torr) produz curvas de SAXS com comportamento $\tilde{J}(h) \propto h^{-\alpha}$ num domínio relativamente grande $0,12\text{ nm}^{-1} < h < 0,90\text{ nm}^{-1}$ com $\alpha \approx -2,1$. Assu-

Figura 6.20: Análise de fractal para o sistema C_3S puro saturado ao longo do período de pega da pasta a 35°C .

Figura 6.21: Análise de fractal para amostras dessecadas. Δ : saturada inicial (amostra C, tabela XVII); o : 35 min sob vácuo a $\sim 10^{-3}$ Torr.; $+$: 4 meses em dessecador com $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ (amostra BDD - tabela XVIII).

minho um modelo estrutural de superfície fractal para este estágio de secagem, obtém-se uma dimensionalidade de superfície fractal $D_s = 2,9$ numa escala compreendida entre 3,9 nm e 29 nm, usando $R \sim 3,5/h$ segundo Bale and Schmidt⁽⁹⁹⁾, ou 7,0 nm e 52 nm, usando a distância análoga à reflexão de Bragg segundo Rojanski et al⁽¹⁰⁴⁾. Craievich⁽¹⁰³⁾ tem encontrado um valor mais preciso ($D_s = 2,73$), utilizando radiação sincrotron, num estágio de secagem comparável para este sistema. O caráter fractal de superfície do sistema parcialmente seco pode se dever à formação de poros entre as lâminas, colapsadas pela eliminação de água, com uma distribuição de tamanho que satisfaz a condição de "self-similarity". Esta estrutura de poros, que se comporta como fractal de superfície dentro do intervalo mencionado, poderia, igualmente bem, já estar presente no estado húmido da pasta e ter um efeito simplesmente aditivo no espalhamento (sem correlação) com a estrutura fina lamelar do estado saturado. Neste caso, nas primeiras etapas de secagem, estes poros maiores (possivelmente comunicantes) seriam preferencialmente esvaziados, e a variação de contraste decorrente, os colocaria em relevância para efeito de espalhamento em relação àqueles lamelares ainda cheios de água (com contraste menor). Não há uma exata condição de equilíbrio para esta primeira etapa de secagem associada ao final deste estágio, que se denominou II no Cap. V, seção 5.2.2., tampouco é esta estrutura estável com relação a secagens posteriores mais rigorosas. Por isso, não se descarta a possibilidade de que a estrutura fractal de superfície, que se pode associar a esta etapa, seja decorrente de ambos: esvaziamento de poros maiores já presentes no estado saturado anterior e formação de novos poros entre as lâminas colapsadas pela eliminação de água.

A amostra com grau de secagem superior (BDD, tabela XVIII) apresenta um comportamento mais complexo. Aparentemente têm-se

duas regiões com comportamento linear em escala log-log (figura 6.21) com um "cross-over" para $h \sim 0,4 \text{ nm}^{-1}$. Para valores menores de h , tem-se uma inclinação $\alpha \sim -1,4$ que corresponderia a um volume fractal. Esta transformação de um objeto de superfície fractal para um objeto de superfície e volume fractal poderia estar associada à eventual eliminação de parte da água combinada, fazendo perder as partículas as suas características homogêneas, de formando a estrutura lamelar. Estas conclusões são apenas especulativas e precisariam de verificações baseadas em técnicas experimentais independentes.

CONCLUSÕES

O conjunto dos resultados dos estudos apresentados para diversas temperaturas dos vários tipos de pastas à base de C_3S , complementado com as observações existentes na literatura em sistemas similares, permitem estabelecer as seguintes conclusões:

O aumento da intensidade de SAXS nos sistemas C_3S - água estudados é proporcional à quantidade da fase gel C-S-H formada na hidratação das pastas, enquanto estas forem mantidas em condições saturadas. A medida da evolução de SAXS é um meio eficiente no estudo cinético quantitativo para acompanhar o estágio de pega e endurecimento das pastas.

Em particular, os valores obtidos das constantes empíricas de velocidades permitem quantificar, nas composições estudadas, o efeito acelerador do $CaCl_2$ e retardador da sacarose na velocidade de pega das pastas à base de C_3S .

O aumento da temperatura acelera a velocidade de pega e endurecimento das pastas mas não influi na quantidade transformada durante este estágio, dentro do intervalo de temperaturas estudado. A energia de ativação empírica do processo de hidratação durante a pega da pasta no sistema C_3S puro é da ordem de 37 KJ/mol.

O expoente $n=2$ obtido no estudo cinético, associado às transformações do C_3S durante a hidratação, e as características das curvas de SAXS nas condições saturadas ($\tilde{J}(h) \propto 1/h$), permitem concluir que o gel C-S-H saturado exibe uma estrutura essencialmente lamelar. As avaliações mostram que, em média, esta estrutura lamelar é composta por camadas do tipo das tobermoritas intercaladas por espaços intercamadas cheios de água com espessura menor que 0,40 nm.

A estrutura de poros associada ao gel C-S-H saturado não apresenta as características típicas de um fractal de superfície

cie, dentro do intervalo de h estudado.

Pela secagem, ocorre uma mudança estrutural na porosidade associada ao gel C-S-H, caracterizada por SAXS através de uma variação de contraste de densidade eletrônica entre poros e matriz. É duvidosa a possibilidade de aplicação do modelo de duas fases com duas densidades eletrônicas aos estágios intermediários de secagem. A primeira variação de contraste associada à secagem põe em relevância o espalhamento de uma estrutura de poros, possivelmente diferente daquela lamelar principal associada ao estado saturado. Esta estrutura tem superfície específica relativamente pequena e é comparável àquela observada através de adsorção por nitrogênio. A esta estrutura é possível atribuir um caráter fractal de superfície.

A diminuição da superfície específica, com conseqüente aumento da espessura das lâminas sólidas (T_s) e dos poros lamelares (T_p), na passagem do estado saturado ao estado fortemente dessecado D, e a posterior recuperação, com a re-saturação, das características das curvas de SAXS ($\tilde{J}(h) \propto 1/h$), parcialmente perdidas com a secagem, indicam que o processo de secagem é acompanhado por um agrupamento de muitas das partículas laminares sólidas que ficam intercaladas pelo agrupamento equivalente dos espaços intercamadas do estado saturado anterior. O aumento da espessura das lâminas sólidas e dos espaços lamelares vazios conduziria a uma estrutura mais coalescida sem mudança apreciável no volume total do gel.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Este trabalho tem colocado em evidência a presença de duas espécies de porosidades associadas à estrutura do C-S-H saturado, originado na hidratação do C_3S : uma composta de poros maiores com pequena superfície específica, e outra essencialmente lamelar com grande superfície específica.

No estado saturado, os espalhamentos associados às duas estruturas porosas parecem, respectivamente, se situar em regiões distintas de h , embora com um pequeno "overlap", sugerindo que elas poderiam ser estudadas separadamente. O volume de poros associado a cada uma delas, deveria ser obtido no próprio estado saturado através de técnicas experimentais independentes não destrutivas, como por exemplo espalhamento de neutrons (SANS) e ressonância de protons. Especialmente para o estudo da porosidade mais grosseira, substituir a fonte de radiação por uma mais intensa (Sincrotron) que permita uma colimação por focalização, possível de se medir o espalhamento até ângulos menores. Para a estrutura lamelar fina, regiões maiores de h poderiam ser atingidas (com suficiente intensidade de espalhamento) utilizando-se de radiação sincrotron com comprimento de onda menor. Finalmente, a combinação deste estudo poderia levar a parâmetros estruturais mais precisos e a um modelo geral menos qualitativo do que foi apresentado.

O caráter fractal complexo associado à estrutura mista, decorrente da secagem deste sistema, poderia ser aclarado pela combinação de técnicas experimentais alternativas como por exemplo: adsorção, transferência de energia eletrônica (ET) e espalhamento de raios-X (SAXS), a exemplo do que fazem Rojanski et al⁽¹⁰⁴⁾ em sílica gel porosa. Para isso, as condições de humidade relativa deveriam ser rigorosamente estabelecidas e controladas, em virtude das variações estruturais que acompanham o processo de secagem.

REFERÊNCIAS

1. KITTL, P.A., Revista Brasileira de Tecnologia, 8, 57-62 (1977)
2. NEGRO, A., STAFFERI, L., REGOURD, M., HORNAIN, H., et
MORTUREUX, B., Rev. Mat. Constr., 686 [1-2], 17-25 (1974)
3. BENTUR, A. & BERGER, R.L., J.Am.Cer.Soc., 62 [3-4], 117-20
(1979)
4. BERGER, R.L., BENTUR, A., MILESTONE, N.B., and KUNG, J.H., J.
Am. Cer. Soc., 62 [7-8], 358-62 (1979)
5. BENTUR, A., BERGER, R.L., KUNG, J.H., MILESTONE, N.B., and
YOUNG, J.F., J. Am. Cer. Soc., 62 [7-8], 362-66 (1979)
6. BOYER, J.P. & BERGER, R.L., J. Am. Cer. Soc., 63 [11-12], 675-
680 (1980)
7. SLEGERS, P.A., GENET, M., LEONARD, A.J., FRIPIAT, J.J., J.
Appl. Cryst., 10, 270-76 (1977)
8. ODLER, I. & DOERR, H., Cem. Concr. Res., 9 [2], 239-48 (1979)
9. BAYLISS, P., Cem. Concr. Res., 5 [3], 221-3 (1975)
10. BAYLISS, P., TAYLOR, H.F.W., Cem. Concr. Res., 6 [3], 433 (1976)
11. BAYLISS, P., KINGSLEY, J.H., Cem. Concr. Res., 6 [3], 435 (1976)
12. TADROS, M.E., JAN SKALNY, and KALYONOU, R.S., J. Am. Cer. Soc.,
59 [7-8], 344-47 (1976)
13. BARRET, P., MENETRIER, D. and BERTRANDIE, D., Cem. Concr. Res.,
13, 728-38 (1983)
14. REBOUL, J.P., Rev. Phys. Appl., 13 [8], 383-86 (1978)
15. REGOURD, M., THOMASSIN, J.H., BAILLIF, P., and TOURAY, J.C.,
X-ray photoelectron spectrometry investigation of the early
stages of C₃S hydration. The role of NaF admixture. In: 7th

INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, Paris,
1980

16. THOMASSIN, J.-H., REGOURD, M., BAILLIF, P., et TOURAY, J. -C.,
C. R. Acad. Sc. Paris, 288 [3], 93-95 (1979)
17. THOMASSIN, J.-H., REGOURD, M., BAILLIF, P., et TOURAY, J.-C.,
C. R. Acad. Sc. Paris, 290 [1], 1-3 (1980)
18. ODLER, I. & ABDUL-MAULA, S., J. Am. Cer. Soc., 66 [1], 1-4
(1983)
19. STEPISNIK, J., LUKAG, M., and KOCUVAN, I., Cer. Bull., 60 [4],
481-3 (1981)
20. ODLER, I. & DOERR, H., Cem. Concr. Res., 9 [3], 277-84 (1979)
21. THOMAS, N.L., DOUBLE, D.D., Cem Concr. Res., 11 [5-6], 675-87
(1981)
22. BRUNAUER, S. & COPELAND, L.E., Scientific American, abril
1964, 81-82 (1964)
23. POWERS, T.C., J. Am. Cer. Soc., 41 [1], 1-6 (1958)
24. DAIMON, M., ABO-EL-ENEIN, S.A., HOSAKA, G., GOTO, S., and
KONDO, R., J. Am. Cer. Soc., 60 [3-4], 110-14 (1977)
25. BRUNAUER, S., ODLER, I., and YUDENFREUND, M., Highw. Res. Rec.,
328, 89-101, 105-7 (1970)
26. HAGYMASSY, I. Jr., ODLER, I., YUDENFREUND, M., SKALNY, J.,
BRUNAUER, S., J. Colloid Interface Sci., 38 [1], 20-34 (1972)
27. FELDMAN, R.F. & SEREDA, P.J., Mater. Constr., 1 [6], 509-20
(1968)
28. FELDMAN, R.F., & RAMACHANDRAN, V.S., Cem. Concr. Res., 1 [6],
607-20 (1971)
29. FELDMAN, R.F., Cem. Concr. Res., 2 [4], 493-8 (1972)

30. SEREDA, P.J., FELDMAN, R.F., and RAMACHANDRAN, V.S., Porosity and pore-size distribution in ordinary portland cement paste. In : 7th INTERNATIONAL CONGRESS ON THE CHEMISTRY OF CEMENT, V.I, Paris, 1980, p. VI-1/10-21
31. BRUNAUER, S., Cem. Concr. Res., 2 [4], 489-92 (1972)
32. BRUNAUER, S., Cem. Concr. Res., 2 [6], 749-53 (1972)
33. BENTUR, A., J. Am. Cer. Soc, 63 [7-8], 381-6 (1980)
34. PARROTT, L.S., HANSEN, W., BERGER, R.L., Cem. Concr. Res., 10 [5], 647-55 (1980)
35. PARROTT, L.S., Cem. Concr. Res., 11 [5-6], 651-8 (1981)
36. ALFORD, N. McN. & RAHMAN, A.A., J. Mater. Sci., 16 [11] 3105-14 (1981)
37. RAHMAN, A.A., Br. Ceram. Proc., 35 (Chem. Chem.- Relat. Prop. Cem.), 249-66 (1984)
38. PEARSON, D., ALLEN, A., WINDSOR, C.G., et. al, J. Mat. Sci., 18 [2] 430-8 (1983)
39. ODLER, I., HAGYMASSY, J. Jr., BODOR, E.E., YUDENFREUND, M., BRUNAUER, S., Cem. Concr. Res., 2 [5], 577-89 (1972)
40. ODLER, I., HAGYMASSY, J. Jr., YUDENFREUND, M., HANNA, K.M., BRUNAUER, S., J. Colloid Interface Sci., 38 [1], 265-76 (1972)
41. DIAMOND, S. & DOLCH, W.L., J. Colloid Interface Sci., 38 [1], 234-44 (1972)
42. WINSLOW, D.N. & DIAMOND, S. J. Am. Cer. Soc., 57 [5], 193-7 (1974)
43. BARBIC, L., KOCUVAN, I., BLINC, R., LAHAJNAR, G., MERLJAK, P., and ZUPANCIC, I., J. Am. Cer. Soc., 65 [1], 25-31 (1982)
44. VOLLET, D., CRAIEVICH, A., and REGOURD, M., J. Am. Cer. Soc.,

- 67 [5], 315-18 (1984).
45. REGOURD, M., Influence de quelques adjuvants sur l'hydratation du ciment portland. Paris, Report CERILH, 1983..
46. LE BOT, J., RAOULT, F., BARON, A., et al., Cim., Betons, Plastres, Chaux, 1979 [nº 719], 207-8 (1979)
47. SINGH, N.B. & OJHA, D.N., J. Mater. Sci., 16 [10], 2675-81 (1981)
48. TAMAS, F., KOVACS, K., SARKAR, A.K., et. al., Silic. Ind., 44 [9], 205-11 (1979)
49. CHATTERGI, S., Cem. Concr. Res., 8 [4] 481- 7 (1978)
50. CHIOCCHIO, G. & COLLEPARDI, M., Cem. Concr. Res., 4 [6] 861-8 (1974)
51. TEOREANU, M.G., Rev. Roum. Chim., 18 [4], 623-34 (1973)
52. BIRCHALL, J.D. & THOMAS, N.L., Br. Ceram. Proc., 35 (Chem. Chem.-Relat. Prop. Ceram.), 305-15 (1984)
53. THOMAS, N.L. & BIRCHALL, J.D., Cem. Concr. Res., 13 [6], 830-42 (1983)
54. JENNINGS, H.M., DALGLEISH, B.J., and PRATT, P.L., J. Am. Cer. Soc., 64 [10], 567-72 (1981)
55. FUJII, K. & KONDO, W., Yogyo Kyokai Shi, 83 [5], 214-26 (1975)
56. KANTRO, D.L., BRUNAUER, S., and WEISE, C.H., J. Phys. Chem., 66 [10], 1804-9 (1962)
57. TAYLOR, H.F.W., "Silicatos calcicos hidratados". In : La química de los cementos, editado por H.F.W. Taylor, Bilbao, Urmo, 1967. V.1, cap. 5, p. 207
58. BRUNAUER, S. & KANTRO, D.L., "Hidratation del silicato tricalcico y del β -silicato dicalcico desde 5 a 50°C". In: La química de los cementos, editado por H.F.W. Taylor, Bilbao,

- Urmo, 1967. V.1, cap. 7, p. 315
59. KANTRO, D.L., BRUNAEUR, S. and WEISE, C.H., Advances in Chemistry Series, 33, 199 (1962)
60. TAYLOR, H.F.W., "Introduccion". In: La quimica de los cementos, editado por H.F.W. Taylor, Bilbao, Urmo, 1967. V. 1, p.13-37
61. WILLIAMSON, R.B., Progr. Mat. Science, 15, 189-285 (1972)
62. POWERS, T.C., "Estrutura fisica de la pasta de cemento portland". In: La quimica de los cementos, editado por H.F.W. Taylor, Bilbao, Urmo, 1967. V. 1, cap. 10, p. 445
63. BESSEY, G.E., Proceedings of the Symposium on Chemistry of Cements, Stockholm, 1938, p. 178. Ingeniorsvetenskapsakademien, Estocolmo.
64. TAYLOR, H.F.W., J. Chem. Soc., 3682 (1950)
65. GREENBERG, S.A., J. Phys. Chem., 58, 362 (1954)
66. BRUNAEUR, D., KANTRO, D.L., and COPELAND, L.E., J. Am. Chem. Soc., 80, 761 (1958)
67. GRUDEMO, A., "Microscopia electrônica de las pastas de cemento portland". In: La quimica de los cementos, editado por H.F. W. Taylor, Bilbao, Urmo, 1967. V.1, cap. 9, p 400-443
68. HELLER, L. & TAYLOR, H.F.W., J. Chem. Soc., 2397 (1951)
69. TAYLOR, H.F.W., Cem. Concr. Res., 14 [1], 93-8 (1984)
70. BRUNAEUR, S., SKALNY, J., and ODLER, I., "Pore structure and properties of materials". In: Proceedings of the International Symposium of RILEM-IUPAC, Prague, 1973. Part I, p. 3-26, Prague (1973)
71. GUINIER, A., X-ray diffraction by crystals, imperfect crystals and amorphus bodies. San Francisco, Freeman, 1963

72. POROD, G. "General Theory" In: Small angle x-ray scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, London, Academic Press, 1982. Part II-2, p. 17
73. GUINIER, A. & FOURNET, G., Small angle scattering of X-rays. New York, John Wiley, 1955
74. KALLIAT, M., KWAK, Y., and SCHMIDT, P.W., Small angle X-ray investigation of the porosity in coals. Report Mo. 65211 USA, Physics Depto., University of Missouri, Columbia, 1982
75. RULAND, W., J. Appl. Cryst., 4, 70-73 (1971)
76. GLATTER, O., "Data Treatment" In: Small angle X-ray scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, London, Academic Press, 1982. Part II-4, p. 119.
77. CRAIEVICH, A., Curso de espalhamento de raios-X a baixo angulo. São Carlos, IFQSC - USP, 1980
78. VONK, C.G., "Synthetic Polymers in the Solid State" In: Small angle X-ray scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, London, Academic Press, 1982. Part III-13 p. 433.
79. SCHMIDT, P.W., Acta Cryst., 19, 938-42 (1965)
80. REGOURD, M., Bull. Soc. franc. Min. Crist., 87, 241-72 (1964)
81. REGOURD, M., & HORNAIN, Rev. Mat. Constr. 693 [3-4], 73-87 (1975)
82. COPELAND, L.E. & BRAGG, R.H., Anal. Chem., 30 [2], 196-201 (1958)
83. GUINIER, A., Theorie et Technique de la Radio-cristallographie. Dunod, 1956
84. DOS SANTOS MOREIRA, E., Desenvolvimento de um analisador de altura de pulsos. Dissertação de Mestrado. IFQSC-USP, São

Carlos, 1984. 108p

85. KRATKY, O., "Instrumentation, Experimental Technique, Slit Collimation". In: Small Angle X-ray Scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, London, Academic Press, 1982. Part II-3.I, p. 53
86. KRATKY, O. & STABINGER, H., Colloid & Polymer Sci., 262, 345-60 (1984)
87. MÜLLER, K., "Experimental practice". In: Small Angle X-ray Scattering, edited by O. Glatter and O. Kratky, London, Academic Press, 1982. Part II-7, p. 215
88. LIN, J.S., VON BASTIAN, C.R., and SCHMIDT, P.W., J. Appl. Cryst., 7, 439-42 (1974)
89. KRATKY, O., POROD, G., and KAHOVEC, L., Z. Elektrochem., 55, 53 (1951)
90. MÜLLER, K. & GLATTER, O., Makromol. Chem., 183, 465-479 (1982)
91. GREVILLE, T.N.E., Theory and Applications of Spline Functions. New York, Academic Press, 1969
92. GLATTER, O., Acta Phys. Austr., 47, 83-102 (1977)
93. SCHREINER, L.J , MACTAVISH, J.C., MILJKOVIC, L., PINTAR., M. M., BLINC, R., LAHAJNAR, G., LASIC, D., and REEVES, L. W., J. Am. Cer. Soc., 68 [1], 10-16 (1985)
94. BURKE, J., The Kinetics of Phase Transformations in Metals. London, Pergamon Press, 1965
95. HAM, S. F., J. Appl. Phys., 30 [10], 1518-25 (1959)
96. CARLSON, R.W. & FORBRICH, L.R., Industr. Engng. Chem. (Anal. Ed.), 10, 382 (1938)
97. MIKHAIL, R. Sh., TURK, D.H. and BRUNAUER, S., Cement and Concrete Research, 5, 433-42 (1975)

98. COPELAND, L.E. & BRAGG, R.H., J. Phys. Chem., 58, 1075-78
(1954)
99. BALE, H. D. & SCHMIDT, P., Phys. Rev. Lett., 53, 596-99
(1984)
100. SCHAEFER, D.W. & KEEFER, K. D., Phys. Rev. Lett., 56, 2199-
-202 (1986)
101. SCHMIDT, P.W., J. Appl. Cryst., 15, 567-69 (1982)
102. KEEFER, K. D. & SCHAEFER, D.W., Phys. Rev. Lett., 56, 2376-9
(1986)
103. CRAIEVICH, A., Fractal nature of the porous structure of tri-
calcium silicate dry gels. Report CBPF-NF 016/86, Rio de
Janeiro, 1986
104. ROJANSKI, D., HUPPERT, D., BALE, H.D., XIE DACAI, SCHMIDT, P.
W., FARIN, D., SERI-LEVY, A., AVNIR, D., Phys. Rev. Lett.,
56, 2505-8 (1986)