HEBERT LUIS ROSSETTO

CONTRIBUIÇÕES PARA A CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS CIMENTÍCIOS: PROCESSAMENTO, DURABILIDADE E RESISTÊNCIA MECÂNICA.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Milton Ferreira de Souza

São Carlos

2007

Rossetto, Hebert Luis

Contribuições para a ciência e engenharia dos materiais cimentícios: processamento, durabilidade e resistência mecânica / Hebert Luis Rossetto; Orientador: Milton Ferreira de Souza. São Carlos, 2007.
124p.

Tese (Doutorado – Área: Ciência e Engenharia dos Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos / Instituto de Física de São Carlos / Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo.

1. Materiais Cimentícios 2. Processamento 3. Durabilidade 4. Resistência Mecânica 5. Água Confinada I. Título.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

À minha família...
...que me incentivou a sonhar;

À minha esposa...
...que me ajudou a crescer;

E ao meu orientador...
...que me ensinou a realizar.

AGRADECIMENTOS

Àqueles que dividiram comigo o labor do cotidiano e a esperança de bons resultados, entre eles os amigos Márcio, Rogério, Tiago e Wellington;

À todos os que me auxiliaram, dentro ou fora da universidade;

À todos os membros das bancas de qualificação e julgamento que contribuíram para tornar esta tese tão abrangente quanto possível;

Em especial, à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão da bolsa em nível de doutorado direto.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS i
LISTA DE TABELAS ii
RESUMO iii
ABSTRACT iv
1. INTRODUÇÃO 10
1.1 ESTADO DA ARTE 10
1.2 OBJETOS DO TRABALHO 13
1.3 MOTIVAÇÕES 14
2. PROCESSAMENTO 17
2.1. DEFINIÇÕES 17
2.1.1 PRINCÍPIOS DO PROCESSAMENTO 17
2.1.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS 19
2.2. MATÉRIAS PRIMAS 22
2.2.1 CIMENTO PORTLAND 22
2.2.2 ADIÇÕES 22
2.2.3 ADITIVOS 24
2.3. CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM 24
2.3.1. EXPERIMENTAL 26
2.3.1.1 Equipamentos x Metodologia 26
2.3.1.2 Procedimentos de Cura 33
2.3.2. CARACTERIZAÇÕES 34
2.3.2.1 Desempenho Mecânico 34
2.3.2.2 Físico-Químicas 36
2.3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 39
2.4. CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO 46
2.4.1. EXPERIMENTAL 48
2.4.1.1 Equipamentos 48
2.4.1.2 Reologia 50
2.4.1.3 Formulações 53
2.4.2 CARACTERIZAÇÕES 57
2.4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 60
3. DURABILIDADE 67
3.1 DEFINIÇÕES 67
3.2 EXPERIMENTAL 70
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES 71
4. RESISTÊNCIA MECÂNICA 76
4.1. FUNDAMENTOS 76
4.1.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND 77
4.1.2 FORÇAS DE SUPERFÍCIE E INTERMOLECULARES 83
4.1.3 ÁGUA ESTRUTURAL x ÁGUA ESTRUTURADA 86
4.1.4 CHAOTROPOS x KOSMOTROPOS 93
4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS 96
4.2.1 INFLUÊNCIA DE ÍONS 96
4.2.2 INFLUÊNCIA DE NÃO-ELETRÓLITOS 101
4.3 DISCUSSÕES 107
5. CONCLUSÕES 114
6. REFERÊNCIAS 118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Abordagem da engenharia de material 11
Figura 2. Construções que contribuem para o desenvolvimento da humanidade 14
Figura 3. Resistência à propagação de uma trinca 20
Figura 4. Mecanismos para 'Curva-R crescente' nos materiais cimentícios 21
Figura 5. Mecanismos de compactação do pó de cimento Portland 25
Figura 6. Linha de prensagem por rolos para a conformação de placas 27
Figura 7. Prensa hidráulica automática para a conformação de placas 29
Figura 8. Matrizes para conformação por prensagem 30
Figura 9. Misturadora de zona fluidizada 31
Figura 10. Placas cimentícias obtidas por prensagem 32
Figura 11. Aparato para a cura inicial dos corpos-de-prova 33
Figura 12. Equipamento universal para ensaio mecânico. 35
Figura 13. Preparação dos corpos-de-prova prensados para caracterização 36
Figura 14. Conceitos sobre um experimento pulsado de RMN 38
Figura 15. MEV da superfície de fratura dos corpos-de-prova prensados 41
Figura 16. MEV da superfície de fratura de argamassas prensadas 46
Figura 17. Equipamentos utilizados para a extrusão de materiais cimentícios 48
Figura 18. Conformação de pasta de cimento Portland por extrusora contínua. 49
Figura 19. Ligações cruzadas entre moléculas de Na-CMC 51
Figura 20. Fendilhamento na superfície de um extrudado cimentício. 53
Figura 21. Conformação de pasta de cimento Portland por extrusora de pistão 54
Figura 22. Problemas correlatos à extrusão das pastas cimentícias com HEC 56
Figura 23. Preparação dos corpos-de-prova extrudados para caracterização 58
Figura 24. Componentes extrudados para avaliação do efeito escala 60
Figura 25. MEV da superfície de fratura de um corpo-de-prova extrudado 62
Figura 26. Ensaios mecânicos dos perfis cimentícios extrudados 63
Figura 27. Ensaio para a protensão de barras metálicas em perfil extrudado 65
Figura 28. Estrutura molecular do tetraortosilicato de etila (TEOS) 68
Figura 29. Polimerização da sílica em solução aquosa pelo método sol-gel 71
Figura 30. Espectros de RMN para o produto da reação TEOS + $Ca(OH)_2$ 72
Figura 31. Adesão entre partículas de sílica gel em presença de íons Ca^{2+} 72
Figura 32. PIM: antes e depois da impregnação por TEOS 73
Figura 33. Efetividade da impregnação por TEOS sobre a superfície 74
Figura 34. Representação do processo de dissolução-precipitação 77
Figura 35. Estruturas de sol x gel x pasta 80
Figura 36. Superfícies hidratadas em escala nanométrica 80
Figura 37. Heterogeneidade na distribuição dos componentes do clínquer 81
Figura 38. Estrutura cristalina da jenita x tobermorita 82
Figura 39. Espessura do capilar x força resultante 83
Figura 40. Moléculas de água e suas ligações hidrogênio 87
Figura 41. Aspectos da direcionalidade das ligações hidrogênio 89
Figura 42. Ligações hidrogênio x configuração das moléculas de água 90
Figura 43. Estruturação das moléculas de água sobre fases hidratadas 91
Figura 44. Estruturação das moléculas de água x separação entre superfícies 92
Figura 45. Espectro de possíveis energias para a ligação hidrogênio 93
Figura 46. 'Série de Hofmeister' 94
Figura 47. Estrutura de solvatação de ions 95
Figura 48. Estrutura molecular não-eletrólitos: sacarose, DMF e DMA 95
Figura 49. Influência de íons sobre a resistência mecânica. 97
Figura 50. DRX para o pó de cimento Portland pré-hidratado 103
Figura 51. Estruturação das moléculas de água assistida por enzimas 106
Figura 52. Modelo especulativo sobre a adesão dos materiais cimentícios 108
Figura 53. Espectros de RMN para polarização direta e cruzada do ^{29}Si 111
Figura 54. Resistência mecânica à flexão x temperatura 113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Demanda global por cimento Portland 15
Tabela 2. Composição dos cimentos Portland utilizados no trabalho 22
Tabela 3. Composições de areia mineral x coeficientes de empacotamento..... 23
Tabela 4. Caracterização mecânica das amostras prensadas..... 39
Tabela 5. Reprodutibilidade das amostras prensadas 43
Tabela 6. Caracterização mecânica de argamassas prensadas..... 45
Tabela 7. Formulações utilizadas para a extrusão dos materiais cimentícios..... 55
Tabela 8. Caracterização mecânica dos extrudados cimentícios..... 61
Tabela 9. Demonstração do efeito escala sobre os perfis extrudados..... 64
Tabela 10. Influência de não-eletrólitos sobre a resistência mecânica 101
Tabela 11. Prensagem de cimento Portland pré-hidratado 104
Tabela 12. Caracterização por RMN das amostras prensadas..... 110

RESUMO

A engenharia de materiais proporcionou os avanços mais notórios sobre o desempenho mecânico dos materiais cimentícios nas últimas décadas, ora por meio das técnicas de conformação, ora pelo projeto da microestrutura. Com isso, demonstrou-se ser falsa a idéia de que baixas resistências mecânicas seriam inerentes aos materiais cimentícios, mas, ao mesmo tempo, o restrito advento desses "novos" materiais aos setores de maior demanda os relegou à condição de "alternativos" apenas. O fato de cada tonelada de cimento Portland gerar outra tonelada de gases do efeito estufa indica que o quadro anterior precisa ser revisto. É por isso que uma das principais contribuições desse trabalho foi desenvolver a conformação por técnicas altamente produtivas e capazes de propiciar excelente desempenho mecânico, além da durabilidade, aos materiais cimentícios. A concepção e a construção de uma "linha de prensagem por rolos" foi o primeiro passo para que as placas cimentícias com resistência à compressão superior à 200MPa e reprodutibilidade compatível à das cerâmicas técnicas fossem obtidas de modo eficaz. Por sua vez, a extrusão, uma técnica capaz de produzir perfis com geometrias complexas e em grande quantidade, também foi bem adaptada aos materiais cimentícios, com excelente reprodutibilidade e resistência à flexão superior à 20MPa. Em ambas, prensagem e extrusão, o domínio da técnica nos permitiu obter componentes cimentícios cujas resistências mecânicas não sofrem influências de quaisquer que sejam os ambientes ao quais são expostos. A isso atribuímos o mais amplo conceito de durabilidade para um material cuja utilização depende da resistência mecânica ao longo de sua vida útil. Ainda, um método inovador para a "durabilidade" desses materiais foi desenvolvido neste trabalho: trata-se de sua impregnação por TEOS, um precursor de sílica molecular que reage com o hidróxido de cálcio para selar os poros pelos quais penetrou. Em números, significa a possibilidade de reduzir a porosidade dos corpos à base de cimento Portland para valores inferiores a 1% em volume, ao que se associa à concomitante redução de uma ordem de grandeza no coeficiente de difusão do íon cloro. Em resumo, os resultados que serão apresentados estão em ressonância com os mais rigorosos critérios de sustentabilidade num setor que urge por melhores perspectivas para o definitivo ingresso na era da industrialização: a construção civil. Porém, a maior virtude deste trabalho é não apenas aprimorar as etapas da engenharia dos materiais cimentícios, mas também aplicar a ciência para o entendimento da origem de sua resistência mecânica. De acordo com nossas comprovações experimentais, a resistência mecânica desses materiais é governada pelas moléculas de água confinadas em películas nanométricas entre as fases que se hidratam do cimento Portland. Essas moléculas de água se comportam como uma fase vítrea e, por sua vez, promovem adesão às superfícies que a confinam. Essa é também uma contribuição deste trabalho para tornar viável a nanotecnologia desses materiais por intermédio de um tema até então inexplorado: a adesão por água confinada. Acreditamos também que o grau de inovação sobre esse tema poderá extrapolar o material em si, visto que a vida como conhecemos é uma conseqüência direta das intrigantes propriedades da água e suas ligações hidrogênio.

ABSTRACT

The materials engineering afforded the most paramount known advances on the mechanical performance of cementitious materials in the last decades, through either casting techniques or microstructure design. Therewith, it was demonstrated to be false the idea that low mechanical strengths should be inherent to cement-based materials, but, at the same time, the limited ingress of these “new” materials to fields of great demands relegated them to the condition of merely “alternative”. The fact that each ton of Portland cement does create another ton of gases related to global warming indicates that the former situation needs to be reviewed. That is why one of the main contributions of this work was to improve casting techniques to render massive production and excellent mechanical performance, in addition to durability, for the cementitious materials. The concept and the construction of a “roll compaction equipment” were the first step to the cost-effective production of cementitious plates with compressive strength in excess of 200MPa, in addition to a reproducibility inasmuch as that of a technical ceramic. In the same way, the extrusion, a technique able to largely produce components of complex geometries, was also well adapted to cement-based materials which, again, showed excellent reproducibility and bending strength of more than 20MPa. In both, pressing and extrusion techniques, the control of processing steps was enough to get cement-based products whose mechanical strength barely changes, even after exposure to deleterious environments. Hereby, we attribute the widest concept of durability to a material which depends on the mechanical strength throughout its service life. Anyway, we also developed an innovative method to improve the “durability” of these materials along this work: TEOS impregnation. TEOS is a molecular precursor of silica which reacts with calcium hydroxide to seal the cementitious pores wherefrom it penetrated. Quantitatively, the porosity of Portland cement-based products dropped down to values around 1% in volume, what is related to concomitant reduction of chlorine ion diffusion coefficient of an order of magnitude. In summary, the results that will be demonstrated in the following chapters are in resonance with the most rigorous rules for sustainability, precisely in a field where such an initiative is welcome to help encouraging its industrialization: the building construction. However, it seems that the biggest virtue of this work is not only the improvements for cementitious materials engineering, but also to apply the science for the understanding of the origin of their mechanical strength. According to our experimental evidences, the mechanical strength of these materials is ruled by water molecules which are confined in nanometric layers between the hydrating phases of Portland cement. These water nanolayers behave themselves as glassy phase and, in their turn, promote adhesion to the surfaces which confine them. To the best of our knowledge, this work is one of the most promising contributions to become possible the nanotechnology of these materials, through a subject up to that time unexplored: the adhesion by confined water. Hence, it is likely that the innovation about this subject could exceed the material itself, once life as we know owes its peculiarities to the intrigant properties of water and to their hydrogen bonding.

1. INTRODUÇÃO

1.1 ESTADO DA ARTE

Apesar dos mais de cem anos de utilização do cimento Portland a pesquisa sobre esse material é ainda bastante intensa. Dada a importância da resistência mecânica na racionalização de sua utilização, a redução da relação "água/cimento" (a/c) foi uma das maneiras pioneiras e também mais difundidas de tratar essa questão, graças à diminuição da porosidade. ROY et al. (1973) demonstraram que as pastas de cimento Portland com relações (a/c) inferiores a 0,10 podem apresentar uma resistência à compressão de até 330MPa, desde que prensadas à 345MPa durante 1hora. Mais tarde, BIRCHALL et al. (1981) demonstraram que a manutenção de baixas relações (a/c) associada à adição de polímero solúvel em água permitia a conformação por técnicas apropriadas às massas plásticas, tais como a prensagem (ou a calandragem) e a extrusão. O bom desempenho mecânico dos materiais cimentícios assim obtidos, com resistência à flexão de 40 a 150MPa, foi atribuído aos defeitos menores do que aqueles que resultam das convencionais técnicas de conformação, derivando daí o termo MDF ou "Macro-Deffect Free Cements".

Tais estudos mostraram ser equívoca a idéia de que a baixa resistência mecânica seria uma característica inerente aos materiais cimentícios, porém, foram realizados em países onde o emprego desses materiais não alcançou os setores de maior demanda, como por exemplo, o habitacional. Por essa razão os estudos posteriores foram direcionados ao aumento da resistência mecânica

mantendo-se a conformação pelo “método das suspensões”, em que a mistura é vertida em formas. Como resultado desse esforço, o trabalho conduzido por RICHARD et al. (1995), que privilegia a dispersão bem como o empacotamento das partículas, resultou em resistência à compressão de 200 à 600MPa. Assim se originou o concreto de cimento Portland de maior sucesso atual, o “Ductal”, comercializado pela empresa Lafarge.

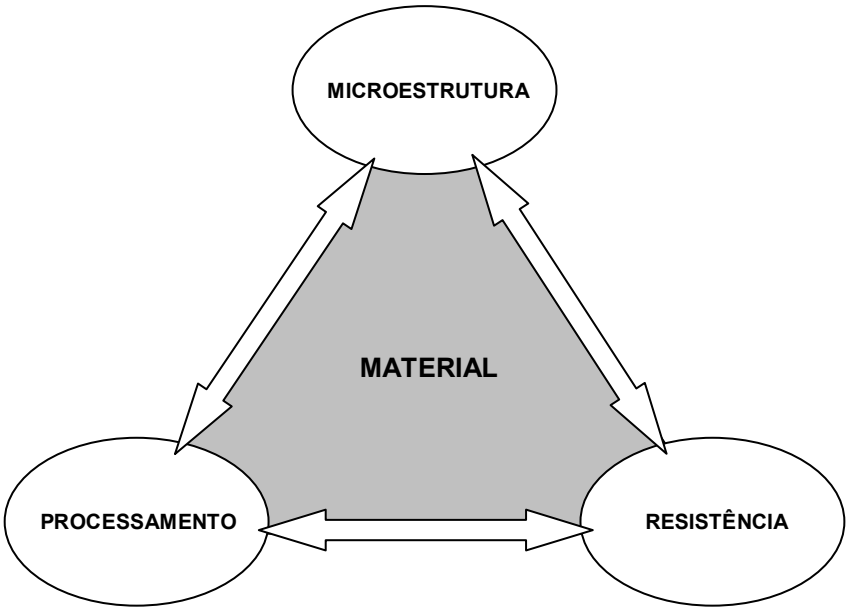


Figura 1. Abordagem da engenharia de um material: correlação entre processamento, microestrutura e resistência mecânica.

Os dois parágrafos acima foram providenciais para sumarizar a moderna abordagem da engenharia dos materiais: projetar uma microestrutura significa respeitar as limitações peculiares a cada técnica de conformação, sendo a resistência mecânica uma resposta à correlação entre ambas (figura 1). Porém, é preciso enfatizar que o processamento dos materiais cerâmicos, entre eles os cimentícios, geralmente impõe uma porosidade residual sobre a microestrutura (TERPSTRA 1995), por onde se dá a interação com o ambiente e uma possível influência sobre sua resistência mecânica. Portanto, garantir a manutenção da

resistência mecânica desses materiais fiel àquela inicialmente projetada, isto é, privilegiar a durabilidade, é importante para mantê-los competitivos frente aos demais materiais empregados na construção civil.

No entanto, permitir que os materiais cimentícios ocupem novos nichos de mercado significa entender os detalhes para aprimorar a sua resistência mecânica. Aliás, isso é o que ressaltou o entusiasmado artigo de DOUBLE (1981), há mais de duas décadas, a respeito da necessidade de se investigar a adesão nesses materiais. Desde então, muito pouco foi reportado no meio científico dessa área sobre os avanços em tal direção, com exceção do artigo de PELLENQ et al. (2004) que especulou sobre interação das fases hidratadas do cimento Portland com a água. Em termos gerais, o trabalho de KENDALL (2001) dedicado à adesão molecular foi o que mais chamou a atenção para o assunto: o coeficiente de empacotamento, ϕ, e os tamanhos das partículas, D, e dos defeitos, c, não são os únicos parâmetros que influenciam a resistência mecânica. Sua maior contribuição foi derivar a equação abaixo que, além de ratificar os desenvolvimentos prévios, permite inferir também que o trabalho das forças de adesão (W) influencia a resistência mecânica (σ_f). Mas como?

$$\sigma_f = \frac{15{,}6 W \phi^4}{(Dc)^{1/2}} \qquad (1)$$

Para responder à questão acima é preciso recorrer a outras áreas do conhecimento, afinal, sendo a água importante para a obtenção da resistência mecânica então é provável que também desempenhe um papel na adesão. Muitos trabalhos da física básica têm sido dirigidos para o entendimento das

complexas propriedades da água, a partir das técnicas de espalhamento de nêutrons e de simulação computacional, principalmente sobre as moléculas de água próximas às superfícies (TEIXEIRA 1997, MICHOT 2002). Entretanto, só recentemente é que as primeiras especulações a respeito do poder de adesão dessas moléculas de água conhecidas por “água confinada” foram levantadas, nesse caso para trazer à discussão o modo como os insetos se movem sobre paredes lisas (YANG 2006).

1.2 OBJETOS DO TRABALHO

Dado o preâmbulo da seção anterior, cabe agora ressaltar como este trabalho visa dar suas contribuições. De um modo geral, entendemos que as lacunas que permitirão desempenhos ainda mais significativos aos materiais à base de cimento Portland residem nas seguintes questões:

- Desenvolver métodos para a conformação dos materiais cimentícios por duas técnicas já consagradas aos materiais cerâmicos: prensagem e extrusão. A expectativa é privilegiar a produtividade e o aumento da reprodutibilidade dos materiais cimentícios, além de demonstrar o efeito escala do processamento sobre a resistência mecânica;
- Privilegiar o aumento da durabilidade dos materiais cimentícios, bem como expandir os conceitos correntes sobre tal assunto, a fim de ressaltar a importância na manutenção da resistência mecânica do material ao longo da vida útil dos seus componentes;
- Demonstrar a importância da adesão entre grãos do cimento Portland por nanopelículas de água, por meio da medida de sua resistência mecânica

em duas situações distintas: com e sem a presença de substâncias capazes de competir pelas ligações hidrogênio entre as moléculas de água. Nesse caso, admitimos que a “água confinada”, responsável pela adesão, está num estado estruturado assemelhado ao de uma fase vítrea.

Contudo, é possível que uma simples pergunta ainda ocorra: por que estudar os materiais cimentícios? Isso é o que trata a próxima seção.

1.3 MOTIVAÇÕES

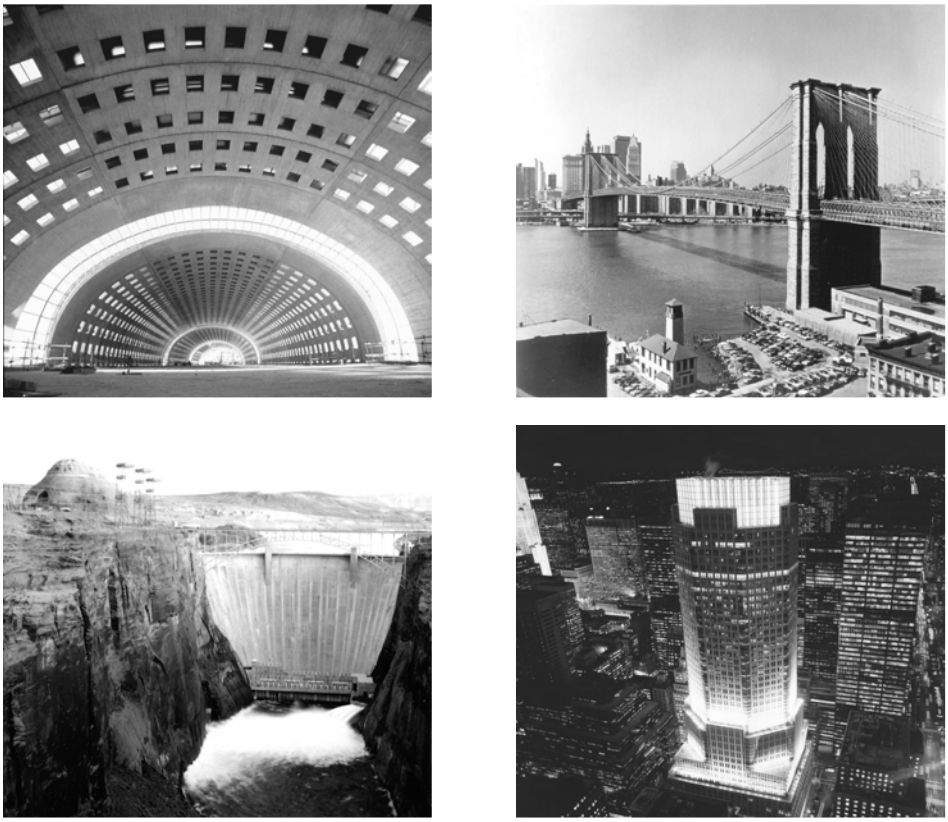


Figura 2. Participação dos materiais à base de cimento Portland em variadas construções que contribuem para o desenvolvimento da humanidade.

O cimento Portland é o commodity de maior uso pelo homem em função de sua nobre característica: obtém resistência mecânica a partir da reação com a água. Esse é um dos fatores que confere a versatilidade adequada para a

sua utilização nos mais diversificados ambientes, como mostra a figura 2, e, ao mesmo tempo, reflete os números traduzidos pela tabela 1.

Tabela 1. Dados da demanda global por cimento Portland. Valores em m^3.

REGIÃO	2003	2008	CRESC. ANUAL (%)
EUA	114,8	134,0	3,1
CANADÁ E MÉXICO	39,5	50,6	5,1
LESTE EUROPEU	204,2	236,0	2,9
CHINA	824,0	1073,0	5,4
JAPÃO	64,0	73,0	2,7
OUTROS	695,5	888,4	5,0

(Fonte: World cement demand. Bulletin of American Ceramic Society, vol.12, pp.4, 2004.)

Essa mesma tabela aponta que os países mais populosos naturalmente oferecem uma maior demanda pelo consumo de cimento Portland. No Brasil, estima-se que 78% do cimento Portland é consumido em edificações (Fonte: Gazeta Mercantil de 12/09/06), sendo que pelo menos 25% desse consumo é realizado pelo consumidor dito “formiga” que raramente emprega práticas para obtenção do melhor desempenho mecânico aos componentes cimentícios. Em outras palavras, a resistência mecânica que basicamente governa o projeto e a utilização desses materiais é subestimada. Um agravante para a manutenção desse “status quo” é o baixo preço do cimento Portland, o que permite ao setor prescindir em promover a inclusão de novas tecnologias para esses materiais.

No entanto, quando se considera que a produção de uma tonelada de cimento Portland acarreta a geração de cerca de uma tonelada do gás CO_2, quantidade que em nível mundial é superada apenas pela frota de automóveis, pode-se compreender porque o quadro anterior precisa ser revisto. Além disso, por razões culturais, deve-se lembrar que o cimento Portland é o candidato a resolver o déficit habitacional do país, no mínimo sete milhões de unidades. Assim, estamos diante do paradoxo da sustentabilidade: como fazer com que a

redução de um grave problema social não implique em outro problema de natureza ambiental? Este é também um dos pontos onde se concentra a principal motivação para este trabalho: atenuar ou eliminar o paradoxo com o auxílio da ciência e da tecnologia.

A principal contribuição tecnológica deste trabalho, como ficará evidente nos capítulos seguintes, foi viabilizar a produção dos componentes cimentícios com as dimensões, a produtividade e a qualidade compatíveis às exigências do mercado. Porém, não é o bastante. Num país com as dimensões continentais como o Brasil, com parte das grandes cidades situadas na região litorânea, a durabilidade do componente deve ser permanentemente perseguida. De fato, isso foi marcado neste trabalho pelas alternativas para garantir, ao longo da vida em serviço do componente cimentício, o parâmetro que determina a sua utilização: a resistência mecânica.

Assim, materiais com desempenho mecânico superior ao dos materiais correntes é uma conseqüência da metodologia aqui proposta, o que não deve ser encarado como um exagero para o setor onde se destinam, mas sim como um estímulo à sua utilização nas construções onde aparentemente resta pouco a ser aprimorado. Contudo, é possível que a maior contribuição deste trabalho derive das comprovações experimentais sobre as resistências mecânicas dos materiais cimentícios. Graças ao programa de pós-graduação que estimula a aproximação de ciência à tecnologia, esta é a primeira vez em que a adesão dos materiais cimentícios é relacionada às camadas nanométricas de “água confinada”. Acreditamos que o aprimoramento de tal adesão seja a forma mais viável, apesar de inexplorada até então, para aproximar o cimento Portland da “nanotecnologia” tão preconizada aos materiais na atualidade.

2. PROCESSAMENTO

2.1. DEFINIÇÕES

2.1.1 PRINCÍPIOS DO PROCESSAMENTO

Segundo DE WITH (1996), o processamento de um material cerâmico se divide em quatro estágios: (i) escolha das matérias primas; (ii) consolidação e (iii) densificação dos compactos; e (iv) retífica superficial. Escolher as matérias primas significa privilegiar o maior coeficiente de empacotamento possível (cuja importância se expressa na quarta potência da equação 1). Em contrapartida, deve-se determinar a relação (a/c) para se obter uma mistura capaz de fluir quando pressão e/ou cisalhamento são aplicados, bem como para manter seu formato logo após a consolidação (RICHERSON 1992). De fato, essas duas variáveis são interdependentes como mostra o parágrafo a seguir.

Decerto, o excesso de água utilizado pelas técnicas de conformação tradicionais está diretamente ligado à redução na resistência mecânica do produto cimentício. Por sua vez, quando a técnica de conformação possibilita a compactação do material, naturalmente ocorre um aumento no empacotamento porque as partículas são agora forçadas umas contra as outras, diminuindo os espaços intersticiais. Assim, se num primeiro instante o teor de água capilar adicionada era insuficiente para preencher tais interstícios, ou seja, havia uma deficiência de água capilar, agora, em razão da compactação, essa mesma quantidade de água capilar torna-se suficiente para percolar ao redor das partículas. Ao término da conformação, ocorre uma cessão na compactação de

modo que haveria uma tendência da mistura em recuperar o volume que teria caso não tivesse sido compactada. Isso só não ocorre porque os capilares formados pela compactação da mistura geram forças internas de coesão que promovem a manutenção da forma do material (HENKES 1996).

Portanto, cada técnica de conformação, responsável por consolidar o material, pressupõe uma reologia distinta, isto é, a conjugação da relação (a/c) com a dispersão e o empacotamento das partículas. Como isso consome a maior parte do tempo gasto no estudo do processamento propriamente dito, os detalhes sobre as técnicas de conformação serão revelados na seção seguinte. Aqui, cabe ressaltar que dada a atual premissa de atendimento aos critérios da sustentabilidade, a escolha da técnica de conformação deve evitar o consumo desnecessário de madeiras empregadas como formas e privilegiar os produtos que evitem desperdícios durante a construção. Isto posto, duas são as técnicas candidatas – extrusão e prensagem – usualmente empregadas nas cerâmicas consumidas pelo mesmo setor da construção civil.

De uma forma geral, quanto menor a adição de líquidos (a/c < 0,15), maior a fluidez do pó umidificado e melhor é a sua condição para conformação por prensagem. A introdução de agentes lubrificantes à água de molhamento ajuda a reduzir a intensidade dos esforços aplicados, uma vez que facilitam o deslocamento relativo entre partículas, sendo recomendáveis desde que não interfiram na resistência mecânica. No entanto, se o material de partida já se encontra no estado plástico (pela adição de líquidos em relação água/sólidos ≥ 0,30 ou pela adição de agentes modificadores de reologia), a conformação por extrusão é recomendável.

Finalmente, quanto a densificação do material recém-conformado, ela ocorre desde o início da reação de hidratação até o final do tempo de cura, e a incorporação de aditivos modificadores de reologia, bem como o procedimento de cura, podem influenciá-la severamente. Ainda, a reologia deve favorecer aqueles produtos com superfícies isentas de defeitos macroscópicos, a fim de se eliminar a fase (iv) do processamento.

2.1.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

É importante definir o padrão de comportamento mecânico desejável ao material antes que as etapas de sua engenharia sejam iniciadas. Em geral, a resistência mecânica de um material cerâmico é controlada pelo tamanho dos seus defeitos (*c*). Os defeitos atuam como concentradores de tensão, de modo que localmente a tensão pode alcançar um valor muitas vezes superior ao da tensão aplicada no material (σ_f), e, com isso, disparar a propagação de uma trinca. Griffith equacionou o problema do ponto de vista do equilíbrio energético da equação abaixo (γ_{eff} a energia de superfície e *E* o módulo elástico):

$$\sqrt{2E\gamma_{eff}} = \sigma_f \sqrt{\pi c} \qquad (2)$$

$$2\gamma_{eff} = \frac{\pi \sigma_f^2 c}{E} \qquad (3)$$

O termo à esquerda da igualdade na equação (2), denominado K_{IC}, representa a tenacidade do material, ou seja, a resistência contra a nucleação e a propagação de uma trinca catastrófica. O simples rearranjo dessa equação permite definir dois novos conceitos, como mostra a equação (3): (i) à esquerda

da igualdade, a componente resistente (*R*) que representa o custo energético para se criar uma superfície pela fratura; e (ii) à direita da igualdade, a taxa de liberação da energia elástica armazenada (*G*). Pelo critério de Griffith, *G* = *R* representa a eminência da propagação da trinca, medida por K_{IC}, mas e depois da propagação?

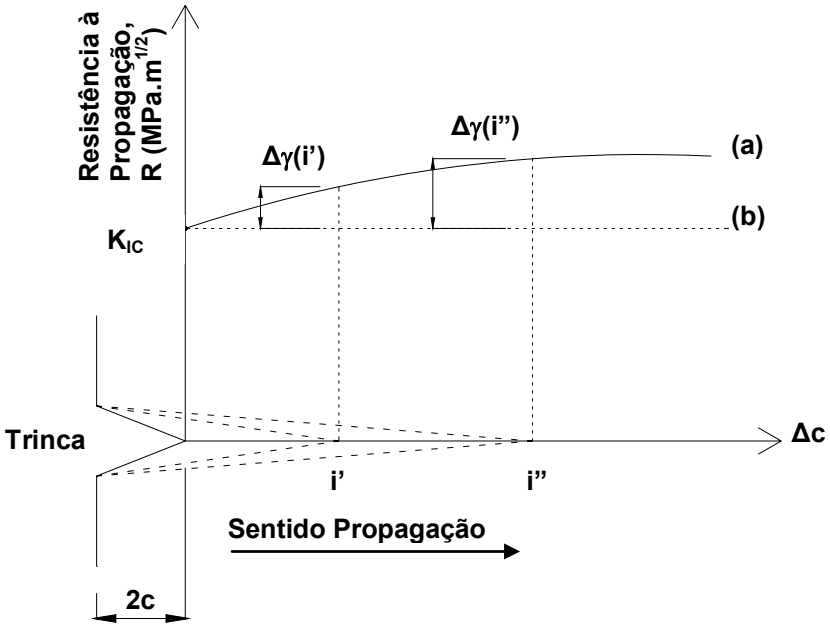


Figura 3. Resistência à propagação (*R*) de uma trinca (com comprimento *2c*) enquanto ela se propaga (*Δc*): (a) quando $\Delta\gamma \neq 0$, o material pode apresentar o comportamento de uma 'Curva-R crescente'; (b) ao passo que $\Delta\gamma = 0$, o material não apresenta dificuldades adicionais contra a propagação da trinca, ou, em outras palavras, apresenta 'Curva-R plana'.

A figura 3 traduz graficamente o que pode ocorrer enquanto a trinca se propaga. Antes, é preciso entender o conceito de energia de fratura (γ_{wof}): se o material apresenta uma dificuldade adicional à propagação da trinca ($\Delta\gamma$), como por exemplo, uma segunda fase que a obrigue aumentar seu caminho durante a propagação, então $\gamma_{wof} = \gamma_{eff} + \Delta\gamma$. Isso significa que à medida que a trinca se propaga (*Δc*) a resistência contra sua propagação (*R*) aumenta, fato conhecido pelo comportamento de "Curva-R crescente". A figura 4 mostra alguns tipos de

mecanismos capazes de proporcionar esse comportamento aos materiais cimentícios.

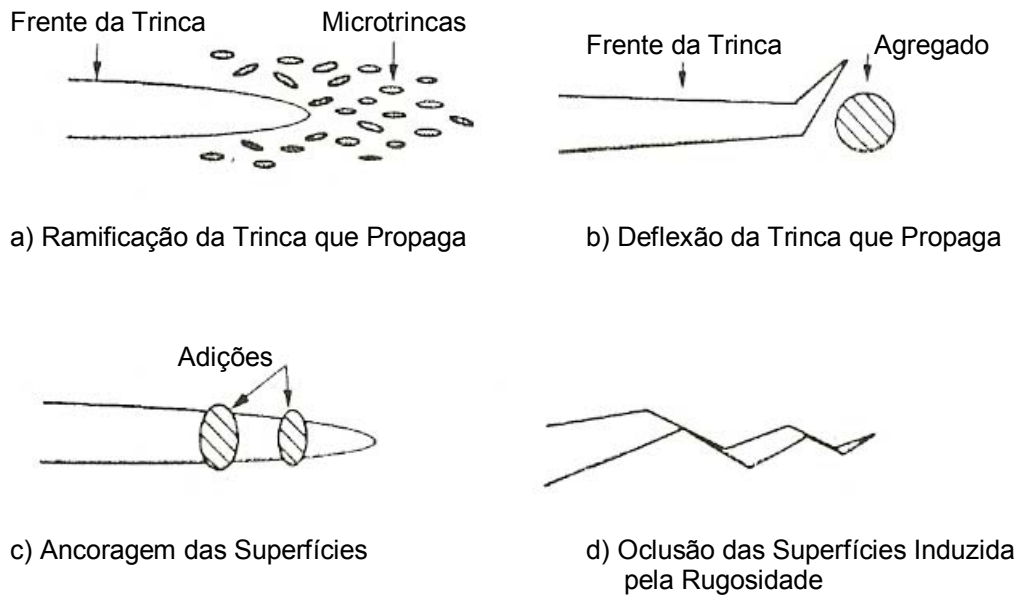


Figura 4. Mecanismos para 'Curva-R crescente' nos materiais cimentícios. (SHAH 1993)

Na prática, o comportamento de Curva-R crescente é importante porque representa uma possibilidade de aumentar a reprodutibilidade dos materiais cerâmicos, isto é, reduzir a relação $\sigma_{max}/\sigma_{min}$. Um parâmetro que lida com essa reprodutibilidade é o chamado módulo de Weibull (*m*), que consiste em atribuir uma probabilidade de sobrevivência (*1/S*) ao material solicitado por uma dada tensão. A partir do módulo de Weibull é possível estimar o chamado "efeito escala" que ocorre sobre a resistência mecânica do material (σ_2) quando seu volume é aumentado ($V_1 \rightarrow V_2$) mantendo-se o mesmo processamento, como mostra a equação 4.

$$\frac{\sigma_2}{\sigma_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{1/m} \qquad (4)$$

2.2. MATÉRIAS PRIMAS

2.2.1 CIMENTO PORTLAND

Tabela 2. Composição dos cimentos Portland utilizados no trabalho.

Tipo de cimento Portland	**Composição (% em massa)**			**Norma Brasileira**
	Clínquer + Gesso	Escória granulada de alto-forno	Material Carbonático	
CPII-E (1)	94 - 56	6 - 34	0 - 10	NBR 5732
CPV-ARI (2)	100 - 95	-	0 - 5	NBR 5733

(Fonte: Guia básico de utilização do cimento Portland. Associação Brasileira de Cimento Portland, 7ed., 28p., 2002.)

Dois foram os tipos de cimento Portland utilizados: CPII-E (com adição de escórias), rotulado como '*1*' e CPV-ARI (alta resistência inicial), como '*2*'. O primeiro por ser de baixo custo e disponível em todo o país. O segundo para investigar as vantagens de um endurecimento mais rápido com vistas aos processos industriais, embora neste trabalho seu uso tenha ficado restrito apenas à conformação por prensagem. Isso porque as primeiras atividades de conformação por extrusão contínua mostraram que a opção de um tempo de mistura prolongado foi incompatível com o tempo de início de pega do CPV-ARI. A tabela 2 traz a composição de ambos os cimentos. Além da diferença em termos de adições, o clínquer do CPV-ARI contém um teor de aluminato tricálcico (C_3A) no mínimo três vezes superior ao do CPII-E.

2.2.2 ADIÇÕES

Em geral, as adições utilizadas neste trabalho cumprem alguns objetivos específicos. A areia atua como uma segunda fase para deflexão no caminho de

propagação das trincas a fim de proporcionar um comportamento de Curva-R crescente aos materiais cimentícios, mas também goza da vantagem de reduzir o custo final do compósito. A areia utilizada foi cedida pela Mineração Jundu de Analândia-SP, cuja origem é mineral quartzosa, com as granulometrias: #10-15 (2000-1000μm), #30-40 (500-350μm), #60-70 (250-200μm) e #120 (125μm). A tabela 3 apresenta duas composições de areia com granulometrias ajustadas para se obter diferentes coeficientes de empacotamento (ϕ), que serão úteis para as discussões da próxima seção. Para tanto, a partícula pequena que preenche o espaço deixado pelas partículas grandes é no mínimo sete vezes menor do que as últimas. Segundo McGEARY (1961), desse modo é possível obter empacotamentos mais efetivos.

Tabela 3. Distribuição granulométrica para composições de areia mineral e seus respectivos coeficientes de empacotamento (ϕ). Utilizada nas discussões da próxima seção.

Índices	**Composição 1 (ϕ = 70%)**			**Composição 2 (ϕ = 80%)**		
# malha	30-40	60-70	120	10-15	60-70	400
%massa	74	13	13	70	23	7

Essa mesma empresa cedeu o pó de quartzo moído com granulometria inferior a 35μm (#400), utilizado para a conformação por extrusão. A sílica que resulta da siderurgia de ferro-silício (agregados de partículas de 200nm com tamanho médio em torno de 1μm) também foi testada com a mesma finalidade, porém sem sucesso. Seu alto teor de sódio (elevada força iônica em solução com a água) inviabilizou a dispersão das pastas cimentícias. Vale lembrar que a sílica amorfa é sempre preferível em função de sua maior solubilidade e por não oferecer riscos quanto ao desenvolvimento de silicose nos pulmões dos operários que lidam com tal produto (ILER 1979).

A adição de microsílica é importante porque, no caso da conformação por extrusão, permite o aumento da viscosidade da pasta e a proteção às fibras de celulose que também tenacificam o extrudado. A celulose, por sua vez, é recebida em placas e triturada antes de ser adicionada às pastas cimentícias na forma de fibras. A celulose utilizada neste trabalho foi cedida pela empresa Votorantim de Jacareí-SP, apesar daquela proveniente da reciclagem de papel imprensa não oferecer prejuízo ao desempenho dos compósitos assim obtidos. Outras adições também utilizadas foram a cal hidratada (CH-I) e a argila.

2.2.3 ADITIVOS

Os aditivos utilizados em teores inferiores a 5% em peso dos sólidos podem ser classificados quanto à função que desempenham:

- Dispersante: poliacrilato de sódio (PANa);
- Lubrificantes: glicerina e etilenoglicol (EG);
- Espessante: carboximetilcelulose de sódio (Na-CMC);
- Ligantes: hidroxietilcelulose (HEC, Natrosol 250 – séries: HR, MR e LR).

2.3. CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM

O termo “fluidez” se refere ao inverso da viscosidade de um material. Esse é um fator preponderante para a conformação por prensagem, pois o pó umidificado deve preencher uma matriz, e com isso torna-se importante o modo como o líquido é adicionado. A técnica do “molhamento incipiente” traduz esse princípio porque consiste em adicionar ao pó apenas a quantidade necessária de água para conferir ao compacto verde a coesão suficiente para o seu

manuseio após a conformação. A relação (a/c) varia de 0,10 a 0,15 para evitar a exsudação de líquido durante a prensagem.

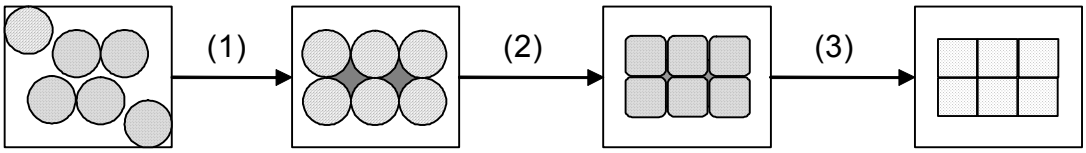


Figura 5. Mecanismos de compactação do pó de cimento Portland, molhado incipientemente, e em seguida conformado por prensagem. Da esquerda para a direita a pressão aumenta. As linhas representam a água presa por capilaridade entre os grãos do compacto.

O pó assim umidificado pode ser compactado com pressões entre 20 e 100MPa. Nessa faixa, a compactação segue etapas, como mostra a figura 5: (1) reorganização dos grânulos, o que resulta em maior empacotamento; (2) redução do volume dos vazios entre grãos, a partir da deformação ou ruptura de alguns deles; e (3) ausência da porosidade intergranular com redução na intragranular. Geralmente, a faixa de pressões de compactação acima referida permite alcançar até a etapa (2). A homogeneidade no molhamento do pó de cimento Portland garante que durante a prensagem a água se distribua por capilaridade, e evita que gradientes de hidratação se manifestem no produto.

A conformação por prensagem é vantajosa pelo controle dimensional que imprime aos produtos, embora eles possuam geometrias simplificadas. Sua aplicação aos materiais cimentícios vem sendo destacada desde a década de 70 pelo trabalho original de ODLER et al. (1972), porém, sua popularização tem sido limitada em função da dificuldade em produzir peças de grande vulto em larga escala. Os métodos e equipamentos aqui utilizados trarão alternativas interessantes para saná-las.

2.3.1. EXPERIMENTAL

2.3.1.1 Equipamentos x Metodologia

Na indústria cerâmica moderna, a compactação de pós com elevada fluidez se faz com o auxílio de prensas isostáticas ou uniaxiais. Em especial, a conformação de pisos e revestimentos cerâmicos é realizada por prensagem uniaxial em prensas hidráulicas de grande porte. Nesse caso, os custos das instalações são muito altos, o que dirigiu parte deste trabalho à utilização de equipamentos semi-industriais menos robustos ou mais eficientes. Isso é o que ocorre quando a compactação do pó umidificado é realizada por um rolo, ou em particular, por um módulo de compactação constituído por um par de rolos, semelhante a um equipamento de laminação de metais. O fato de a área de contato do rolo com o pó umidificado ser reduzida permite que uma pressão de compactação relativamente alta (~10MPa) seja alcançada pela aplicação de forças moderadas.

Tal equipamento é, na verdade, uma prensa biaxial (DE SOUZA 2005) cujo similar hidráulico precisaria de uma capacidade de 800ton para reproduzir a mesma compactação sobre a área de 120x60cm^2 de uma placa passível de ser conformada. A figura 6 mostra o atual estado de desenvolvimento desse equipamento piloto, dito linha de prensagem por rolos, concebido pela empresa Inovamat de São Carlos-SP. Sua configuração – uma prensa hidráulica com baixa tonelagem, esteiras transportadoras e dois módulos de compactação por pares de rolos – segue alguns princípios.

A prensa hidráulica proporciona ao material um nível mínimo de coesão que lhe permita adentrar os rolos sem sofrer fendilhamento nas camadas de

tangência. Isso é possível porque a pré-compactação recém adquirida já é suficiente para que a água percole por entre os grãos e, então, desenvolva as forças capilares que garantem a plasticidade necessária às etapas seguintes. Por sua vez, a escolha para o raio de curvatura dos rolos que constituem os módulos de compactação deve ser criteriosa. Um raio maior do que o escolhido (~25cm) sobrecarregaria o eixo de rotação, porque a força normal aplicada ao material resulta da força de reação dos rolos, cujos flanges são solidários ao eixo passante, contra uma estrutura de aço. Em contrapartida, um raio muito menor produziria uma superfície deveras escamada.

Figura 6. Linha de prensagem por rolos, constituída de uma prensa uniaxial (baixa capacidade para pré-compactação), esteiras transportadoras e dois módulos de compactação por rolos, dos quais apenas um foi utilizado neste trabalho. Equipamento desenvolvido pela Inovamat, uma empresa dedicada à P&D&I em materiais com o auxílio do Programa PIPE-FAPESP.

Cada rolo do módulo de compactação é acionado por um conjunto moto-redutor, enquanto cada redutor é controlado por painéis de comando eletro-

eletrônico. O controlador tem por função ajustar permanentemente a rotação de cada rolo para que as velocidades em cada par de rolos sejam iguais, porém de sinais contrários, além de permitir o ajuste da velocidade linear dos rolos à velocidade da esteira que transporta o material. Esse é o ponto crucial para que a única força aplicada ao material seja uma força normal: a velocidade de rotação (ω) dos rolos, cada qual com raio (r), deve ser tal que o produto $\omega * r$ seja igual à velocidade linear (v) da esteira. Isto é, a velocidade relativa entre os rolos do módulo e a esteira deve ser nula.

Por fim, o grau de redução na espessura da placa deve ser gradual em cada etapa da compactação pelos módulos de pares de rolos, a fim de evitar o cisalhamento nas superfícies de prensagem. Essa é a razão pela qual deve haver tantos módulos quanto maior a compactação desejada. Neste trabalho, o propósito para utilização da linha de compactação por rolos se restringe à avaliação do efeito escala quanto ao aumento no volume do processamento. Dessa forma, apenas um módulo de compactação por rolos foi utilizado. Diante dessas condições, o colchão de pó úmido inicialmente com 5cm de espessura é pré-compactado à 1MPa, o que o reduz a uma placa de 120x60cm^2 com 2cm de espessura. A posterior compactação por um módulo de rolos reduz 2mm na espessura da placa, o equivalente a uma compactação em torno de 6MPa.

Ainda com o mesmo propósito, outro equipamento semi-industrial foi utilizado para a prensagem de placas de cimento Portland, dessa vez com 40x40cm^2. Trata-se de uma prensa hidráulica automática, mostrada na figura 7, com capacidade para aplicar uma pressão de compactação de até 20MPa sobre essa placa. Por fim, em escala de laboratório foi utilizada uma prensa hidráulica com menor capacidade (40ton), onde foram prensados corpos-de-

prova com uma faixa de compactação mais ampla, de 10 à 100MPa. A figura 8 mostra as matrizes em aço inox construídas para tal fim. Nossa expectativa é demonstrar que o desempenho mecânico dos produtos cimentícios prensados é similar independente da escala de conformação.

Figura 7. Prensa hidráulica automática utilizada para a conformação de placas de cimento.

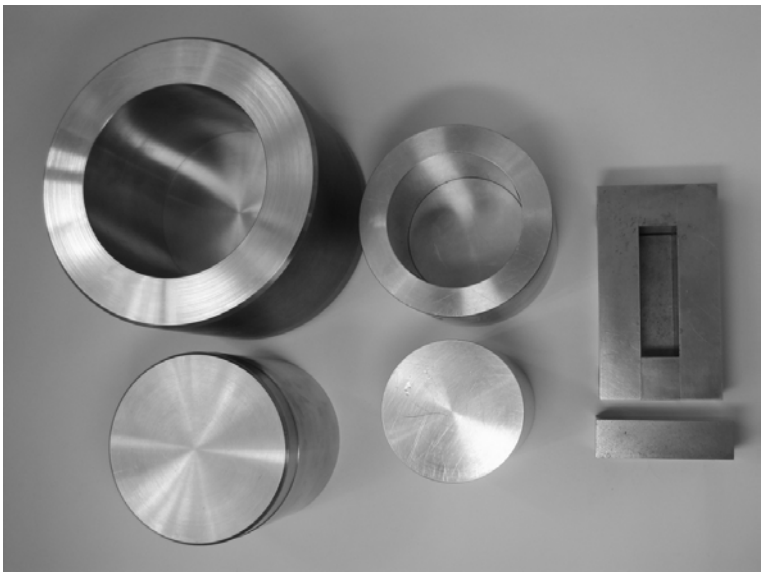


Figura 8. Matrizes em aço inox para conformação de corpos cimentícios por prensagem na faixa de 10 à 100MPa. Escala de laboratório = escala reduzida.

Essa intercambialidade já começa pelo material de partida: um único procedimento é suficiente para a utilização por quaisquer dos equipamentos supracitados, diferentemente da conformação por extrusão que será o alvo da próxima seção. Como visto anteriormente, o molhamento tem um importante papel sobre a fluidez do pó cimentício. Na verdade, o chamado “molhamento incipiente” é assim conhecido pela aspersão de água ou solução aquosa sobre o pó de cimento Portland até a relação (a/c) estipulada. Em geral, a relação (a/c) é definida pela pressão de compactação desejável, variando quase que linearmente de 0,20, para uma pressão de compactação de 5MPa, até 0,05 quando 100MPa são aplicados. Esses valores se referem à máxima relação (a/c) para evitar a perda de água por exsudação durante a prensagem.

Quando prensadas em laboratório à 20MPa, placas de cimento Portland com 20x70mm^2 apresentam suficiente resistência à verde para seu manuseio, sendo que, para essa pressão, a máxima relação (a/c) é de 0,18. Nesse caso, o pó de cimento é molhado por um borrifador e misturado manualmente e, em

seguida, sofre a passagem por uma peneira #15 para melhor distribuição do líquido. Todavia, com o aumento na escala do processamento, o molhamento incipiente ocorre sobre maior volume de material, o que exige equipamentos apropriados. Neste trabalho foi utilizada uma misturadora de zona fluidizada (Bella XN60, Dynamic Air Ltda) com capacidade para até 120L de material. A figura 9 ilustra os detalhes sobre o funcionamento desse equipamento.

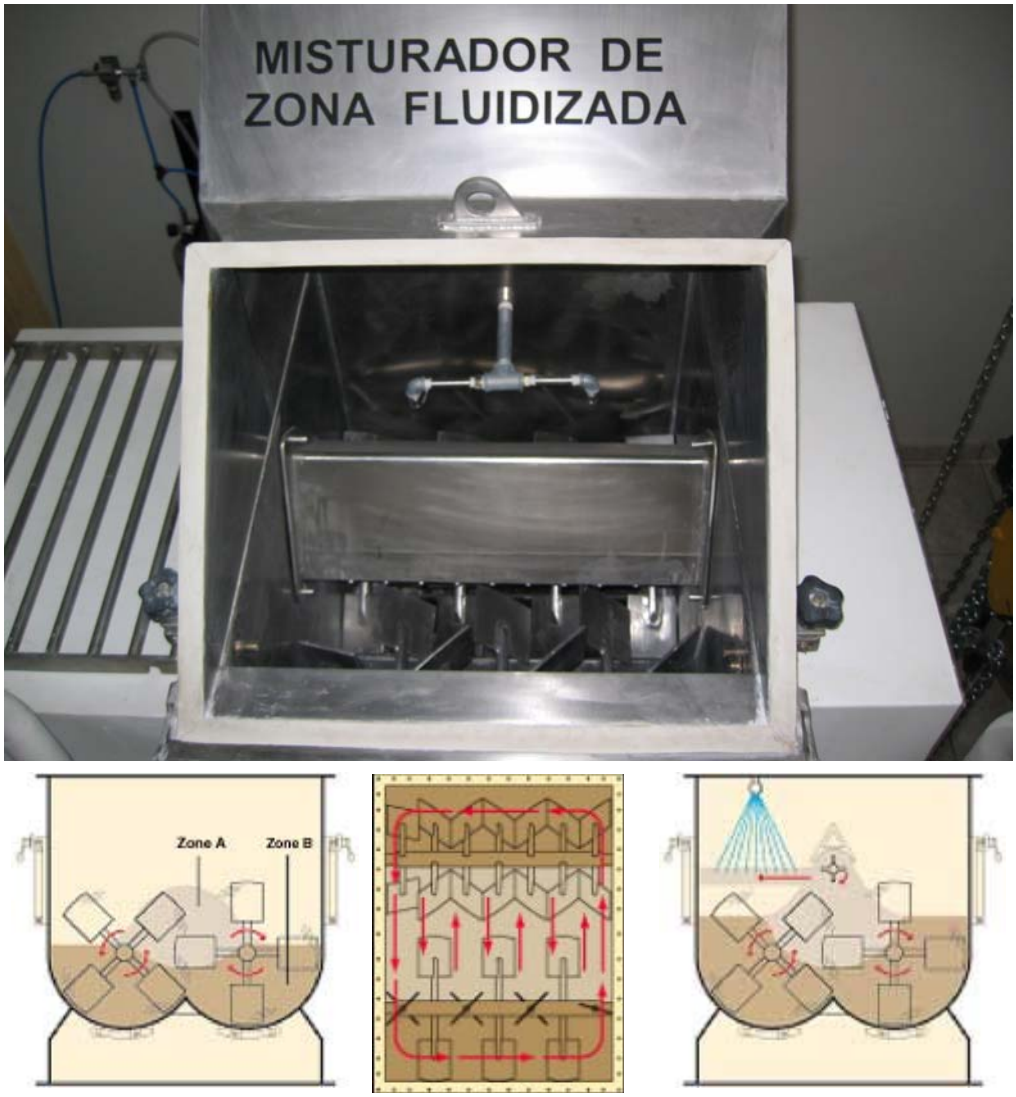


Figura 9. Misturadora de zona fluidizada (zona A) com capacidade para 120L, equipada com conjunto de aspersores de líquido para o molhamento incipiente do material particulado e moinho de pinos para destruição de eventuais grumos (Bella XN60, Dynamic Air Ltda).

Entre as características técnicas de tal misturador, vale ressaltar que sua eficiência advém de uma zona fluidizada criada por pás que em alta velocidade revolvem o pó ao longo de todo o tanque de mistura e o lançam contra uma barra de pinos que destrói eventuais grumos. O líquido é introduzido por meio de barras nebulizadoras que o fazem incidir contra o pó exatamente na zona de fluidização. Assim, independentemente das massas específicas dos materiais a misturar, o resultado sempre favorece a homogeneidade. Porém, a eficiência em destruir os grumos que se formam durante a mistura é maior para a injeção de líquidos até a relação água/sólidos = 0,15. Assim, o molhamento incipiente segue esse teor de umidade qualquer que seja o equipamento usado, exceto quando a compactação ultrapassar os 20MPa.

Figura 10. a) placa cimentícia, 40x40x1,5cm^3, obtida por prensagem uniaxial em matriz de aço por meio de uma prensa hidráulica de 315ton (figura 7); b) placa cimentícia, 120x60x1,8cm^3, produzida pela linha de prensagem por rolos (figura 6).

O pó de cimento Portland assim umidificado possui a fluidez necessária para preencher a matriz de prensagem, o que por sua vez deve ser feito do modo mais uniforme possível. A seguir, ocorre a prensagem propriamente dita

e, finalmente, o material recém compactado é sacado da matriz (figura 10.a). Exceção é feita para o caso da linha de prensagem por rolos onde essa última operação é invertida, ou seja, a matriz é extraída da placa cimentícia para o posterior transporte pela esteira rumo às demais compactações pelos pares de rolos (figura 10.b). Enquanto a matriz é sacada, o material permanece sob compressão para evitar a introdução de defeitos na placa.

2.3.1.2 Procedimentos de Cura

Figura 11. Aparato para a cura inicial dos corpos-de-prova de cimento Portland recém conformados. O recipiente plástico os armazena em ambiente saturado por gotículas d'água à temperatura ambiente, suspensas no ar graças à cavitação da água por vibração ultra-sônica de um transdutor (equipamento comercial).

Após a conformação, cada corpo-de-prova recém obtido em escala de laboratório é imediatamente levado à cura em recipiente saturado por gotículas de água suspensas no ar, como mostra a figura 11, assim permanecendo por

24horas. Quanto aos componentes obtidos em escala semi-industrial, são mantidos sob umidade relativa superior a 90% durante o mesmo período. Vale destacar que ao final desse período, os corpos-de-prova já possuem cerca de 2/3 de sua maior resistência mecânica. Com isso, é pouco provável que danos à resistência mecânica desses materiais ocorram pela posterior mudança de procedimento de cura, o que, aliás, é realizado na seqüência com finalidades específicas:

- (i) = cura por imersão em água à temperatura ambiente por 21 dias;
- (ii) = cura por imersão em água alcalina (isto é, saturada por hidróxido de cálcio, 2g$Ca(OH)_2$/L), à temperatura ambiente durante 7 dias;
- (iii) = idem (ii) exceto pela imersão: realizada apenas em água;
- (iv) = cura por imersão em água à 90ºC durante 3 dias;
- (v) = cura em autoclave à 155±5ºC e p ≈ 5atm durante 1hora;
- (vi) = idem (v) exceto pela duração: durante 3horas.

2.3.2. CARACTERIZAÇÕES

2.3.2.1 Desempenho Mecânico

Uma das caracterizações mais freqüentes neste trabalho foi destinada à avaliação da resistência mecânica do material cimentício e dos componentes obtidos da conformação por prensagem. Para tanto, os corpos-de-prova foram ensaiados no equipamento da figura 12 quanto a resistência à compressão e à flexão em três pontos (ASTM C-1161, L = 45 mm), basicamente. Contudo, a preparação dos corpos-de-prova difere para cada escala de conformação: para

as placas obtidas conforme as figuras 10.a e 10.b, os corpos-de-prova foram extraídos por corte com serra diamantada refrigerada por água corrente. Isso resulta em imperfeições nas superfícies que são sanadas por meio de retífica antes do ensaio mecânico, como mostram as figuras 13.a e 13.b. Nesse caso, cada corpo-de-prova realmente possui as faces planas e paralelas entre si. Quando obtidos em escala de laboratório, os corpos-de-prova dispensam os preparativos acima. Para a resistência à flexão, as dimensões dos corpos-de-prova foram sempre 20x70x15mm^3.

Figura 12. Equipamento universal para ensaio mecânico.

Outro parâmetro que complementa as caracterizações mecânicas acima é o chamado “módulo de Weibull” (*m*), que bem representa a reprodutibilidade de um material. Seu valor é tomado pelo coeficiente angular da reta no gráfico logarítmico de ln(*1/S*) (sendo *S* a probabilidade de sobrevivência à uma dada tensão) contra σ_f, com espaço amostral de pelo menos trinta corpos-de-prova. O valor de *m* também pode ser estimado pela relação entre o valor médio de σ_f

e seu desvio padrão $\Delta\sigma_f$, contanto que representativo de pelo menos cinco corpos-de-prova. Com isso a classificação segue:

$2 \leq m \leq 5$ → reprodutibilidade inadequada;

$5 \leq m \leq 10$ → reprodutibilidade aceitável, cerâmicas em geral;

$10 \leq m \leq 20$ → reprodutibilidade de cerâmicas técnicas e avançadas.

Figura 13. a) Retífica para os corpos-de-prova extraídos de 10.a e 10.b; b) Disco para fixação dos corpos-de-prova: garante o paralelismo das faces a retificar; c) Aparato para extração de lâminas da face de ruptura por flexão, destinadas às sessões de MEV/EDS.

2.3.2.2 Físico-Químicas

As demais caracterizações têm propósitos específicos. Pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) é possível observar e comparar a microestrutura dos materiais cimentícios submetidos a experimentos diversos. Geralmente, as amostras são extraídas de corpos-de-prova rompidos nos ensaios mecânicos, como mostra a figura 13.c. Procedimento similar ocorre para a obtenção das amostras destinadas aos ensaios de: (i) espectroscopia de energia dispersiva

(EDS) e (ii) porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM). A caracterização por EDS quantifica os elementos químicos presentes no material (acima de um determinado peso atômico), ao passo que a PIM visa estabelecer comparações relativas à porosidade entre duas amostras com distintas intervenções, como por exemplo, antes e depois da impregnação por TEOS (Capítulo 3).

Fragmentos de corpos-de-prova podem ser moídos para a adequação das amostras aos ensaios de: (i) difração por raios X (DRX) e (ii) ressonância magnética nuclear (RMN). A primeira é útil para identificar a cristalinidade das fases presentes no material. Como as fases hidratadas do cimento Portland apresentam baixa cristalinidade, a aplicação da técnica de RMN para esses materiais tem sido relevante (ZANNI 2003). Ela se baseia no fato de que 'spins' desemparelhados (com momento magnético μ) do núcleo atômico podem ser orientados por um campo magnético externo B_0 (figura 14.a). A excitação do sistema com campo magnético de radiofreqüência B_1, sob certas condições, reverte transversalmente a magnetização M recém adquirida (figura 14.b). Quando tal excitação é cessada, os 'spins' novamente orientados pelo campo externo principal tendem a retornar ao equilíbrio por meio de um movimento de precessão em torno de B_0, cuja freqüência (ω) depende da blindagem pela distribuição eletrônica no entorno do núcleo (figura 14.c). Pela aplicação da transformada de Fourier, o sinal obtido se transforma numa curva com pico centrado em ω com intensidade proporcional ao número de 'spins' excitados (ENGELHARDT 1987). Para cada átomo de interesse, uma freqüência padrão é estabelecida a qual baliza os deslocamentos (δ, em ppm) no espectro obtido.

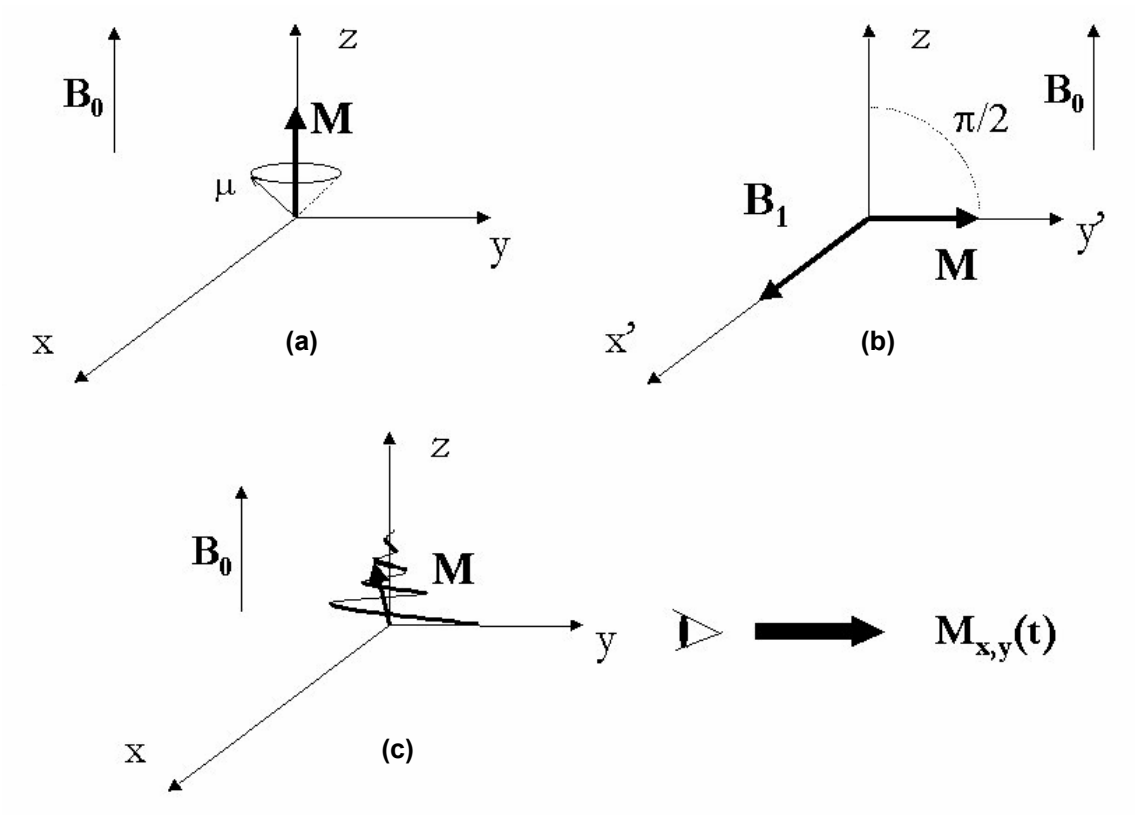


Figura 14. Conceitos sobre um experimento pulsado de RMN. (ZANNI 2003)

No caso do cimento Portland, o elemento de interesse é o silício que naturalmente apresenta uma determinada fração do isótopo ^{29}Si em condição de ser avaliado pela técnica da RMN. Outro átomo, com interesse secundário, é o ^{27}Al. Em particular, o espectro da polarização direta (DP) do ^{29}Si apresenta picos em freqüências que permitem distinguir as populações de Q^0, Q^1 e Q^2, cada sobrescrito estando relacionado ao número de ligações Si-O-Si presentes nas fases que compõem o material cimentício (ENGELHARDT 1987). Assim, Q^0 representa os grãos anidros; e Q^1 e Q^2 as fases hidratadas, o que pode ser comprovado pela polarização cruzada (CP), a qual considera a interferência do átomo ^1H vizinho ao núcleo de silício. Pelas deconvoluções de cada pico é possível quantificar a proporção de cada fase no material e, por fim, extrair dois parâmetros importantes para avaliar a hidratação do cimento Portland:

$$x = \left(\frac{Q^1 + Q^2}{Q^0 + Q^1 + Q^2} \right),$$ *x* = grau de hidratação do cimento Portland (5)

$$n = \left(\frac{Q^1 + 2Q^2}{Q^1 + Q^2} \right)$$, *n* = grau de conectividade das fases hidratadas (6)

2.3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

É unânime na bibliografia do gênero a noção de que a hidratação do cimento Portland deve ser maximizada. Como bem destacamos na seção anterior, o procedimento aqui adotado para a prensagem do pó de cimento emprega o chamado "molhamento incipiente". Esse molhamento visa apenas dar condições de fluidez, simultaneamente a um melhor empacotamento, ao pó cimentício que em tese seria hidratado a posteriori no período de cura, pela imersão em água. Então, as primeiras amostras que obtivemos sofreram cura prolongada, descrita pelo procedimento (i) em 2.3.1.2, sendo denominadas 1(i). O resultado para a resistência mecânica à flexão é mostrado na tabela 4.

Tabela 4. Caracterização da resistência à flexão 3 pontos (σ_B) para as amostras prensadas com relação (a/c) = 0,15 à 20MPa em escala reduzida. Amostras '*1*' utilizam CPII-E enquanto '*2*' diz respeito ao CPV-ARI. Procedimentos de cura de (i) à (vi) → Seção 2.3.1.2.

AMOSTRAS	σ_B (MPa)	AMOSTRAS	σ_B (MPa)
1(i)	7,0 ± 0,9	2(i)	-
1(ii)	7,1 ± 1,1	2(ii)	8,8 ± 3,6
1(iii)	23,3 ± 3,7	2(iii)	9,8 ± 4,7
1(iv)	27,8 ± 3,4	2(iv)	27,2 ± 2,3
1(v)	25,6 ± 1,4	2(v)	24,9 ± 1,3
1(vi)	24,3 ± 1,1	2(vi)	34,1 ± 1,9

Alguns trabalhos (CARDE 1997, CHEN 2006) relatam que a exposição prolongada (superior a 15 dias) dos materiais cimentícios em cura por imersão em água é responsável pela baixa na relação molar Ca/Si do silicato de cálcio hidratado. À essa redução atribui-se a forte retração do material, com prejuízo à sua resistência mecânica.

Dessa forma, novas amostras foram obtidas, entretanto, com cura em solução alcalina (saturada por $Ca(OH)_2$) durante um menor período, para evitar a descalcificação. O resultado para essas amostras, 1(ii), conforme a tabela 4, sequer mostrou diferença quando comparado às primeiras amostras, com cura prolongada 1(i). Logo, um terceiro grupo de amostras foi planejado a fim de aprofundar a investigação sobre os procedimentos de cura. Novas amostras 1(iii) tiveram a mesma cura expedita das anteriores 1(ii), porém na ausência de $Ca(OH)_2$. Para facilitar as discussões seguintes, essas amostras 1(iii) serão designadas por “controle”. O resultado? A resistência mecânica triplicou como mostra ainda a tabela 4.

Essa mesma tabela mostra resultados das resistências mecânicas das amostras para as quais o procedimento de cura passou a incorporar o efeito da temperatura, isto é, descrito como (iv) à (vi) na seção 2.3.1.2. Nesses casos, não houve substancial modificação em relação ao desempenho das amostras “controle” 1(iii), curadas à temperatura ambiente.

A figura 15 esclarece alguns tópicos já discutidos à luz da resistência mecânica. Uma das primeiras respostas advém da comparação na relação elementar Ca/Si entre as amostras, o que demonstra não ter havido drásticas reduções. Todavia, as micrografias (c), (d) e (e) mostram razoável cristalização em poros. Possivelmente, a dissolução dos hidratados mais solúveis, ao longo

da cura, proporcionou a condição de saturação e crescimento de novas fases hidratadas nos poros, mantendo a relação Ca/Si. Como visto na figura 15.d, a cristalização originou o aparecimento de microtrincas.

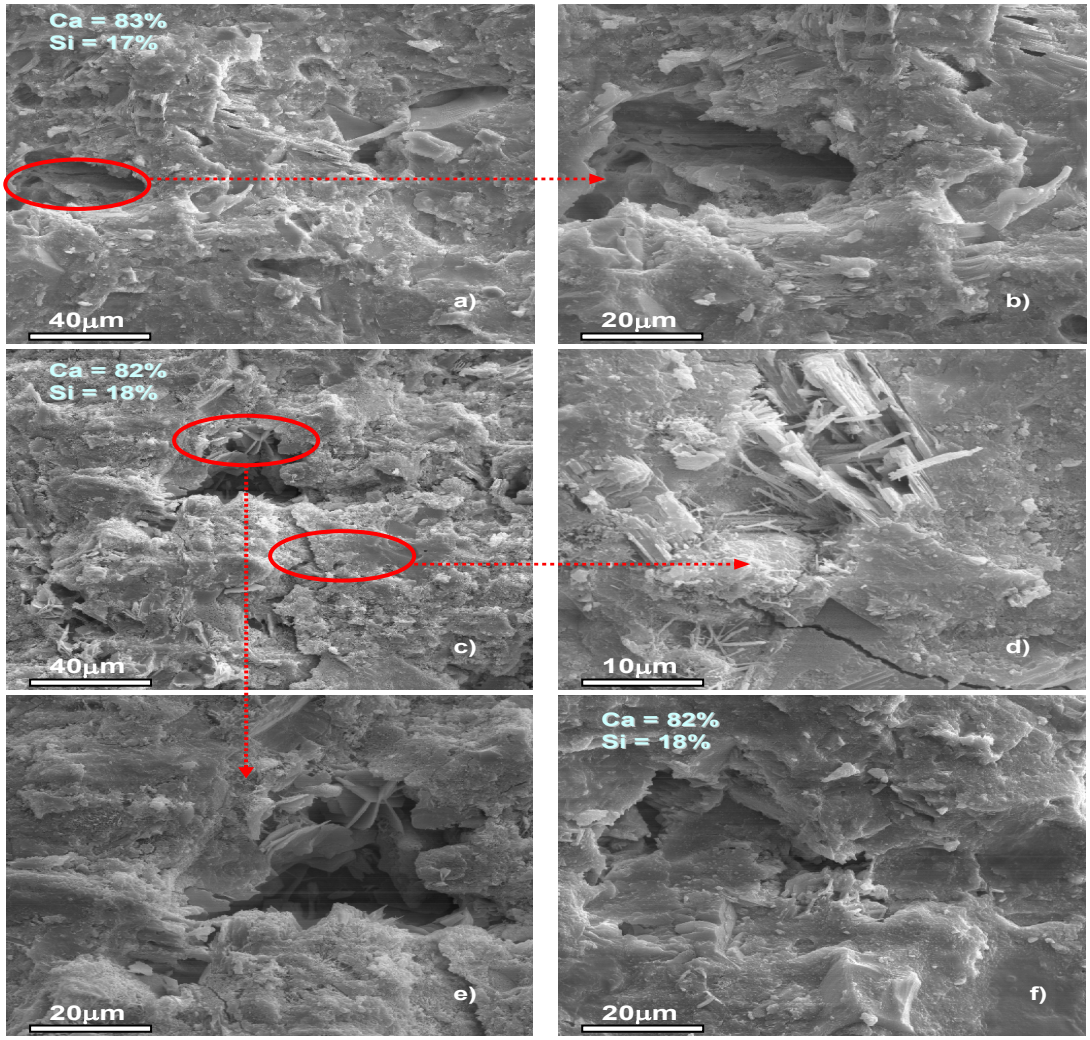


Figura 15. MEV da superfície de fratura de: a) 1(iii), microestrutura; b)1(iii), ampliação de um poro; c) 1(i), microestrutura; d) 1(i), ampliação de cristalização em poro; e) idem (d); f)1(vi), microestrutura. Sobrescritos: relação elementar Ca/Si medida por EDS.

No entanto, é pouco provável que essas microtrincas sejam a causa para a redução na resistência mecânica. Nas micrografias das amostras 1(ii), isto é, com cura alcalina (não apresentadas), tal cristalização está ausente e, ainda assim a resistência mecânica sofreu uma queda comparada às amostras controle, 1(iii). Por outro lado, tal microtrincamento pode ter sido o mecanismo

responsável pelo pequeno aumento na reprodutibilidade das amostras 1(i) em relação às demais curadas à temperatura ambiente, como mostrado a seguir.

Mas, e quanto ao tipo de cimento Portland? A própria tabela 4 mostra a repetição dos procedimentos anteriores, agora com cimento Portland CPV-ARI, a partir das amostras rotuladas por '*2*'. Os resultados, em geral, reproduzem a tendência das amostras anteriores com pequenas exceções. Uma delas foi a manutenção da baixa resistência mecânica após o procedimento de cura das amostras "controle" 2(iii). A princípio, isso se deve ao excessivo trincamento (visível a olho nu) por parte do grupo de amostras 2(iii). É provável que o alto teor de aluminato tricálcico (C_3A) do CPV-ARI esteja na raiz dessa diferença. GARCIA et al. (2007) reportam que o C_3A se hidrata inicialmente na forma de CAH_{10} ($CaO.Al_2O_3.10H_2O$), cuja densidade é 1,72g/cm^3. O tempo de cura ou o aumento da temperatura favorecem que a fase CAH_{10} se transforme em outra, a C_3AH_6 ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$), mais densa (2,52g/cm^3) e insolúvel. Portanto, isso também explica as diferenças entre as resistências mecânicas das amostras curadas a quente, 2(iv) a 2(vi).

A título de informação, devemos ressaltar que os ensaios mecânicos são realizados 24horas após o final do procedimento de cura estabelecido. Nesse ínterim, as amostras são sempre mantidas em capela, à temperatura ambiente. Isso auxilia na comparação efetiva dos resultados. De qualquer forma, também foram medidas as resistências mecânicas de amostras similares à "controle", 1(iii), porém, com pequenas variações quanto ao recém exposto sobre suas ambiências: um grupo foi seco à 60ºC nas 24h que sucederam o término da cura, e o outro foi ensaiado assim que retirado da cura, isto é, na condição de saturação. Nesse caso, o primeiro grupo resultou em σ_B = 28±3MPa, ao passo

que o segundo em σ_B = 21±3MPa. Para o caso de uma nova imersão em água da amostra "controle" 1(iii) até completar os 21dias de cura, análogo à amostra 1(i), verificou-se que o valor de sua resistência mecânica cai para próximo do valor medido em 1(i): 10 ± 1MPa. Isso demonstra que fases metaestáveis ainda estão presentes e contribuem para a dissolução do íon Ca^{+2}, como sublinha KALINICHEV (2007).

Tabela 5. Módulo de Weibull (*m*) de amostras prensadas com relação (a/c) = 0,15 à 20MPa, em escala reduzida. Amostras '*1*' utilizam CPII-E enquanto as amostras '*2*' dizem respeito ao CPV-ARI. Procedimentos de cura de (i) à (vi) → Seção 2.3.1.2. Valores entre chaves indicam o valor de *m* das amostras obtidas em equipamentos de maior porte, figuras 6 e 7 respectivamente.

AMOSTRAS	**m**	**AMOSTRAS**	**m**
1(i)	9	2(i)	-
1(ii)	6 [5, 5]	2(ii)	3
1(iii)	7 [7, 7]	2(iii)	3
1(iv)	8	2(iv)	11
1(v)	>10 (estimado)	2(v)	>10 (estimado)
1(vi)	>10 (estimado)	2(vi)	>10 (estimado)

Quanto a reprodutibilidade das amostras prensadas, a tabela 5 mostra que os valores variam levemente conforme as mudanças entre procedimentos de cura, independente do tipo de cimento, a menos que a variável temperatura seja considerada. O destaque, no entanto, fica por conta da repetição do valor de *m* (entre chaves na tabela 5) para cada procedimento de cura, qualquer que seja a escala da conformação por prensagem. O mesmo acontece para as resistências à flexão: 23±3MPa para amostras "controle" prensadas em escala de laboratório ou por equipamento da figura 7, e 18±2MPa para as obtidas na "linha de prensagem por rolos" (figura 6), essa diferença resultando da menor compactação deste último (6MPa contra 20MPa dos anteriores).

Na verdade, esse resultado de igualdade para a reprodutibilidade do material qualquer que seja a escala de prensagem já fora antecipado. Isso

ocorre porque a população de defeitos das placas, introduzida durante a conformação, é relativamente similar entre as escalas de prensagem, dado que as espessuras finais são muito próximas: cerca de 15mm em todas as escalas. A grande vantagem disso é a viabilidade técnica quanto ao uso da linha de prensagem por rolos como um equipamento para a conformação dos materiais cimentícios em placas com reprodutibilidade similar à das demais cerâmicas em geral. As aplicações, neste caso, podem satisfazer àquelas recomendadas pela FIP (1984) para componentes de parede delgada, o que ficará por conta da continuidade deste trabalho. Aqui, vale lembrar que a reprodutibilidade das pastas de cimento Portland obtidas pelas tradicionais técnicas de conformação (relação (a/c)~0,5) é representada por um módulo de Weibull em torno de 3, praticamente inaceitável pelos critérios de 2.3.2.1.

Um ponto que merece destaque é o bom desempenho do procedimento de cura em autoclave, o que pode tornar ainda mais atraente a conformação por prensagem. Além de alta resistência à flexão, cujos valores apresentados anteriormente são referentes a corpos-de-prova com apenas três dias de idade, a estimativa de excelente reprodutibilidade permite classificar tal material como uma cerâmica técnica.

Entender a origem das diferenças nas reprodutibilidades demanda o levantamento das Curvas R operantes, o que fica como recomendação para os trabalhos futuros. O que se pode demonstrar, pelas experiências de adição de uma segunda fase, como a areia, é que o tamanho da partícula importa. Por exemplo, para o compósito com igualdade em peso de CPII-E e areia (relação água/sólidos = 0,10 e P = 20MPa) tem-se: σ_B = 10,7±1,3MPa (m = 9), quando a areia utilizada foi a #30-40, e σ_B = 13,5±1,0MPa (m = 14), para a areia #120.

O que também importa é a distribuição granulométrica dessa segunda fase, ou mais especificamente, o coeficiente de empacotamento que dela pode resultar. Isso porque tal coeficiente possui expoente 4 na influência sobre a resistência mecânica, conforme a equação 1. Particularmente, essa questão é relevante quando se deseja reduzir o teor de cimento Portland da composição, afinal sua racionalização oferece grandes perspectivas para o desenvolvimento sustentável. Voltando à seção 2.2.2, recordamos que duas composições de areia com distintos coeficientes de empacotamento foram propostas com essa finalidade: Composição 1 com ϕ = 0,70 e Composição 2 com ϕ = 0,80. A tabela 6 apresenta os resultados da resistência à compressão simples (σ_C), a fim de facilitar a comparação com os materiais atualmente em uso.

Tabela 6. Resistência à compressão simples (σ_C), em função da relação cimento/areia (c/a), água/sólidos (a/s) e da pressão aplicada (*P*) em argamassas de CPII-E com granulometrias distintas. Escala reduzida e cura com procedimento similar à amostra 'controle'(iii).

Variáveis			**Composição 1 (ϕ = 70%)**		**Composição 2 (ϕ = 80%)**	
Amostras	**c/a (%)**	**P (MPa)**	**a/s (%)**	**σ_C (MPa)**	**a/s (%)**	**σ_C (MPa)**
a	10	30	4,5	12,3	3,6	13,0
b		50		16,7		19,5
c		70		18,2		22,2
d	20	30	6,7	29,7	5,0	49,3
e		50		48,5		58,5
f		70		50,6		63,2
g	30	30	8,5	58,8	6,2	71,6
h		50		78,0		84,8
i		70		88,7		89,2

Mesmo com elevada fração de grãos graúdos (#10-15), a Composição 2 teve o melhor desempenho mecânico, graças ao seu superior coeficiente de empacotamento (ϕ). Em pressões moderadas (*P*=30MPa), a diferença entre as resistências mecânicas das duas composições para um baixo teor de cimento (c/a=0,20) quase dobra: σ_C=29,7MPa para a Composição 1 contra σ_C=49,3MPa para Composição 2. A figura 16 traz as micrografias de cada amostra da tabela

6 para essa última composição. Os valores apresentados são compatíveis aos de uma argamassa armada, o que abre perspectivas para futuras aplicações do material, desde que a linha de prensagem por rolos seja ampliada.

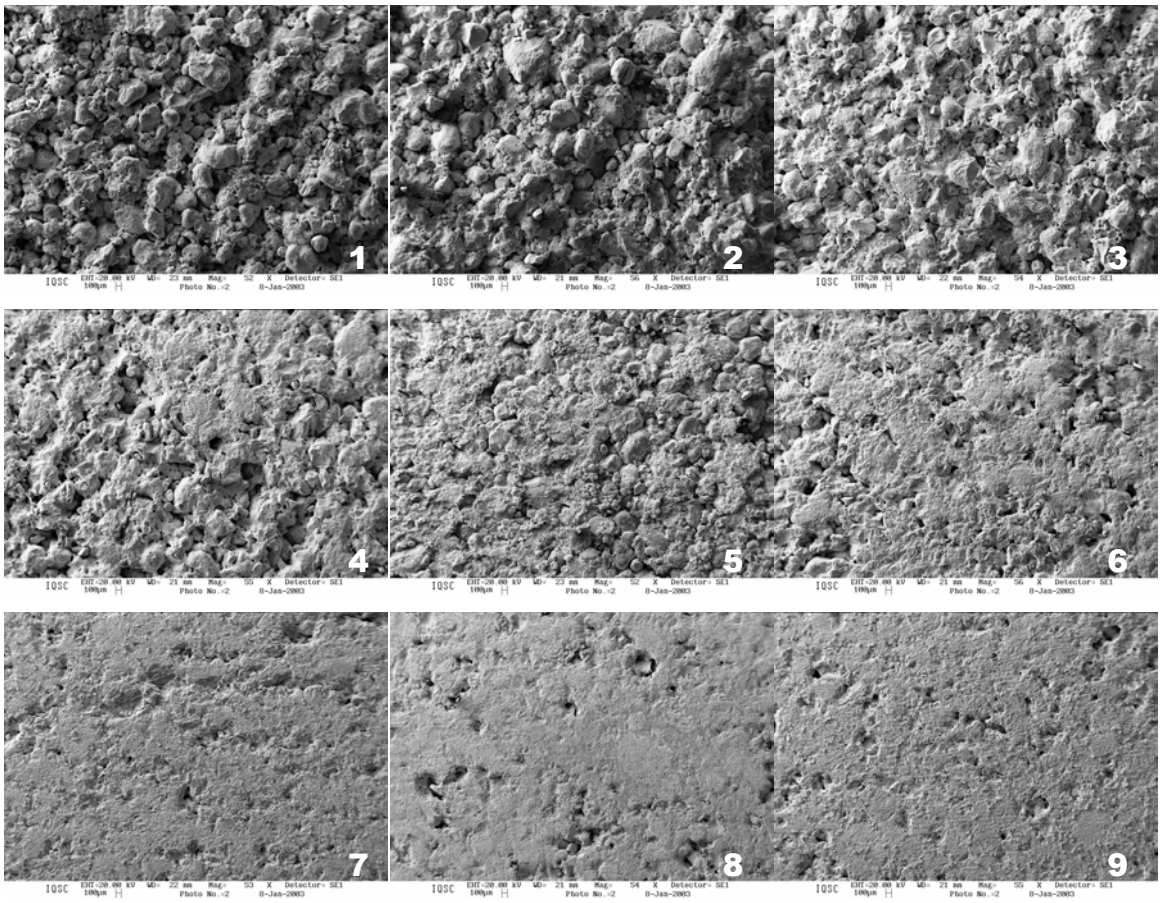


Figura 16. MEV da superfície de fratura das amostras de argamassa com areia da composição 2 (ϕ = 80%). Lê-se de 1 à 9 as respectivas amostras rotuladas de *a* à *i* na tabela 6.

2.4. CONFORMAÇÃO POR EXTRUSÃO

A extrusão é uma técnica de conformação adequada para misturas com reologia definida: pseudoplástica ou fluido de Bingham. Outra vantagem da extrusão é a complexidade de formatos que podem ser obtidos, desde que simétricos longitudinalmente. Algumas regras precisam ser observadas para o sucesso da conformação (TERPSTRA 1995):

- A mistura deve ser trabalhável o suficiente para fluir sob pressão por uma determinada seção transversal, e rígida o bastante para resistir às deformações provenientes do peso próprio e do manuseio;
- A mistura não deve aderir às partes da extrusora e deve proporcionar superfícies lisas aos produtos extrudados;
- Não deve haver separação das fases quando da aplicação de pressão à mistura.

A primeira regra pode ser atendida pelo conhecimento prévio do grau de empacotamento do particulado: no caso do cimento Portland (com distribuição granulométrica na faixa de 1-100μm e tamanho médio ~10μm) é inferior a 0,60. Isso, à primeira vista, parece um sistema particulado intratável para a extrusão, dado que a fração de água utilizada para transformá-lo em pastas trabalháveis reduziria deveras a resistência mecânica dos seus produtos finais. No entanto, algumas adições mudam o quadro apresentado em favor de sua conformação por extrusão: dispersantes e agentes modificadores de reologia, e uma fração de partículas mais finas. A segunda regra, por sua vez, pode ser atendida mediante a incorporação de um lubrificante, em geral de baixo peso molecular para não interferir nas condições da dispersão e do empacotamento, enquanto a terceira regra pode ser cumprida pela incorporação de fibras hidrofílicas, entre elas a celulose, por exemplo.

Ainda que todas essas regras sejam observadas, se a ordem e o modo de mistura não forem os adequados, a extrusão poderá ser comprometida, principalmente quando a extrusora aplicar a compactação por rosca contínua. Esse é o motivo pelo qual desde os primeiros artigos sobre extrusão, como o

de ZOLLO (1975), por exemplo, até os mais recentes, como no trabalho de LOMBOIS-BURGER (2003), o estudo da reologia se reveste de importância.

Para circundar o problema, alguns componentes cimentícios comerciais, como as lajes alveolares, por exemplo, já são conformados pela técnica de extrusão com forma deslizante. Em outras palavras, a “extrusora” é quem se desloca para conformar o material. O fato é que, nesse caso, os componentes não se livram das tradicionais formas, o que reduz a sua produtividade. Vale lembrar que o Brasil dispõe de um grande número de extrusoras contínuas destinadas à produção de artefatos de cerâmica para a própria construção civil. Por essa razão, as experiências conduzidas por este trabalho foram dirigidas à adaptação das misturas de cimento Portland às condições de conformação por tal maquinário, o que aumentaria suas perspectivas de advento no mercado.

2.4.1. EXPERIMENTAL

2.4.1.1 Equipamentos

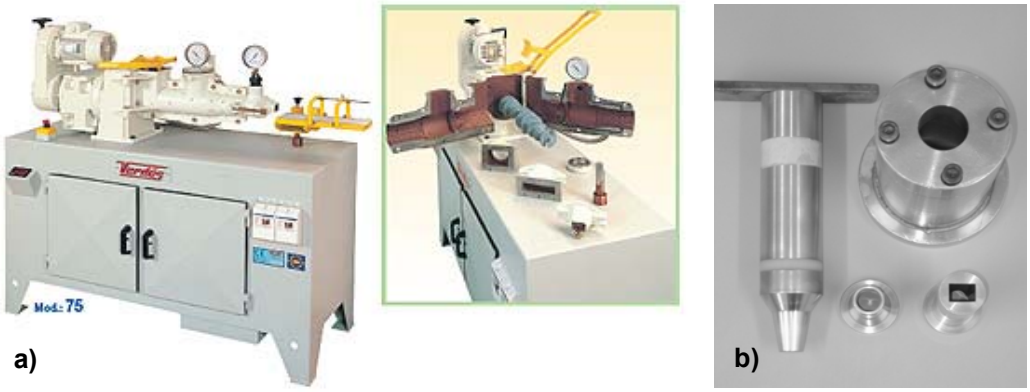


Figura 17. a) Extrusora contínua de rosca, bi-partida para facilitar a limpeza após a operação; b) Extrusora de pistão, construída em aço inox. Deve ser operada em conjunto com prensa hidráulica de baixa tonelagem.

Duas foram as extrusoras utilizadas ao longo deste trabalho: uma de rosca contínua, embora considerada de laboratório pelo fabricante (figura 17.a,

Verdés S.A. de Itu-SP) é capaz de simular condições de operação próximas da escala industrial; e outra de pistão com pequena capacidade volumétrica (figura 17.b), operada com o auxílio de uma prensa hidráulica de baixa tonelagem.

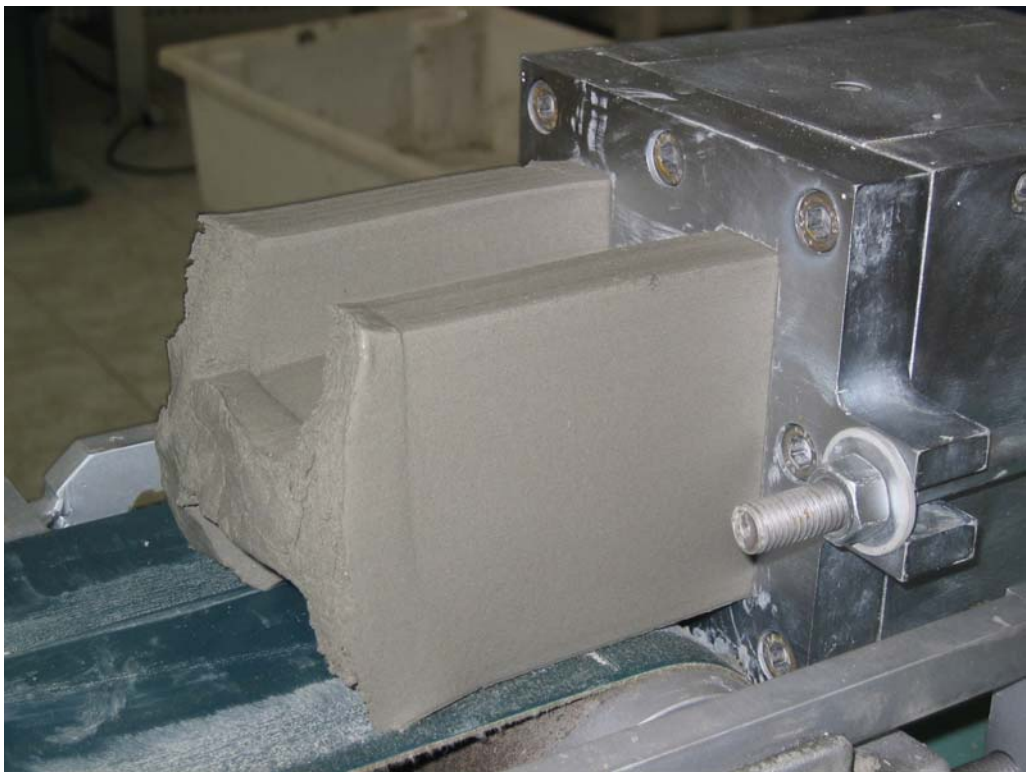


Figura 18. Conformação de uma pasta de cimento Portland por extrusora de rosca contínua, com o formato de 'H' graças ao projeto e construção do bocal adequado ao material.

Para a extrusora contínua, houve a necessidade de se desenvolver e construir um bocal adequado para a reologia cimentícia. Grande atenção foi destinada aos ângulos internos (tão suaves quanto possíveis sem, entretanto, resultar em comprimento exagerado ao bocal) e à facilidade de montagem e manutenção. Inicialmente, o bocal foi entalhado em madeira para avaliar as condições da futura usinagem do bocal em aço e antever o comportamento da extrusão do cimento Portland. Depois, com algumas pequenas modificações, o bocal foi construído em aço SAE1020 e, em seguida, revestido por cromo duro.

Uma esteira de PVC foi adaptada na saída do bocal para o transporte dos extrudados com até 50cm de comprimento. A figura 18 mostra o momento da extrusão bem sucedida de uma pasta de cimento Portland, após os extensos estudos sobre a reologia apropriada a esse material, tema da próxima seção.

2.4.1.2 Reologia

Quando em suspensão aquosa, o cimento Portland parcialmente se dissolve contribuindo para o aumento na concentração de íons em solução e na superfície dos seus próprios grãos. Mesmo que a condição de precipitação seja atingida, pela supersaturação iônica da solução, a concentração e a força iônica dos íons remanescentes bastam para aglomerar tais grãos. Durante a extrusão, as forças de cisalhamento superam a aglomeração resultante dessa atração entre as partículas, tornando a pasta exageradamente pseudoplástica e imprópria para a extrusão.

A adição de dispersantes, entre eles o poliacrilato de sódio (PANa), auxilia na redução da quantidade de água adicionada e evita a formação de agregados. Em particular, a adição de um polímero de cadeia longa como o PANa promove repulsão entre as partículas por meio do efeito estérico; porém, devido à alta basicidade do meio ao longo do processo de hidratação (pH~11) e à elevada força iônica dos solutos (YANG 1997), os radicais carboxílicos do PANa passam a se dissociar, reduzindo a concentração de polímero adsorvido na superfície dos grãos. Isso indica que a nucleação heterogênea (sobre os grãos de cimento) dos precipitados hidratados não fica impedida de ocorrer.

Todavia, a adição dos dispersantes às misturas cimentícias também provoca a redução de suas viscosidades. Como fluídos não-newtonianos (não apresentam uma relação linear entre a tensão e a taxa de cisalhamento), as

misturas cimentícias não podem prescindir de altas viscosidades aparentes, um requisito para a mecânica da extrusão. Misturas pouco viscosas causariam um contra-fluxo do material pelo intervalo entre a parede da câmara de extrusão e a rosca. Nesse caso, a viscosidade pode ser aumentada após a introdução do dispersante pela adição de materiais inorgânicos ou orgânicos.

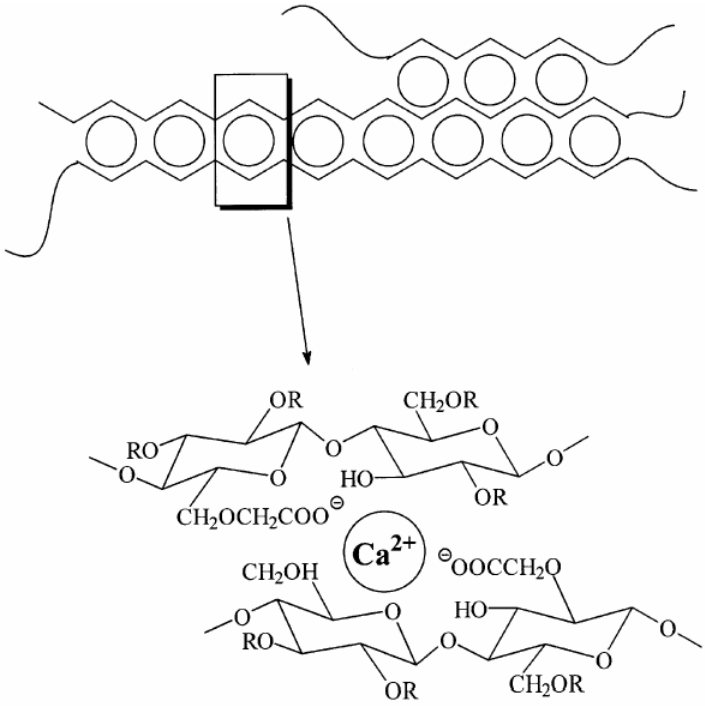


Figura 19. Formação de associações do tipo 'casca de ovo' pela ligação cruzada de íons cálcio, Ca^{2+}, com os grupos carboxílicos de diferentes cadeias do Na-CMC (CLASEN 2001).

Entre os materiais inorgânicos, de preferência aqueles que contribuam para o aumento do grau de empacotamento (ϕ) sem resultar fluídos dilatantes. A sílica ou a areia são candidatas, desde que haja um controle granulométrico e da área superficial específica. Entre os orgânicos, podem ser citados aqueles derivados da celulose ou a celulose propriamente dita. Para o primeiro caso, o mais indicado é o Na-CMC (carboximetilcelulose de sódio). Esse celulósico iônico expande em contato com água, aumentando sua viscosidade em função

da interação eletrostática entre os grupos laterais com carga. Particularmente, o Na-CMC interage com os íons Ca^{2+} em solução que então realizam a ligação cruzada entre as cadeias desse polímero, como mostra a figura 19. Esse efeito é também um dos responsáveis pela manutenção do formato adquirido depois da extrusão.

Até agora, o que difere as pastas cimentícias das argilosas é o fato dessas últimas poderem sofrer deformações superiores as primeiras devido à morfologia de suas partículas: geralmente plaquetas planas e com hidroxilas nas superfícies. Assim, as partículas de argila são capazes de deslizar umas sobre as outras graças à água intersticial que atua como lubrificante (RIBEIRO 2005). Para reproduzir tal efeito nas pastas cimentícias, é necessária a adição de materiais orgânicos ou inorgânicos peculiares.

Entre os materiais inorgânicos, argilas (exceto as montmoriloníticas que incham em contato com água) e o hidróxido de cálcio (cal hidratada (CH-I), $Ca(OH)_2$) são candidatos em função do baixo custo, ainda que relacionados à freqüente redução na resistência mecânica dos extrudados. Entre os materiais orgânicos, os derivados da celulose não-iônicos como metil- ou etilceluloses são os mais indicados. Nesse caso, sua adição deve preceder à do Na-CMC para privilegiar sua adsorção às superfícies das partículas e o conseqüente desempenho esperado. Como são solúveis em água, certas substâncias precisam ser adicionadas às misturas cimentícias (em razão da cura úmida) para realizar as ligações cruzadas entre as cadeias desse polímero, tornando-o insolúvel em água. O ácido cítrico cumpre bem essa função.

Por fim, para evitar que uma parte considerável da pressão aplicada à mistura durante a extrusão seja dissipada pelo seu atrito com as paredes da

extrusora, recomenda-se a incorporação de lubrificantes nas formulações, em proporções de até 5% em peso do cimento Portland. Os mais comuns são: estearato de cálcio ou sódio, poli- ou etilenoglicol (EG, PEG) e glicerina.

2.4.1.3 Formulações

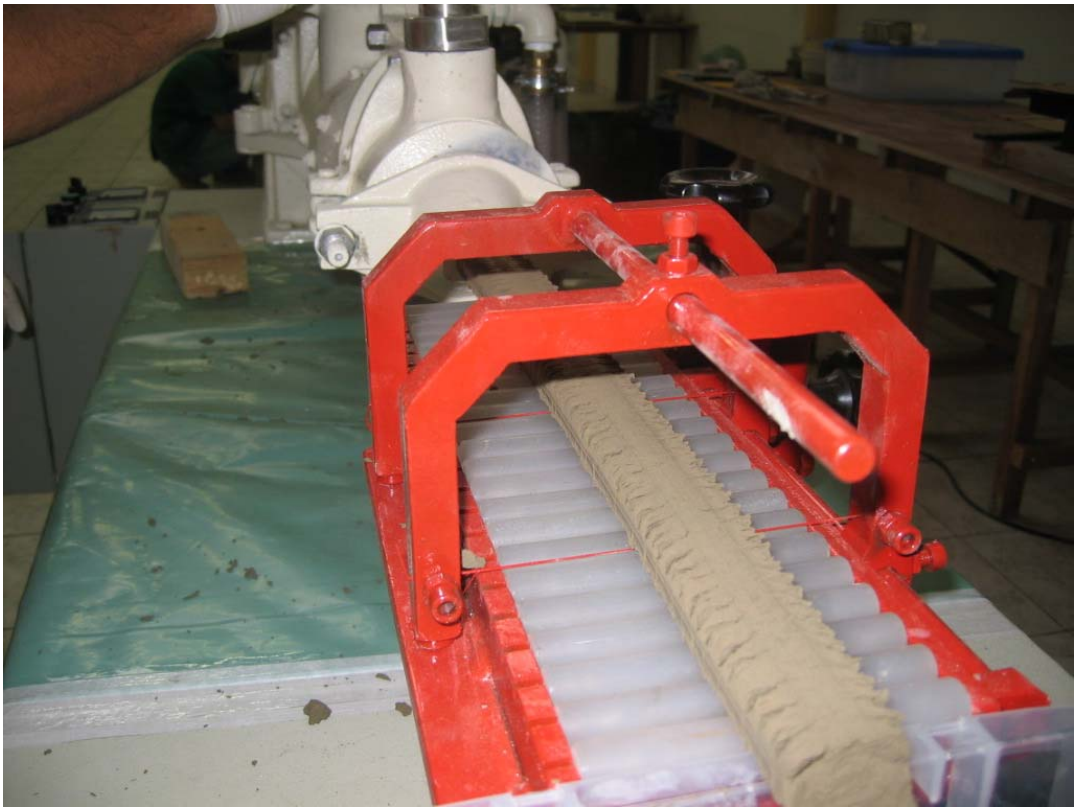


Figura 20. Insucesso na extrusão da formulação bem-sucedida para a extrusora de pistão (Formulação A, tabela 7), agora conformada em equipamento contínuo. Fendilhamento na superfície indica uma mistura pobre em plasticidade.

Todo o conhecimento descrito na seção anterior foi colocado em prática nesta seção a fim de que algumas formulações fossem planejadas. A dispensa por reômetros adequados para avaliar as misturas apenas tornou o processo mais laborioso até que fossem eleitas algumas formulações bem-sucedidas: umas com vistas à demonstração de possíveis aplicações e outras destinadas a entender as forças de adesão. Os primeiros trabalhos realizados na extrusora

contínua com bocal retangular convencional (figura 20) basearam-se naqueles que lograram êxito em extrusora de pistão, figura 21 (Formulação A, tabela 7).

Figura 21. Conformação em curso, pela extrusora de pistão, da mistura com Formulação A descrita na tabela 7 em seções transversais diversas.

Neste ponto, foi possível notar as diferenças entre as duas extrusoras: a possibilidade da aplicação de pressões mais elevadas torna a extrusora de pistão muito menos sensível a reologia da pasta, capaz inclusive de extrudar certas composições que apresentariam defeitos ou que seriam impossíveis de extrudar com uma extrusora de rosca. Isso ocorre porque a pressão aplicada diminui o volume de vazios entre as partículas, de forma que o volume de água capilar antes deficiente, agora é capaz de preencher tais vazios. Logo, forças capilares se desenvolvem com capacidade para suportar a tendência do material se deformar proporcionalmente à energia elástica armazenada ao adentrar o bocal. Por outro lado, numa extrusora contínua com rosca sem-fim, onde o fluído viscoso é transportado pelo cisalhamento exercido pelo fuso rotativo (graças à existência de lâminas nas laterais da câmara estacionária de extrusão), a pressão aplicada sobre o material a extrudar fica limitada pela

potência do motor ou pelo ângulo da rosca. Com isso, exige-se a adição de um volume maior de plastificante à mistura para o sucesso da extrusão.

Tabela 7. Formulações utilizadas para a extrusão dos materiais cimentícios neste trabalho. A mistura ocorre de acordo com a ordem vertical de uma formulação, isto é: aglomerante + (água+dispersante) + plastificante + espessante + lubrificante; de forma mecanizada (mistura eletromecânica de dupla hélice, marca GPaniz, 15L) por 15min. (#) adicionado ao espessante.

Ingredientes	**Formulação (relações em peso de aglomerante)**		
	A	**B**	**C**
Aglomerante	CPII-E (1)	CPII-E (1)	CPII-E (1)
Dispersante	PANa (0,03)	Ác. Cítrico (0,015)	PANa (0,005)
Água	(0,25)	(0,25)	(0,30)
Plastificante	-	HEC-LR (0,015)	CH-I (0,10)
Espessante	NaCMC (0,01)	Sílica (0,10)	Sílica (0,05) Celulose (0,01) NaCMC (0,0025)
Lubrificante	EG# (0,02) Glicerina (0,02)	Glicerina (0,03)	EG# (0,0075) Glicerina (0,02)

Portanto, na seqüência dos trabalhos, incorporou-se hidroxietilcelulose (HEC) à mistura cimentícia, cuja estrutura molecular é mostrada na figura 22, para reparar o fendilhamento da superfície dos extrudados apresentados pela Formulação A. Isso deu origem à Formulação B, que por sua vez, apresenta um comportamento reológico bastante distinto de acordo com o peso molecular e o teor do polímero incorporado. A adição de HEC-HR (PM~$1,3.10^6$) ou HEC-MR (PM~$7,2.10^5$), mesmo em teores tão baixos quanto 0,25% em peso do cimento Portland, foi responsável por um fluído extremamente pseudoplástico, como mostra a mesma figura 22. Isso significa que ao adentrar a zona estática, a pasta cimentícia adquire uma viscosidade aparente muito superior àquela da mesma pasta ainda situada na câmara de extrusão, o que obstrui a extrusão do material. Tal dificuldade foi superada mediante a extensão da rosca até as proximidades do bocal (FEKETE 2004) e pela utilização do mesmo polímero, mas com menor peso molecular, o HEC-LR (PM~$9,0.10^4$), em teor de até 1,5%

em peso do CPII-E. Para não influenciar na plasticidade satisfatória que o HEC propiciou à mistura, o Na-CMC foi substituído pela sílica como espessante.

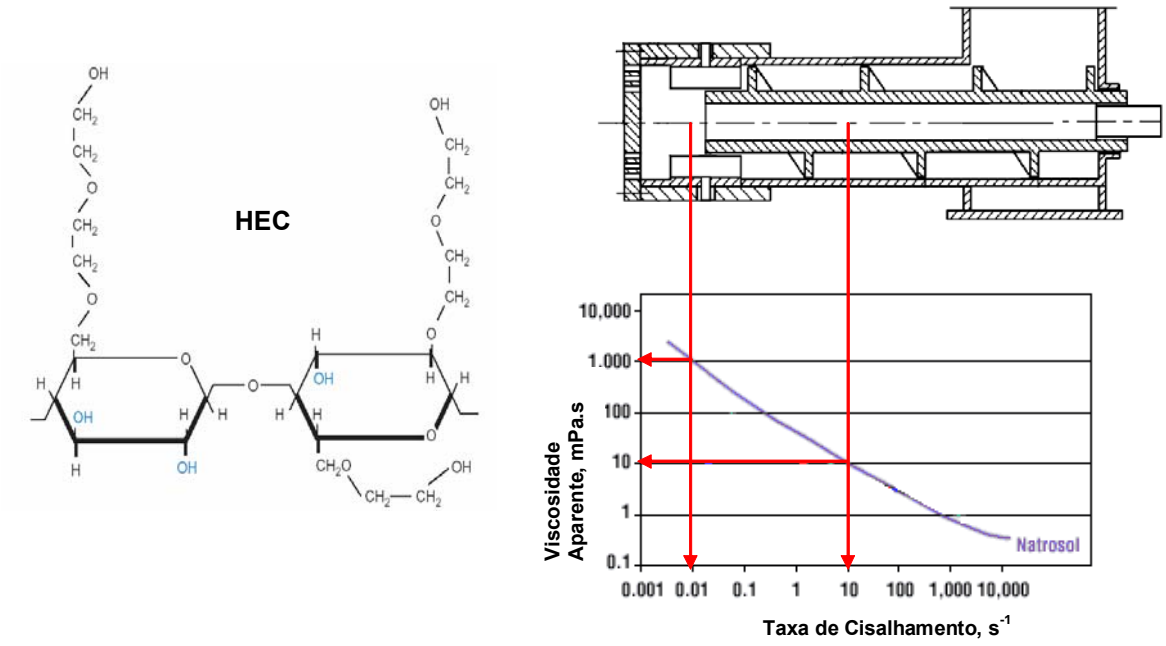


Figura 22. Estrutura molecular idealizada para o HEC (esquerda); comportamento reológico pseudoplástico de misturas com HEC e problemas correlatos durante a extrusão das pastas cimentícias assim formuladas (direita).

Experiências posteriores mostraram a viabilidade técnica da substituição do HEC-LR pela cal hidratada como modificador de reologia (plastificante), porém na proporção de 10% em peso de CPII-E, como descreve a Formulação C na Tabela 7. Deve-se salientar que a utilização da cal anulou os problemas de reologia apresentados na figura 22 pelo HEC. O mesmo ocorre quando se utiliza argila como plastificante, todavia, durante a cura por imersão em água verifica-se a ruptura do extrudado por inchamento, nesse caso, decorrente da interação da água com as camadas da argila, principalmente as bentoníticas. A Formulação C, por sua vez, necessita de um teor de água ligeiramente superior às demais, por causa do também superior teor de sólidos. Ainda, tal formulação

permite a adição de celulose para o aumento da viscosidade e da resistência à verde da pasta cimentícia.

Todas essas formulações já seriam o bastante para predizer o sucesso da extrusão propriamente dita caso não fosse necessário variar o formato desejável para os extrudados, visando múltiplas aplicações. Como a pressão numa extrusora resulta na direção oposta à do fluxo do material, os valores mais elevados ocorrem na entrada do bocal (CHIRUVELLA 1996). Portanto, o sucesso quanto ao comportamento reológico de uma formulação para um dado tipo de bocal não necessariamente será o mesmo após modificações em seu desenho. Assim, para facilitar a discussão dos resultados, eventuais alterações relativas a algumas das formulações constantes na tabela 7 serão incluídas na próxima seção.

2.4.2 CARACTERIZAÇÕES

Assim como na prensagem, a principal caracterização desta seção foi destinada à avaliação da resistência mecânica do material cimentício e dos seus componentes extrudados. Para a caracterização do material, corpos-de-prova prismáticos foram ensaiados no equipamento da figura 12, basicamente quanto as resistências à compressão, à flexão em três pontos (ASTM C-1161, L= 45 mm) e à compressão diametral. Nesse caso, a preparação dos corpos-de-prova de componentes obtidos pela extrusão contínua (figura 18) consiste da extração de cilindros realizada com serra-copo diamantada como mostra a figura 23.b. A opção pelo formato cilíndrico dos corpos-de-prova para o ensaio mecânico desses extrudados visa caracterizar o material sem a influência de defeitos da superfície. Isso pode ser conseguido com relativo êxito a partir do

ensaio de compressão diametral, por meio do dispositivo da figura 23.c. Ainda assim, todos os corpos-de-prova então extraídos foram retificados num torno para a melhor distribuição da carga ao longo dos 50mm de comprimento do cilindro, com 25mm de diâmetro. Quando obtidos pela extrusora de pistão, os corpos-de-prova prismáticos, com dimensões de 20x70x15mm^3, dispensam os preparativos acima.

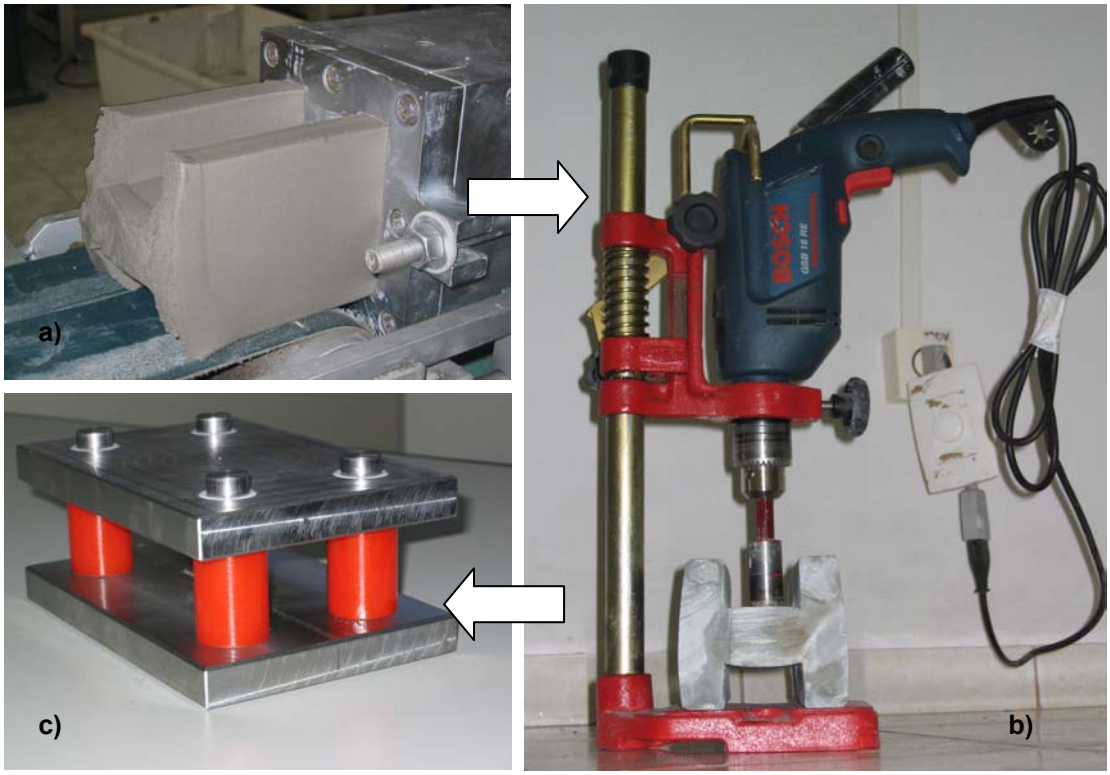


Figura 23. a) Extrudado cimentício (10x10x50cm^3); b) Aparato para extração de cilindros das faces de (a) por serra-copo diamantada refrigerada por água e com velocidade controlada; c) Dispositivo para ensaio mecânico de ruptura por compressão diametral (diâmetro 25mm).

Esses mesmos corpos-de-prova cilíndricos também são utilizados para avaliar o módulo de Weibull das formulações extrudadas. O procedimento é o mesmo anunciado para as amostras prensadas na seção 2.3.2.1, porém, utiliza-se σ_f proveniente dos ensaios à compressão diametral (σ_D). Uma vez de

posse do valor de *m*, é possível ainda correlacionar a resistência à compressão diametral com a resistência à flexão em 3 pontos (σ_B) conforme a equação 7:

$$\frac{\sigma_B}{\sigma_D} = \left[2(m+1)^2\right]^{1/m} \qquad (7)$$

Particularmente, isso é importante para tirar conclusões sobre o "efeito escala" quando o volume dos corpos-de-prova dos perfis extrudados aumenta. Para tanto, esses perfis são submetidos ao ensaio mecânico a partir de corpos-de-prova com relação vão/altura de 3:1 na flexão em 3 pontos, e com 1:1 na compressão simples. Para que seja possível comparar apenas as tensões resistentes, os parâmetros geométricos (momento de inércia à flexão, *M*, e posição do *CG*) dos perfis 'H' (figura 24.a) são considerados pela equação abaixo:

$$\sigma_B = \frac{M}{I_z}(y_{CG}) \qquad (8)$$

Em contrapartida, tais ensaios permitirão especular sobre o desempenho dos perfis cimentícios extrudados com formato 'H' como possíveis elementos representativos de vigas ou pilares. A figura 24.b mostra o equipamento usado nos ensaios (Instron 8506), com taxa de deslocamento = 0,005mm/s na flexão e 0,01 mm/s na compressão. Os resultados seguintes, para cada formulação, se referem ao valor médio para a ruptura de no mínimo 5 corpos-de-prova.

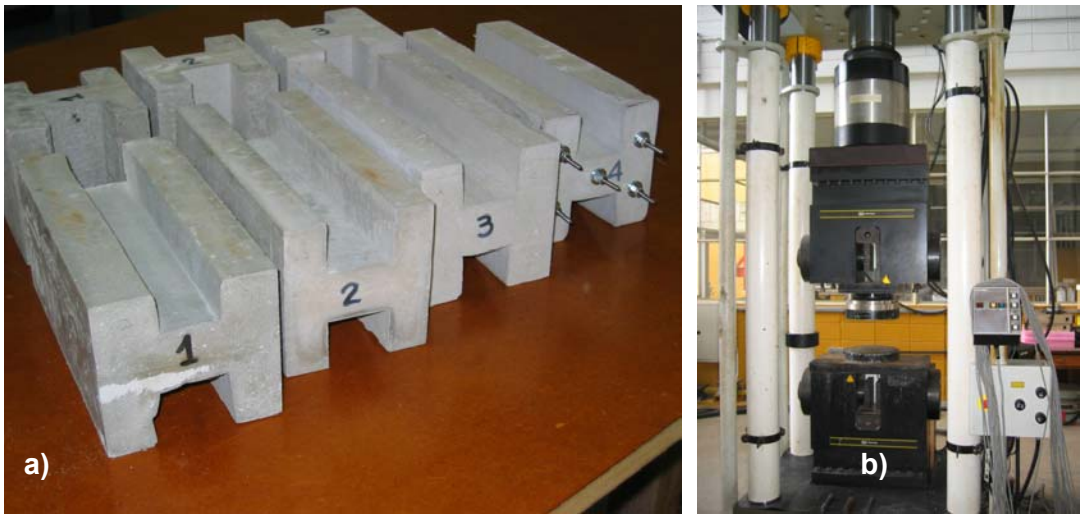


Figura 24. a) Corpos-de-prova representativos dos extrudados cimentícios para ensaios à flexão e à compressão; b) Máquina de ensaio do SET-EESC-USP utilizada para a realização dos ensaios mecânicos supracitados.

2.4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Embora a Formulação A não tenha sido aproveitada para a extrusão dos perfis de cimento Portland, o seu desempenho mecânico foi avaliado pela extrusora de pistão da figura 21. As demais formulações foram caracterizadas como descrito na seção anterior. O ensaio de compressão diametral (σ_D) é o primeiro a ser realizado. Assim, obtém-se o módulo de Weibull (m) da maneira descrita na seção 2.3.2.1, e, pela equação (7), estima-se a resistência à flexão em 3 pontos (σ_B) para um corpo-de-prova com volume similar ao ensaiado na compressão diametral (cerca de 25cm^3). Isso é importante para avaliar o "efeito escala". Finalmente, o ensaio mecânico de resistência à compressão simples é o último a ocorrer. Os respectivos resultados estão na tabela 8.

A análise da tabela 8 mostra que todas as formulações propostas para a extrusão dos materiais cimentícios foram capazes de proporcionar módulos de Weibull aceitáveis. A resistência mecânica não sofreu variação considerável

entre as formulações, exceto a C''' discutida a seguir. Como previsto, aumentar o módulo de Weibull só foi possível depois da introdução de uma segunda fase à matriz cimentícia, como fibra (Formulação C'') ou areia (Formulação C'), mesmo em baixos teores. Aliás, essas duas últimas formulações são extensões da Formulação C descrita na seção 2.4.1.3, considerada mais bem sucedida do que a Formulação B, citada com freqüência nos artigos e patentes do gênero (SHAH 1999).

Tabela 8. Caracterização dos extrudados cimentícios conforme suas Formulações (2.4.1.3): massa específica (ρ); módulo de Weibull (m); resistência à compressão (σ_C) e à flexão (σ_B), esta última derivada da equação (7). Corpos-de-prova permanecem ao ar à T_{AMB} nas 24h que antecedem os ensaios mecânicos.

FORMULAÇÃO	ρ (g/cm^3)	σ_C (MPa)	σ_B (MPa) = σ_1	m
A	1,9	80 ± 10	7 ± 1	7
B	1,9	50 ± 5	7 ± 1	7
C	1,9	60 ± 5	7 ± 1	7
C'	1,9	50 ± 5	7 ± 1	8
C''	1,8	50 ± 5	8 ± 1	9
C'''	2,0	80 ± 10	20 ± 3	7

Extensões da Formulação C (relações em peso de CPII-E): C' = C + 0,25 areia # 30-40 (500-350μm, M. Jundu) + 0,025 látex SB (Rhodopas, Rhodia); C'' = C + 0,002 fibras PVAl (Kuraray, Japão) + 0,02 água; C''' = C – 0,1 CH-I + 0,05 cal de pintura (Itaú) + 0,02 água.

Um dos motivos é o fato da Formulação C incluir apenas ingredientes de baixo custo, enquanto a Formulação B incorpora um plastificante de alto custo: o HEC (~ R$ 20/kg). Reside também no HEC outro ponto de desvantagem da Formulação B: por se tratar de um polímero que permanece solúvel em água, é preciso incorporar uma substância à mistura cimentícia capaz de com ele realizar ligações responsáveis por sua insolubilização. O ácido cítrico é uma dessas substâncias, todavia, sua adição em relação inferior a 1:1 em peso com o HEC mantém insatisfeita a condição de ligações cruzadas entre as cadeias. Isso implica em drástica queda na resistência mecânica dos extrudados com tal

formulação: σ_C = 25MPa e σ_B = 5MPa, também observado por DOS SANTOS (1997). Aumentar a relação para 5:1, por exemplo, provoca forte aceleração na reação de hidratação da formulação, a ponto do fim do tempo de pega ocorrer ainda durante a mistura mecanizada.

No mais, a Formulação C''', em relação às outras do mesmo gênero C, foi a única em que se verificou a ausência de hidróxido de cálcio precipitado na água onde foram curados os perfis ao longo de 7dias. A princípio, durante a hidratação há uma disputa pelo consumo do Ca^{2+} livre entre as cadeias de Na-CMC e a sílica, solubilizada em pH ~ 11. Isso confirma os resultados da seção anterior onde se demonstrou que os íons livres de Ca^{2+} presentes na solução de cura baixam a resistência mecânica dos materiais cimentícios. É preciso destacar que a resistência à flexão considerada baixa neste estudo, σ_B ~ 7MPa, é muito superior à mesma resistência dos concretos usuais, com σ_B ~ 2MPa.

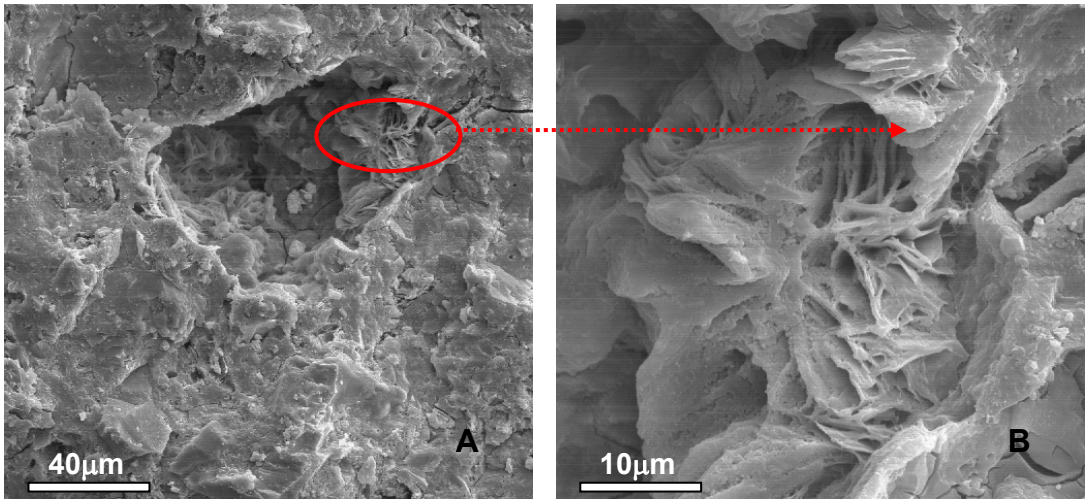


Figura 25. MEV da superfície de fratura de um corpo-de-prova extrudado: a) microestrutura; b) detalhe da fibra de celulose protegida da provável ação alcalina pela adição de sílica moída.

A figura 25 é um bom indício sobre a efetividade das suposições acima, porque ao contrário das demais Formulações C, na C''' ainda foi possível

constatar fibras de celulose intactas na matriz cimentícia. Finalmente, vale ressaltar que os perfis extrudados ‘H’ com a Formulação C’’’ se equiparam às placas prensadas com o mesmo cimento Portland, em termos de resistência mecânica. A importância desse fato pode ser visualizada na tabela 9: mesmo com uma queda depois do aumento na escala de conformação, a resistência mecânica à flexão continua satisfatória sob o ponto de vista estrutural.

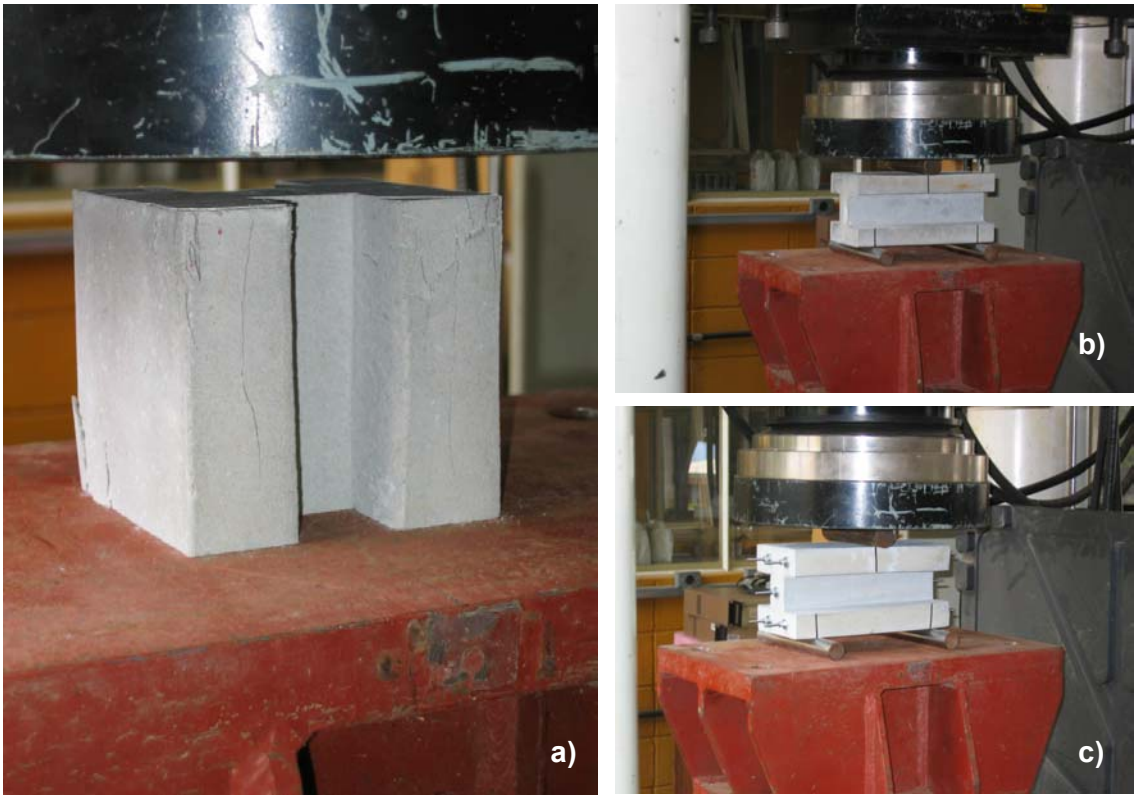


Figura 26. a) Ruptura de um corpo-de-prova extrudado com a forma de um perfil ‘H’ após ensaio de resistência à compressão; b) Ensaio de ruptura por flexão em 3 pontos do perfil extrudado com o formato ‘H’; c) idem (b), porém em corpo-de-prova com 5 barras metálicas passantes levemente tracionadas, para simular a protensão (Formulação C’’’’ da tabela 9).

Essa tabela 9 traz os números das resistências à compressão (figura 26.a) e à flexão dos perfis extrudados (figura 26.b), neste último caso a partir de corpos-de-prova com volume, em média, 60 vezes maior do que aqueles da tabela 8. Os resultados mostram que a resistência à flexão foi perfeitamente estimada a partir dos parâmetros que resultaram da caracterização de cada

formulação, como mostra a Coluna IV. Outro fato que chama a atenção é a proximidade das resistências medidas com as mínimas resistências estimadas, o que a princípio se deve à população de defeitos nas superfícies dos perfis extrudados (lembrando que as estimativas foram baseadas pela compressão diametral, menos sensível a esse tipo de defeitos).

Tabela 9. Resistência à compressão (σ_C) e à flexão em 3 pontos (σ_B) dos perfis de cimento Portland extrudados com as Formulações C e suas extensões. Na coluna IV, a resistência à flexão é estimada aplicando-se os dados de cada formulação na tabela 8 à equação (4). A coluna V mostra a relação entre resistências à flexão de corpos-de-prova com a mesma formulação, porém volumes diferentes: avaliação do "efeito escala".

Formulação	σ_C (MPa)	σ_B (MPa) = σ_2	$\sigma_{2Estimado}$ (MPa)	σ_2/σ_1
C	40 ± 5	3,2 ± 0,3	3,2 – 4,1	0,40
C'	45 ± 5	3,5 ± 0,3	3,5 – 4,7	0,50
C''	35 ± 5	4,2 ± 0,4	4,4 – 5,7	0,53
C'''	60 ± 5	7,8 ± 0,6	7,6 – 10,3	0,39
C''''	-	5,0 ± 0,3	-	-

Formulação C'''' = Formulação C + 5 barras metálicas passantes tracionadas (Figura 26.c).

No entanto, é pela adição de uma segunda fase (areia (C') ou fibra (C'')) à matriz cimentícia que os melhores desempenhos quanto ao 'efeito escala' são obtidos: aumento de 25% na relação σ_2/σ_1 comparado às Formulações C e C'''. Isso graças ao pequeno aumento no módulo de Weibull conseguido depois da adição de um baixo teor de areia #30-40 ou de irrisória quantidade de fibras de PVAl (Kuralon RF400: 6mm x 0,2mm), embora sua desagregação prévia por um agitador mecânico lhe confira expressivo volume. O fato é que ainda assim, tais adições requerem alguns cuidados para não prejudicar a reologia da pasta de cimento Portland. As fibras, após a desagregação, são borrifadas por água antes da adição para não adsorver parte da água capilar da mistura. Por sua vez, a areia é molhada por látex com menor capacidade de realizar ligações

hidrogênio com a água, a fim de reduzir o grau de atrito entre suas partículas e, assim, evitar um comportamento pseudoplástico exagerado.

Paralelamente, a mesma tabela 9 traz o sucesso da adição de longos filamentos sobre a resistência mecânica à flexão dos perfis extrudados 'H'. Basta comparar os valores das Formulações C e C'''' para constatar o aumento de 50% desta última em relação à primeira, apenas pela leve tração das barras metálicas delgadas e passantes pelos furos deixados pela 'aranha' anexada ao bocal 'H' (figura 27). É possível que a posterior injeção de resina auxilie na melhor transmissão dos esforços entre o aço e a matriz cimentícia, porém, é certo que a vantagem dessa 'protensão' será ainda mais contrastante sobre a Formulação C''', que confirmou as expectativas de melhor resistência à flexão.

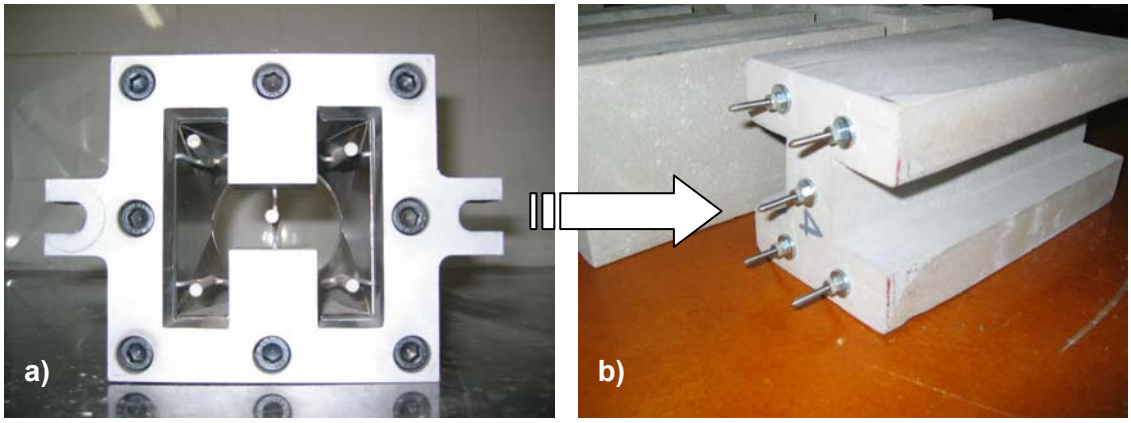


Figura 27. a) Elemento adicionado ao bocal 'H' (também conhecido por 'aranha'), com o intuito de incorporar furos longitudinais ao extrudado cimentício durante a conformação; b) Extrudado cimentício com barras metálicas passantes, levemente tracionadas contras as faces do corpo.

Os filamentos longos também cumprem uma importante função: evitar fraturas catastróficas dos materiais cimentícios – o que pode ser constatado durante os ensaios de amostras assim preparadas (Figura 26.c). Nesse caso, a trinca não propaga além da linha neutra, quando os filamentos de aço da seção tracionada do perfil extrudado 'H' passam a se deformar para resistir à tensão

atuante. A utilização desses perfis como vigas ou pilares já não é um sonho tão distante depois deste trabalho.

Por fim, outro fato importante foi confirmado pelos resultados da tabela 9. Novamente, as formulações que privilegiaram um maior empacotamento, a saber, C' e C''', foram as mesmas que se mostraram menos sensíveis ao 'efeito escala' sobre a resistência à compressão. Essa resistência, para um material cimentício, tem sido estimada pela seguinte relação:

$$S = S_0 \exp(-bP) \qquad (9)$$

sendo S e S_0 as resistências à compressão real e teórica, respectivamente, e P é a porosidade do material (LAWRENCE 1998). O fundamento oculto por essa equação é a deformação lateral (ε_y) que o material sofre quando solicitado na direção ortogonal (σ_x), a qual tende a rompê-lo por tração. Nesse caso, a lei de Hooke generalizada, equação 10, correlaciona ambos os parâmetros a partir de um índice característico do material, o coeficiente de Poisson, ν, e do seu módulo de elasticidade, E. De fato, é o módulo de elasticidade E quem cresce exponencialmente a partir da redução na porosidade, o que significa que a deformação lateral que traciona o material é reduzida. Em outras palavras, ele resiste a uma tensão de compressão superior.

$$\varepsilon_y = -\nu(\sigma_x/E) \qquad (10)$$

3. DURABILIDADE

3.1 DEFINIÇÕES

A durabilidade de um material é o parâmetro que, de fato, dita o sucesso de um produto. Assim, todas as iniciativas que marcaram este trabalho seriam inócuas caso ele não abordasse esse parâmetro. Já nas seções 2.3.3 e 2.4.3 o tema foi abordado, mas de forma indireta. Lá, os resultados mostraram que a presença do íon cálcio Ca^{2+} em solução, propositalmente inserido em cura ou dissociado das fases hidratadas do cimento Portland, provoca uma redução na resistência mecânica comparada aos valores tanto de uma amostra "controle" quanto ao das amostras curadas em temperaturas elevadas. A diferença entre as amostras "controle" e aquelas curadas em temperaturas elevadas é que as últimas não apresentam queda na resistência mecânica quando submetidas à nova imersão em solução alcalina ou cura prolongada. As razões para tanto serão exploradas com detalhes no próximo capítulo.

De qualquer forma, isso demonstra que certas etapas do processamento dos materiais cimentícios, entre elas a cura, podem privilegiar a manutenção da resistência mecânica ao longo da vida de seus componentes em serviço. A importância disso deriva das caracterizações dos extrudados na seção 2.4.3. Suponha que um componente com formulação C''' seja projetado para resistir a uma tensão atuante próxima à sua resistência à flexão (8MPa). Os coeficientes de segurança usualmente empregados nos cálculos reduziriam a resistência de projeto para ~ 6MPa, o que ainda assim é o dobro da resistência atuante

(formulação C → σ_B = 3MPa) se o componente for submetido a um ambiente alcalino como acima descrito. É por isso que entendemos a durabilidade como algo mais amplo do que apenas proteger as armaduras de aço contra corrosão, embora o capítulo passado tenha demonstrado a importância delas.

A proposta para aumentar a durabilidade que foi desenvolvida ao longo deste trabalho consiste em impregnar materiais cimentícios por um precursor orgânico de sílica conhecido por TEOS. Em linhas gerais, tanto a resistência do material em si como a dos seus eventuais reforços metálicos são preservadas por meio desse tratamento, o qual constitui uma alternativa ao controle da durabilidade pela interferência sobre o processamento como, por exemplo, cura em temperatura elevada. O TEOS, tetraortosilicato de etila (figura 28), é muito utilizado em indústrias de tintas, por exemplo, e as razões pela sua utilização em materiais cimentícios, bem como a metodologia adequada, são explicadas na seção a seguir. Aqui, cabe ainda ressaltar alguns pontos correntes atrelados à durabilidade desses materiais.

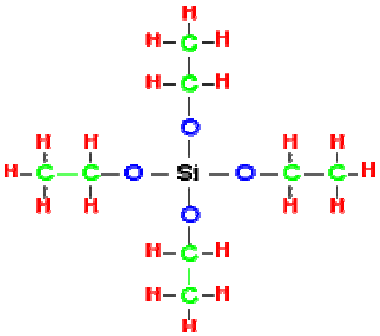


Figura 28. Estrutura molecular do “TEOS” ou tetraortosilicato de etila ($Si(OC_2H_5)_4$).

A principal razão para se correlacionar a durabilidade com a redução da porosidade deriva do fato que determinados agentes deletérios (geralmente íons em solução) podem se cristalizar no interior dos poros. As tensões assim

originadas podem romper o material cimentício. SCHERER (1999) equacionou o problema da seguinte forma: as tensões geradas sobre as paredes dos poros dependem de fatores tais como o tamanho do poro, a energia de interface entre o cristal e a parede do poro (γcs), e a tendência à flexão para os cristais aciculares. Mesmo quando a pressão oriunda da cristalização é alta, a tensão existente em um único poro não é capaz de romper o material, uma vez que age sobre um volume muito pequeno deste. Para que a fratura ocorra, esse efeito deve se estender por uma região extensa o bastante para que o campo de tensão assim gerado possa interagir com os defeitos críticos que controlam a resistência do material. No caso dos materiais cimentícios, um fenômeno dessa natureza requer que a força motriz (supersaturação da solução no poro) seja suficiente para permitir o crescimento dos cristais além daqueles poros cujos raios controlam a permeabilidade do corpo cimentício.

Sob esse aspecto, as práticas mais comuns quanto ao aumento da durabilidade dos materiais cimentícios têm sido concentradas em vedar a superfície do corpo pela aplicação de resinas poliméricas hidrofóbicas (DE VRIES 1997). Entretanto, esse tipo de tratamento pode se tornar inefetivo com o passar dos anos em função da incidência dos raios UV sobre o polímero.

Uma tentativa mais bem sucedida foi baseada na incorporação de nanopartículas de silicato de cálcio hidratado (CSH), quimicamente precipitado, no último estágio de mistura do material cimentício (SCHEETZ 2003). Com isso, é possível controlar a homogeneidade na microestrutura do compacto, uma vez que esses ‘embriões’ de CSH incorporados eliminam a condição da supersaturação da solução (nucleação homogênea) para o crescimento dos hidratados do cimento Portland. Os resultados mostraram que essa intervenção

não surte uma influência direta sobre a distribuição do tamanho dos poros, mas sobre sua conectividade no interior do corpo. O mecanismo responsável pelo aumento da durabilidade, verificado pela comparação entre corpos com até 25 anos de idade, é o aumento do caminho por onde a água deve percorrer para alcançar o interior do corpo, o que é o conhecido como “tortuosidade”.

3.2 EXPERIMENTAL

A aplicação do TEOS aos materiais cimentícios é possível, a princípio, pela alta pozzolanicidade, como prevêem as reações abaixo:

$$Si(OC_2H_5)_4 + 4H^+ + 4OH^- \rightarrow Si(OH)_4 + 4C_2H_5OH \quad (11)$$

$$Si(OH)_4 + 4Ca(OH)_2 \rightarrow Si(OCa)_4^{4+} + 4H_2O \quad (12)$$

A reação ocorre quando o TEOS é hidrolisado (11) e resulta em ácido silícico que, por sua vez, reage com hidróxido de cálcio (12), possibilitando a formação do silicato de cálcio que então ocupa os poros. Para tanto, a seguinte rotina deve ser seguida: (i) secagem inicial da amostra cimentícia à 50ºC, suficiente apenas para desobstruir o caminho de penetração do TEOS para o interior do corpo; e (ii) imersão da amostra em solução saturada de $Ca(OH)_2$ posteriormente a impregnação, a fim de garantir que todo o volume de TEOS intrudido seja consumido na reação. Conforme o método “sol-gel”, descrito no próximo capítulo, os melhores resultados para tal finalidade são obtidos pelo crescimento das partículas no sol, em pH alcalino como mostra a figura 29,

quando há repulsão mútua entre as partículas que colidem pelo movimento browniano, até que a gelificação ocorra (ROSSETTO 2005).

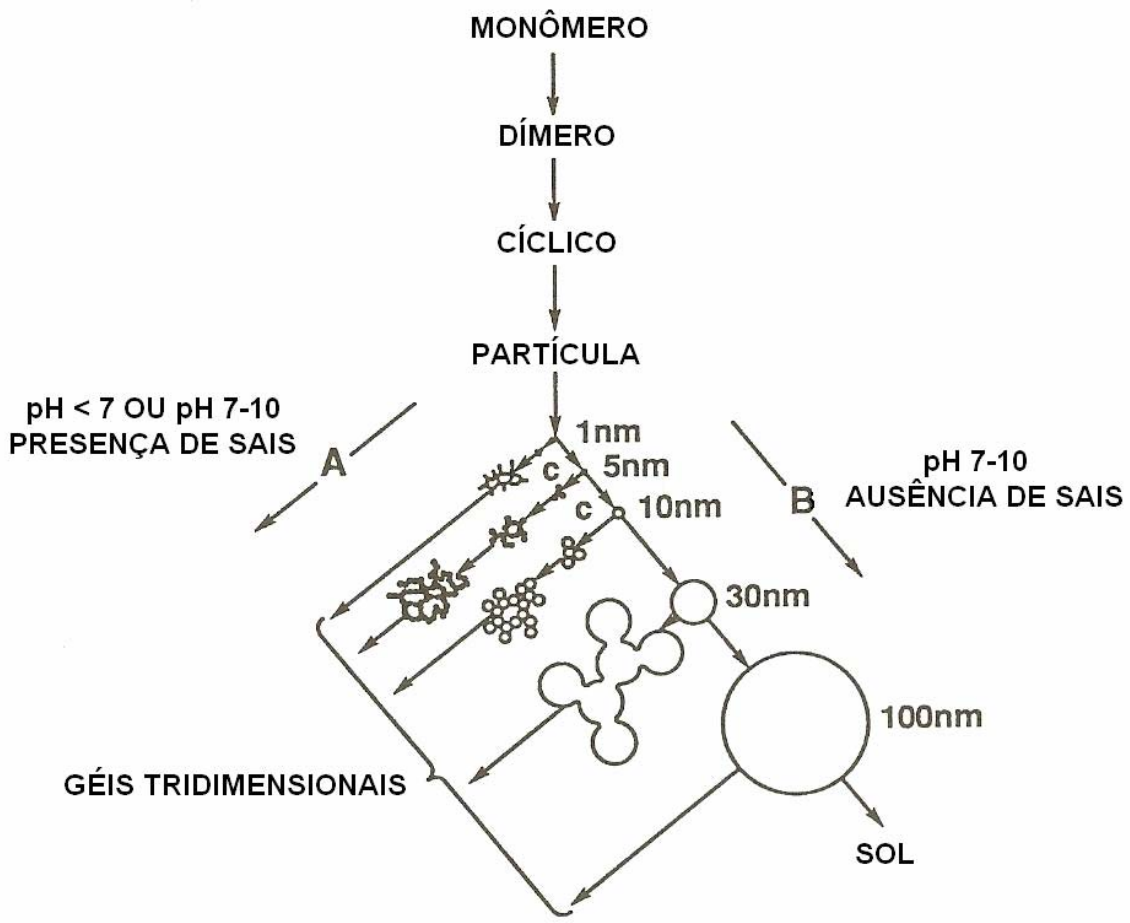


Figura 29. Comportamento de polimerização da sílica em solução aquosa pelo método sol-gel: em meio básico (B) as partículas crescem em tamanho e decrescem em número enquanto em meio ácido (A) as partículas se agregam em redes tridimensionais e formam géis. (ILER 1979)

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Conforme a figura 30, a estrutura do silicato que se forma pela reação da equação 12 é um pouco diferente em relação à do ligante cimentício, uma vez que apenas picos Q^3 e Q^4 são polarizados na análise por RMN. Isso permite inferir que o silicato formado é, propriamente dito, um gel de sílica onde alguns

pontos de adesão, ou formação das cadeias siloxano (-Si-O-Si), são frustrados pelos íons Ca^{2+} como mostra a figura 31. Apesar disso, a capacidade para vedar os poros cimentícios não é prejudicada.

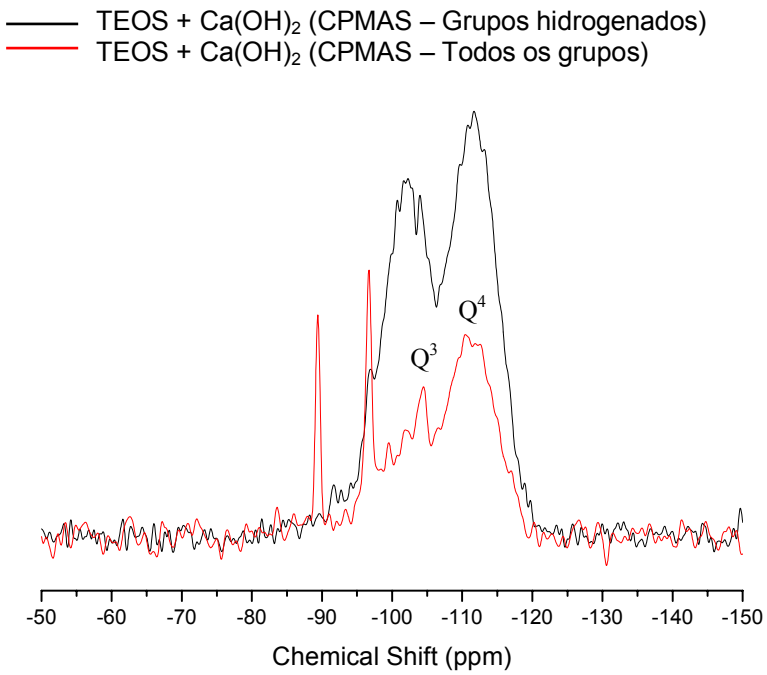


Figura 30. Espectros de RMN para polarização direta do ^{29}Si e cruzada do sistema ^{1}H-^{29}Si, em produto formado da reação por hidrólise alcalina entre TEOS e $Ca(OH)_2$.

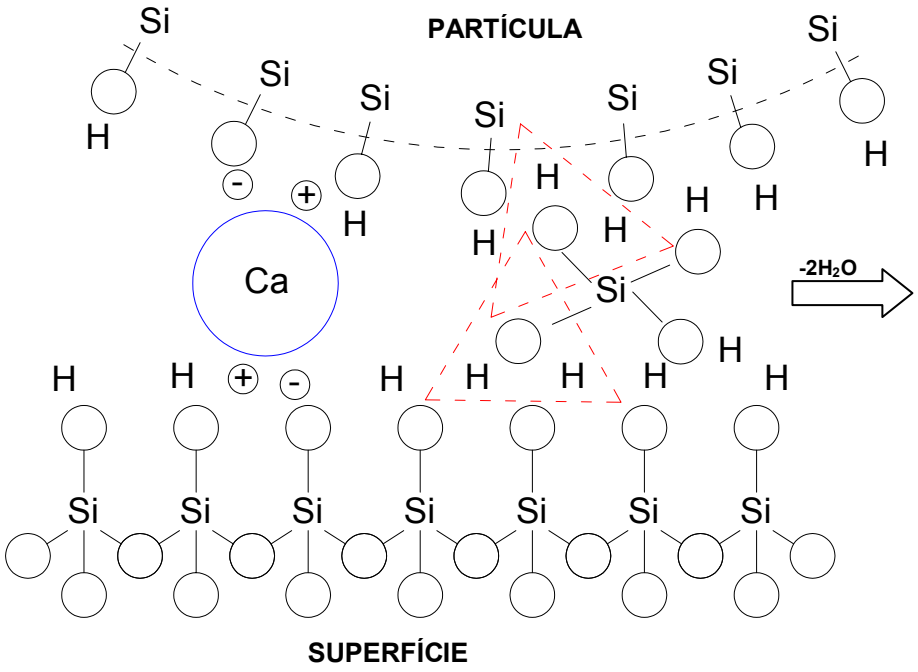


Figura 31. Adesão entre partículas de sílica gel em presença de íons Ca^{2+}. (ILER 1979)

Isso fica evidente quando os números são comparados: uma amostra 1(iii) que normalmente possui uma porosidade em torno de 9%, dita “controle”, depois de impregnada passa a apresentar porosidade em torno de 1%, dita “impregnada”. Esse é um dado importante porque mostra que a porosidade não foi completamente extinta. Agora quem passa a controlar as propriedades do material são os poros do gel que se formou no interior dos poros do material cimentício.

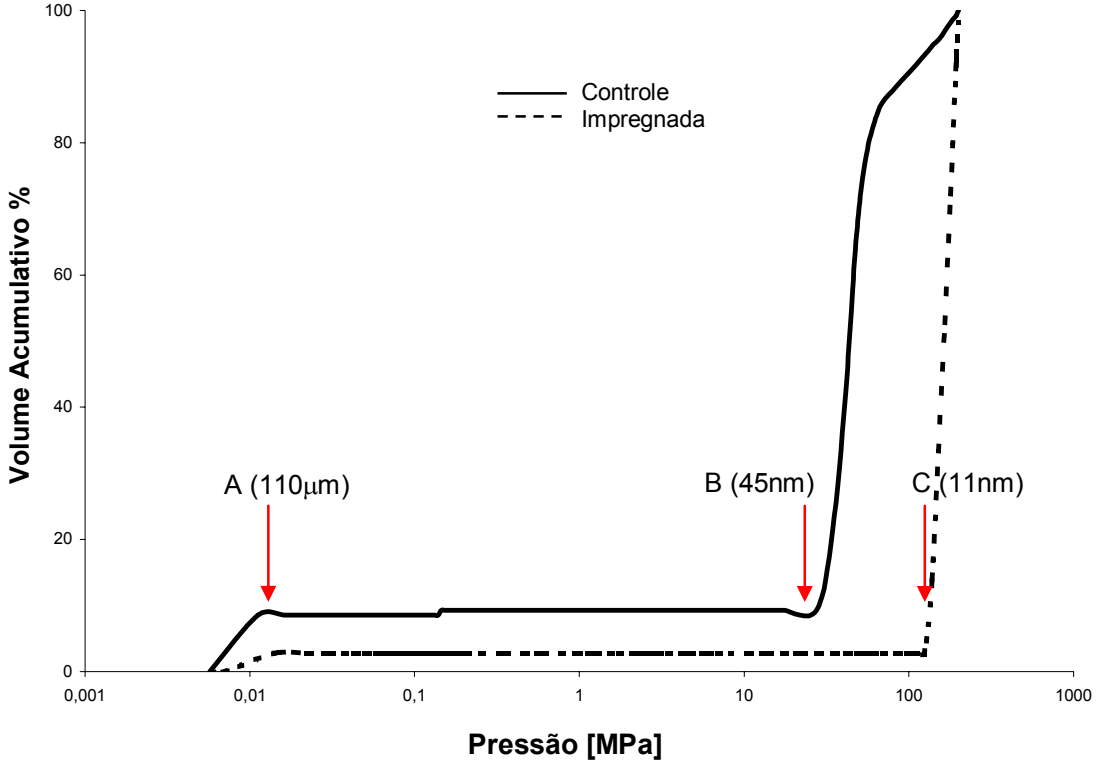


Figura 32. Porosimetria por intrusão de Mercúrio (PIM) das amostras de cimento Portland 1(ii): controle (linha cheia) e impregnadas por TEOS, como descrito no texto. Pontos A, B e C relacionam a pressão de intrusão de Hg ao tamanho do poro. (ROSSETTO 2003)

As curvas de porosimetria por intrusão de mercúrio (PIM) para amostras em condições ‘controle’ e ‘impregnada’ são mostradas na figura 32. Essa figura revela que a amostra ‘controle’ apresenta poros ao redor de 110μm (Ponto A,

intrusão em 0,011MPa), os quais são imediatamente preenchidos por mercúrio, e uma fração de poros menores que 45nm (Ponto B, intrusão em 27,5MPa). Considerando-se agora a amostra 'impregnada' por TEOS, nota-se que os poros maiores tiveram sensível redução de volume e que os poros entre 45 e 11nm (B → C na figura 32) foram totalmente preenchidos pelo silicato formado da hidrólise alcalina do TEOS. A figura 33, por sua vez, permite visualizar o efeito da impregnação sobre a superfície do material cimentício.

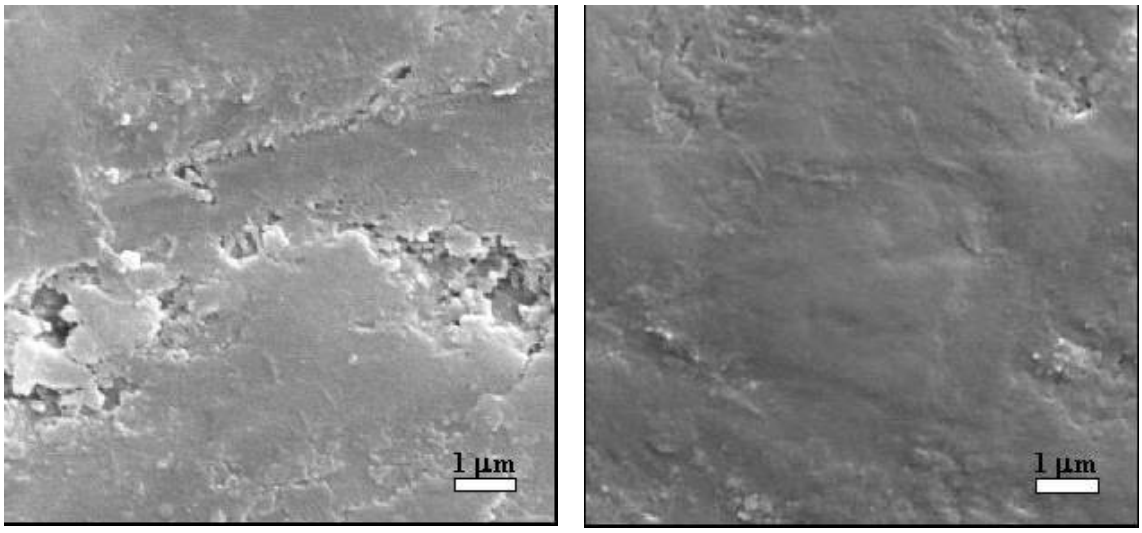


Figura 33. MEV da superfície das amostras 'controle' (esquerda) e 'impregnada' (direita).

Em termos práticos, a impregnação por TEOS causou, ainda, a redução da condutividade do íon cloreto em uma ordem de magnitude, medida pela técnica de RMT (LUPING 1992). Isso representa um bom desempenho, uma vez que aumenta o tempo necessário para que o íon alcance os poros que controlam a permeabilidade do material. Aliado a isso, a redução no tamanho dos poros torna menos deletéria a pressão desenvolvida por eventuais cristais que lá atinjam a precipitação por supersaturação, o que torna este processo de impermeabilização mais efetivo. A corrosão do aço também é dificultada.

Esses resultados confirmam a efetividade da hidrólise em meio alcalino, em termos de redução na porosidade, como prevê a figura 29. Nesse caso, as partículas do sol crescem em tamanho e diminuem em número. Isso decorre da repulsão mútua entre as partículas, carregadas superficialmente por grupos hidroxila, que colidem em função do movimento browniano. Contrariamente, a mesma hidrólise alcalina responsável pelo excelente desempenho na vedação é o motivo pela queda na resistência à flexão do material.

A resistência à flexão da amostra 'controle' que era de 23±3MPa, depois da impregnação passou a 14±1MPa. Isso porque a etapa (ii) da impregnação, ou seja, o tempo de cura em solução alcalina, foi fixada em 7dias, suficiente para que a gelificação ocorra após o completo crescimento do sol. É também o bastante para que os íons Ca^{2+} em solução resultem na queda da resistência à flexão do material. Aqui, cabe um parêntese. Conforme o capítulo anterior, a redução na porosidade deve conduzir pelo menos ao aumento na resistência à compressão, o que, de fato, ocorreu: 240MPa → 300MPa.

SCHERER (1990) cita que valores muito elevados para a relação molar entre água e TEOS podem levar à imiscibilidade entre os líquidos, aumentando o tempo para gelificação. Diminuir esse tempo é preciso para evitar a queda na resistência mecânica do material cimentício, a partir da imobilização dos íons Ca^{2+}. Nesse caso, a recomendação é adicionar álcool à solução de cura pós-impregnação, homogeneizando o sistema TEOS-Água-Álcool. Isso foi praticado neste trabalho com bons resultados: a resistência à flexão após a impregnação se manteve próxima ao seu valor inicial: 20±2MPa. Assim, é possível realmente afirmar que essa alternativa à durabilidade dos materiais cimentícios é viável tecnicamente.

4. RESISTÊNCIA MECÂNICA

4.1. FUNDAMENTOS

Até agora, os capítulos anteriores demonstraram que a engenharia de um material (figura 1), quando aplicada a um material cimentício, é capaz de resultar em desempenhos mecânicos muito superiores aos apresentados pelos materiais de mesma natureza em corrente uso pela construção civil. Contudo, é também recorrente a esses mesmos capítulos o fato de que a presença de íons livres de Ca^{2+} em contato com os materiais cimentícios então obtidos conduziu à queda na resistência mecânica. Nesse caso, como explicar que mudanças no processamento insignificantes para influenciar a microestrutura podem implicar em redução na resistência mecânica?

É seguro que para elucidar a questão acima faltarão argumentos pela recém exposta abordagem da engenharia do material. Felizmente, a equação 1 traz indícios de que além dos parâmetros da microestrutura há outro de origem físico-química para determinar a resistência mecânica de um material à base de cimento Portland: a adesão. Isso é o que aproxima este trabalho à ciência do material, que por sua vez permitirá uma reavaliação dos resultados prévios sob o ponto de vista das forças de superfície atuantes. Antes, passemos a uma revisão sobre a origem da resistência mecânica dos materiais cimentícios.

4.1.1 HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

O cimento portland é um aglomerante hidráulico constituído basicamente por silicatos e aluminatos de cálcio, cujas proporções, além da incorporação de adições, definem o tipo e o uso mais indicado. O termo aglomerante hidráulico refere-se à capacidade em reagir apenas com a água e com isso resultar no endurecimento e ganho de resistência mecânica, de forma espontânea. Para que isso ocorra de forma efetiva, os materiais à base de cimento Portland são mantidos sob umidade pelo período que conhece se por “cura”.

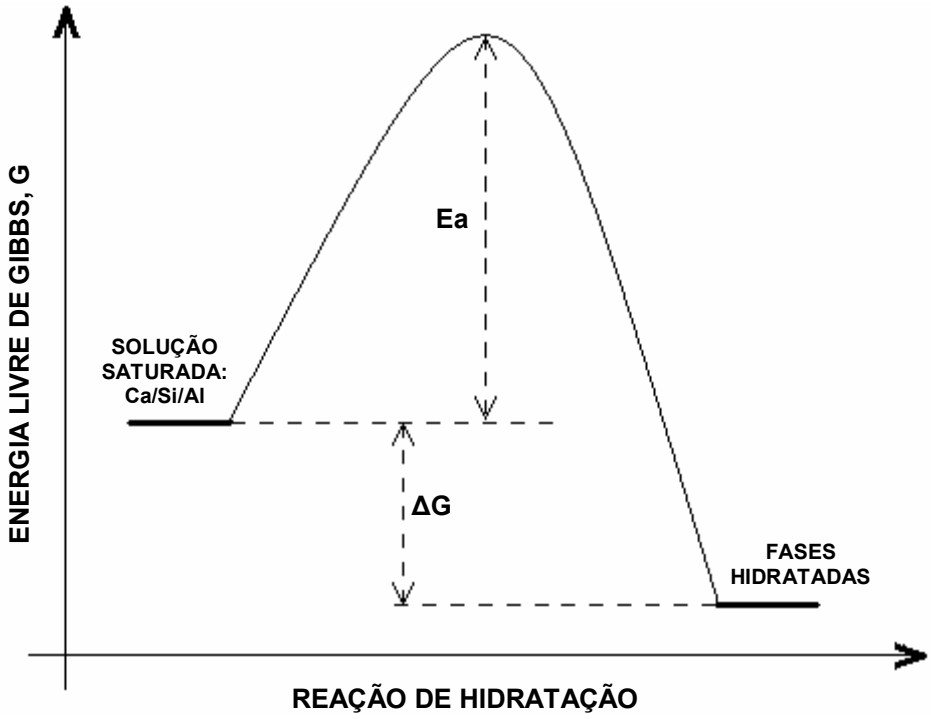


Figura 34. Representação da reação de hidratação do cimento Portland pelo processo de dissolução-precipitação: espontânea devida à redução na energia livre (*ΔG*) pelos embriões das fases hidratadas que alcançam a estabilidade em solução, isto é, superam a energia de ativação (*Ea*). (GARCIA 2007)

A razão da espontaneidade na reação de hidratação é similar ao porquê as cerâmicas sinterizam: para uma redução da energia livre de Gibbs (REED 1995). Como exemplifica a figura 34, a formação das fases hidratadas reduz a

energia livre do sistema (ou solução saturada) em *ΔG*. No caso dos materiais cimentícios, esse processo é conhecido por 'dissolução-precipitação'. Logo que o grão de cimento anidro entra em contato com a água inicia-se a dissolução dos íons Ca e Si, como mostram as equações 13 e 14, oriundos dos principais componentes do cimento Portland: os silicatos tricálcico (C_3S) e bicálcico (C_2S), respectivamente. O mesmo ocorre a outro componente importante, o aluminato tricálcico (C_3A), que por sua vez contribui com os íons Ca^{2+} e $Al(OH)_4^-$ em solução.

$$Ca_3SiO_5 + 3H_2O \rightarrow 3Ca^{2+} + 4OH^- + H_2SiO_4^{2-} \quad (13)$$

$$Ca_2SiO_4 + 2H_2O \rightarrow 2Ca^{2+} + 2OH^- + H_2SiO_4^{2-} \quad (14)$$

Com isso, formam-se os chamados embriões das fases hidratadas de silicatos e aluminatos de cálcio, graças à diferença de solubilidades em relação à do grão ainda anidro. Em outras palavras, a solução está supersaturada em relação ao embrião. Todavia, para que esses embriões passem à condição de núcleos estáveis eles precisam superar a chamada energia de ativação (*Ea*). Em termos práticos isso representa uma redução na relação entre a área de superfície e o volume que satisfaça à redução da energia livre. Em geral, a superfície do próprio grão de cimento que se dissocia oferece uma grande alternativa para essa condição (nucleação heterogênea), bem como o aumento da temperatura que favorece a ocorrência de um maior número de choques entre núcleos nascentes. Essa etapa da hidratação é denominada pré-indução.

À medida que o número de núcleos que precipitam aumenta, a redução dos íons em solução favorece a continuidade do processo de dissolução. Ao

mesmo tempo, isso implica num maior recobrimento da superfície dos grãos pelos precipitados que agora atuam como uma membrana (MITCHELL 1996). Isso dá origem ao período conhecido como indução. A hidratação prossegue somente quando a pressão osmótica que se estabelece sobre a membrana lhe impõe uma deformação superior à crítica para seu rompimento, cerca de 0,3‰, o que, por sua vez, determina o final do período de indução (JÖNSSON 2004). O tempo de hidratação decorrido até esse momento é conhecido como tempo de pega e coincide com a perda de trabalhabilidade ou aumento da viscosidade da suspensão.

Na seqüência, dois são os mecanismos responsáveis pela redução da energia livre de Gibbs: a densificação e o crescimento das fases hidratadas. De uma forma geral, ambos competem entre si durante o processo de hidratação, no entanto, alguns fatores podem desequilibrar esta competição a favor de um mecanismo, em particular, a relação (a/c) e o coeficiente de empacotamento do particulado (ϕ). Valores elevados para relação (a/c) favorecem o crescimento dos hidratados de silicatos e aluminatos de cálcio, enquanto o empacotamento elevado favorece a densificação, em função da aproximação dos grãos de cimento sobre cujas superfícies as fases hidratadas são nucleadas.

Mas, como os materiais cimentícios obtêm sua resistência mecânica? É bem difundido na literatura científica do gênero que a resistência mecânica dos materiais cimentícios se deve à hidratação dos seus componentes resultando em um gel que forma um meio totalmente contínuo. Tecnicamente, porém, o produto da hidratação do cimento Portland não deve ser considerado como um gel. Isso fica claro a partir de esclarecimentos sobre o bem conhecido processo “sol-gel” (SCHERER 1990).

‘Sol’ consiste de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido e ‘gel’ é uma substância que contém uma estrutura sólida contínua e que retém uma fase líquida também contínua. O que diferencia um sol de um gel é o grau de adesão que se desenvolve entre suas partículas: em um sol as partículas são independentes umas das outras, dominadas pelo movimento browniano do solvente; em um gel as partículas são totalmente conectadas umas as outras, sendo um fator importante o número de contatos adesivos por partícula (KENDALL 2001).

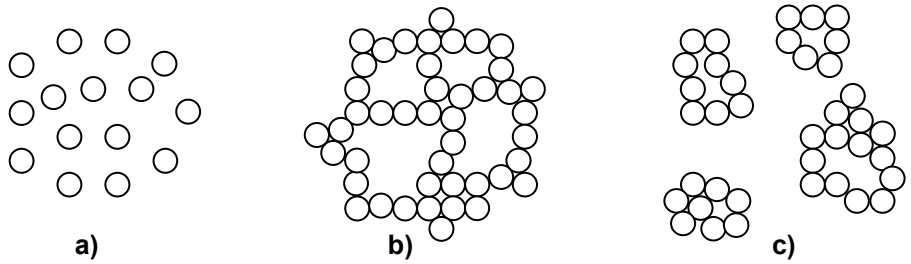


Figura 35. Estruturas de a) um sol; b) um gel; c) uma pasta. (KENDALL 2001)

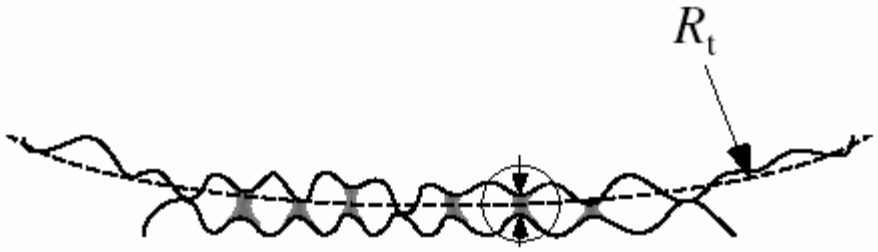


Figura 36. Representação das superfícies hidratadas em escala nanométrica. Destaque para distâncias variadas entre as superfícies ao longo do suposto raio de tangência (R_t) entre as partículas. (JARVIS 2002)

Dessa forma, a melhor classificação para o sistema cimento + água é a de uma ‘pasta’, uma vez que possui um comportamento intermediário entre um ‘sol’ e um ‘gel’. Isso ocorre por causa da adesão mediana entre as partículas, como mostra a figura 35: fraca o bastante para que as partículas se movam na suspensão e forte o suficiente para promover a formação de agregados de um gel. Em escala nanométrica (figura 36), essa classificação permite visualizar a origem dos defeitos e da adesão entre os hidratados do cimento Portland.

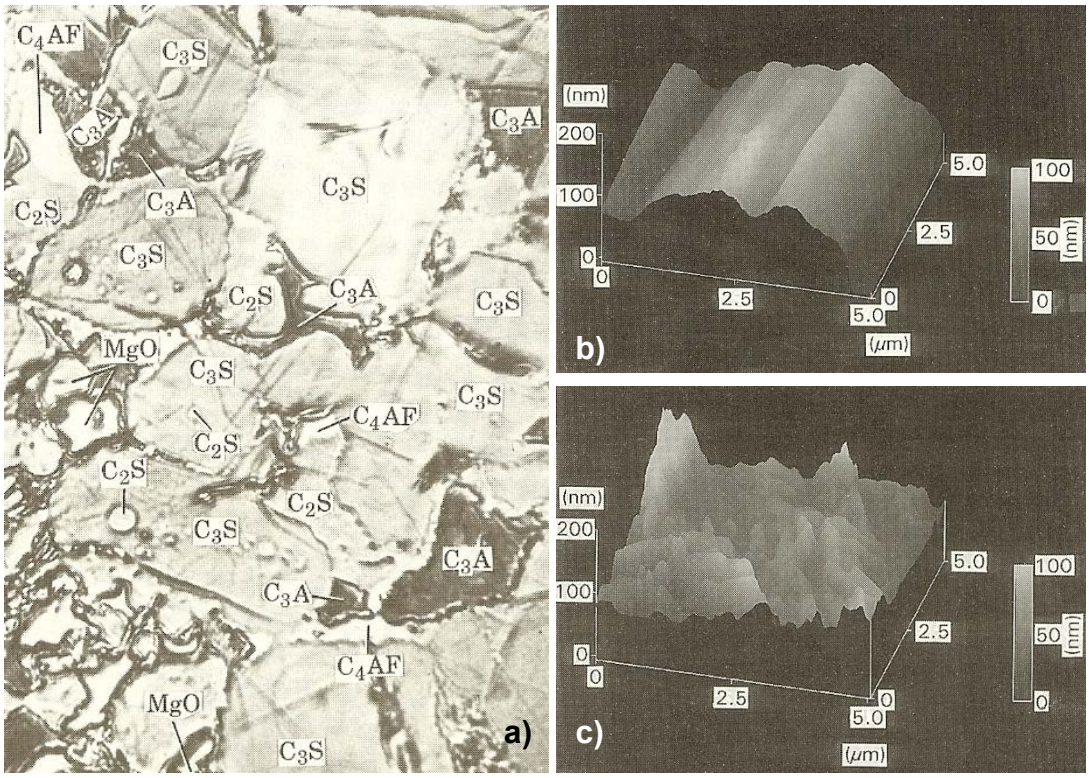


Figura 37. a) Micrografia do clínquer de cimento Portland: destaque para a distribuição dos constituintes. (KINGERY 1976) Imagens obtidas por microscopia de força atômica de: (b) Superfície do clínquer anidro; (c) Superfície do clínquer após 20min de contato com a água: presença das fases hidratadas sobre a superfície. (MITCHELL 1996)

Note que apesar do suposto raio de tangência entre duas partículas (R_t), o contato entre as duas superfícies ocorre apenas em um número reduzido de pontos discretos. Outro fator a destacar é a rugosidade das superfícies, que no caso dos materiais cimentícios decorre naturalmente da heterogeneidade na

distribuição das fases que constituem o clínquer, como mostra a figura 37.a. As figuras 37.b e 37.c permitem constatar as mudanças na estrutura da superfície de um grão de cimento Portland logo após os primeiros minutos do contato com a água. Vale lembrar que entre os constituintes do clínquer, o C_3S e o C_3A são os mais reativos.

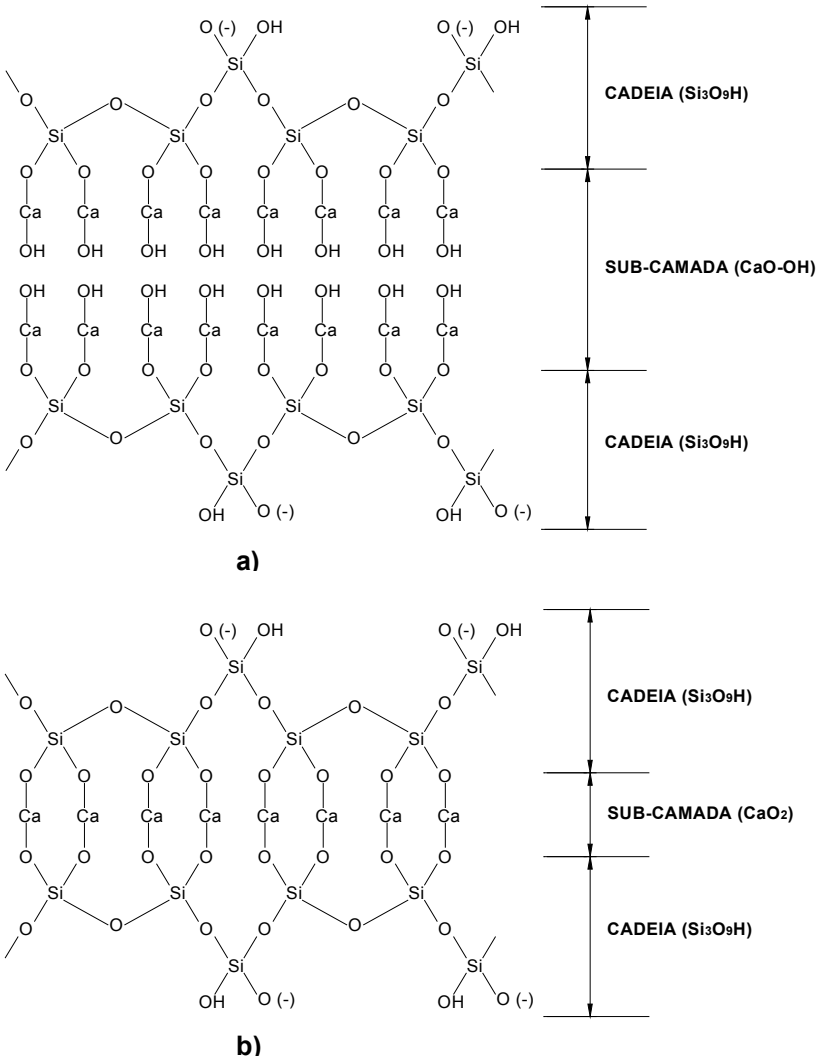
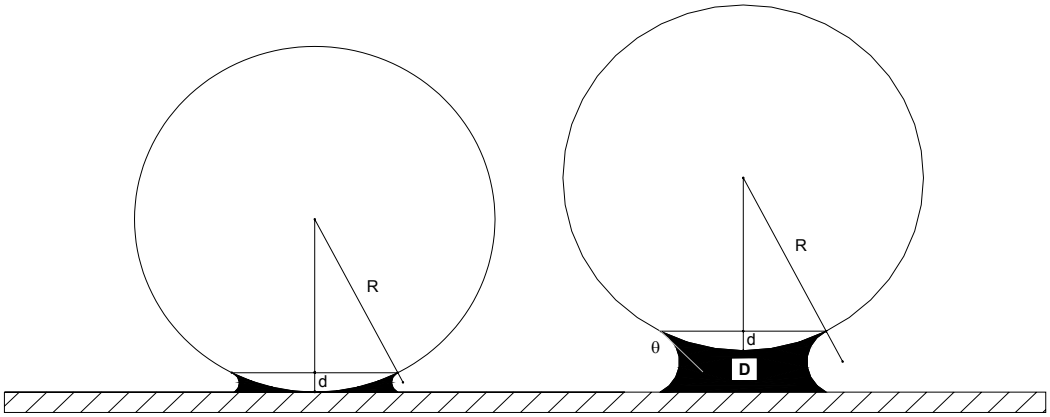


Figura 38. Estrutura cristalina idealizada para: a) jenita; b) tobermorita. (ODLER 1998)

De acordo com JÖNSSON (2004), esses pequenos agregados de gel são, na verdade, partículas das fases hidratadas com 4 a 5 camadas de -Ca-O-Si-O-Ca- e 3 camadas intermediárias (contendo poucas moléculas de água), em média. As camadas de silicato têm uma espessura média de 1nm enquanto

as intermediárias possuem cerca de 0,4nm. Apesar da pobre cristalinidade, em curto alcance as fases hidratadas podem apresentar duas estruturas cristalinas predominantes, em condições normais de temperatura e pressão: jenita e tobermorita (ODLER 1998). A figura 38 mostra que ambas compartilham da mesma estrutura plana de cadeias de siloxano (-O-Si-O-), a diferença entre elas ficando por conta das subcamadas: a primeira marcada por ligações Si-O-Ca-OH···HO-Ca-O-Si, ao passo que na segunda dominam as ligações Si-O-Ca-O-Si. A mesma figura 38 permite visualizar que em ambas as estruturas podem ocorrer as chamadas 'ligações hidrogênio' (JEFFREY 1997). Neste ponto, cabe apresentar com mais detalhes as forças que ocorrem na pasta de cimento.

4.1.2 FORÇAS DE SUPERFÍCIE E INTERMOLECULARES



$$F_C \sim 4\pi R\gamma\cos\theta \qquad F_C \sim \frac{4\pi R\gamma\cos\theta}{(1+D/d)}$$

Figura 39. Efeito da espessura do líquido que distancia uma partícula esférica de uma superfície plana sobre a força capilar resultante entre elas. (ISRAELACHVILI 1992)

As partículas de cimento envoltas por uma camada de água permitem o desenvolvimento de forças capilares que, como mostra a figura 39, aumentam à medida que o diâmetro do capilar diminui. Essas forças são as responsáveis

pela manutenção, nas primeiras horas, da forma que o produto de cimento Portland adquiriu. Como descrito na seção anterior, em contato com a água os grãos de cimento passam a dissociar íons (Ca^{2+}, $H_2SiO_4^{2-}$ e $Al(OH)_4^-$) os quais, graças ao campo elétrico de suas superfícies, atraem os contra-íons presentes no meio líquido da suspensão, originando a chamada "camada difusa". Isso abre as discussões sobre a clássica teoria 'DLVO' (desenvolvida por Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek), freqüentemente empregada em estudos de dispersão e do empacotamento (PANDOLFELLI 2000), que rege a interação entre as partículas em suspensão.

Essa teoria propõe um balanço entre as energias repulsivas e atrativas do sistema em questão. A componente atrativa resulta da interação entre os dipolos de partículas vizinhas, em outras palavras, das forças de van der Waals entre partículas (supostas esféricas com raio *R* e constante de Hamaker A_p) separadas em um meio líquido (com constante de Hamaker A_m) pela distância *d*, como mostra a equação 15 (ISRAELACHVILI 1992):

$$vdW = -\frac{R}{12d}\left[\left(\sqrt{A_m} - \sqrt{A_p}\right)^2\right] \qquad (15)$$

Devido à alta constante dielétrica da água, a constante de Hamaker fica dominada pelos índices de refração (*n*) da partícula e do meio. Assim, se $n_p \approx n_m$ como de fato ocorre para os materiais cimentícios, o módulo das forças de van der Waals é bastante reduzido. Quanto à componente repulsiva, a elevada força iônica da solução ($I=(\Sigma x_i z_i^2)/2$, sendo *x* a concentração molar do íon *i* e *z* sua valência) contribui significativamente para a compressão da camada difusa sobre os íons e a redução do alcance das forças eletrostáticas repulsivas.

Embora JÖNSSON et al. (2004) tenham considerado a componente de atração eletrostática entre as superfícies permanentemente carregadas por cátions Ca^{2+}, supostamente pelo elevado pH desenvolvido em solução, neste trabalho tal hipótese não foi considerada relevante para as forças de adesão dos materiais cimentícios. Nessas condições ocorre a precipitação do $Ca(OH)_2$ que falha em dissociar íons Ca^{2+} como potencial eletrólito (BABUSHKIN 1985). Além disso, as amostras utilizadas pelo presente trabalho tiveram o pH da solução de cura medido e na maioria delas o ponto isoelétrico (pH~11,6) não foi ultrapassado.

Com isso, nenhuma das forças acima expostas é capaz de explicar isoladamente a resistência mecânica das pastas de cimento Portland. Pela figura 36 é possível visualizar que a configuração das superfícies hidratadas, em escala nanométrica, proporciona adesão ao material em função de pontos discretos de contato. Por outro lado, a hidrofilicidade dessas superfícies torna razoável a hipótese de que a camada de água fortemente adsorvida deve ser removida antes que essas superfícies adiram por forças iônicas ou covalentes (JARVIS 2002). Isso leva à conclusão que as camadas de água, confinadas entre as superfícies hidratadas, podem realmente desempenhar um importante papel na resistência mecânica dos materiais cimentícios.

Antes de passarmos a uma avaliação mais profunda sobre o papel da água confinada na adesão dos materiais cimentícios, vejamos os relatos sobre o que ocorre com a sílica (SiO_2). Numa revisão sobre esse assunto, ADLER et al. (2001) mostraram que forças repulsivas se desenvolvem entre superfícies de sílica distantes menos do que 10nm em solução aquosa. Essa força, por sua vez, não pode ser prevista pela aplicação da repulsão eletrostática ou da

atração por van der Waals descrita na teoria clássica DLVO, razão pela qual foi denominada “não-DLVO”. A hipótese da formação de um gel na superfície da sílica, mesmo em pH<11, foi adiante pelo desconhecimento dos autores sobre a estrutura das moléculas de água na interface. Ainda assim, alguns resultados experimentais foram ressaltados.

Entre esses resultados, é interessante destacar alguns pontos latentes: (i) a formação do gel deveria ser muito rápida, uma vez que as superfícies de sílica isentas de água adsorvida (secagem em temperatura acima de 300ºC) apresentavam a dita ‘repulsão’ imediatamente após nova imersão em água; (ii) à medida que a concentração de eletrólitos em solução aumentava, diminuía a magnitude de repulsão das forças não-DLVO; (iii) por outro lado, a repulsão aumentou com o aumento na concentração de íons hidroxila na superfície. Por fim, ADLER et al. (2001) concluíram que a força ‘não-DLVO’ poderia ser uma atenuação à atração por van der Waals ao invés de uma repulsão adicional ao sistema. Isso porque VIGIL et al. (1994) reportaram adesão entre partículas de sílica que haviam sido prensadas, embora a explicação encontrada tenha sido a fusão entre os pontos de contato dessas superfícies.

4.1.3 ÁGUA ESTRUTURAL x ÁGUA ESTRUTURADA

Inicialmente, a água adicionada ao cimento Portland é considerada uma água capilar. Devido à cinética das etapas de hidratação (Seção 4.1.1), apenas uma pequena porção dessa água capilar é consumida de imediato para a precipitação das fases hidratadas do cimento Portland. Essa água incorporada à estrutura cristalina das fases é então chamada ‘água estrutural’, e o processo segue como descrito anteriormente até que os potenciais químicos da solução

e da fase hidratada sejam igualados. Por conseguinte, nem toda a água capilar é consumida pela reação de hidratação, apesar de propositalmente auxiliar na conformação dos materiais cimentícios de acordo com o Capítulo 2.

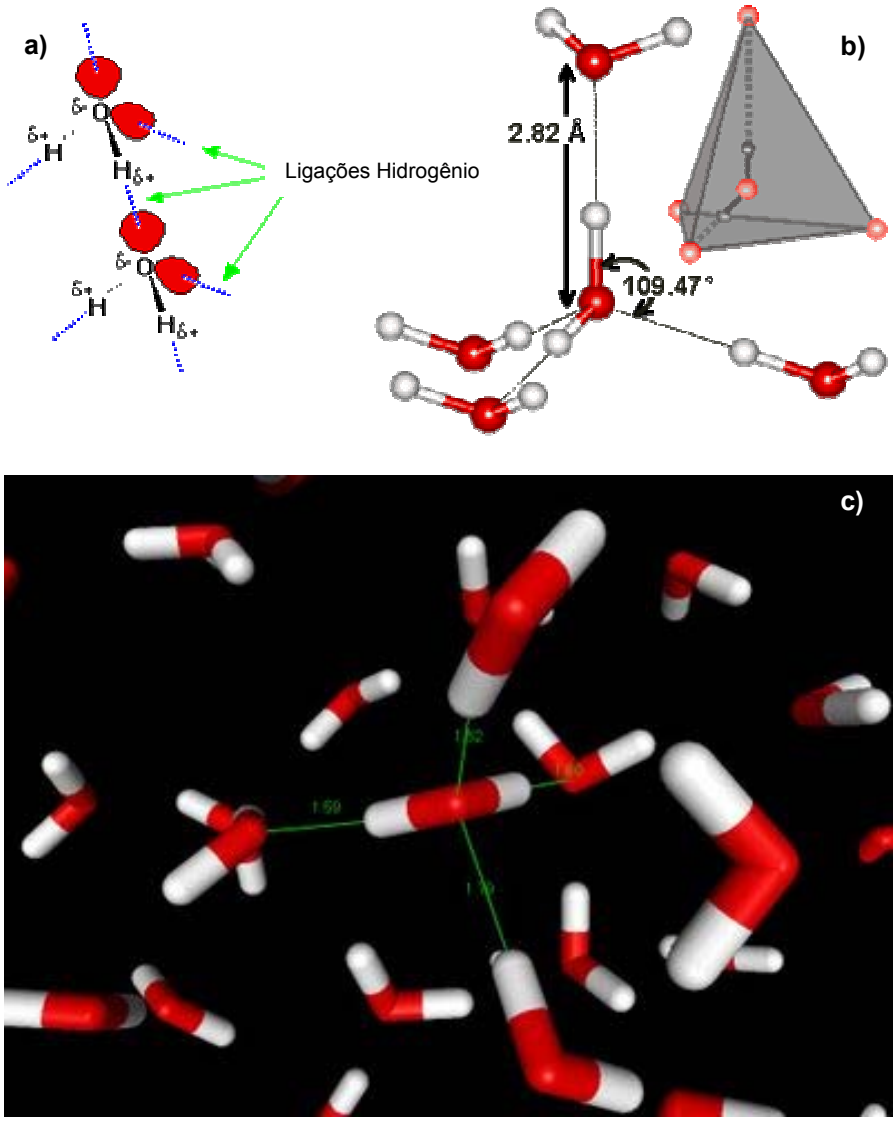


Figura 40. a) Possibilidades de ligações hidrogênio em cada molécula de água: duas ligações como doador (δ+) e duas como receptor (δ-); e (b) Coordenação tetraedral das moléculas de água; (http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html) (c) Cooperatividade das moléculas de água retratada por simulação computacional. (http://www.wikipedia.org)

Mesmo quando a cessão da hidratação ocorre, a água ainda disponível e próxima à superfície hidrofílica tem a sua estrutura e o seu comportamento dinâmico completamente perturbados relativamente ao restante da água capilar

(bulk water). Entende-se por próxima à superfície aquelas moléculas de água situadas desde a primeira camada até, pelo menos, a terceira camada. Quando isso acontece entre duas superfícies distantes apenas alguns nanômetros uma da outra, essa água é dita 'confinada' e sua estruturação torna possível aderir as superfícies que a confinam.

Na verdade, o que garante à água o status de uma substância singular é o número de possíveis ligações hidrogênio para cada molécula. As ligações hidrogênio são formadas quando a eletronegatividade do elemento covalente ao hidrogênio (H) for suficiente para mantê-lo susceptível à interação com um outro elemento que disponibilize um par de elétrons não-conjugados (JEFFREY 1997). No caso da água, a atração do hidrogênio pelo oxigênio vizinho possui uma energia cinco vezes maior do que a energia térmica (kT) à 25ºC e muitas vezes maior do que qualquer interação do tipo van der Waals. Aliás, é isso que possibilita à água existir como um líquido nas CNTP e, por conseguinte, a vida como conhecemos.

A figura 40.a mostra que cada molécula de água é capaz de doar duas ligações hidrogênio e de aceitar outras duas. Com isso, as moléculas de água tendem a se organizar de uma maneira tetraedral: cada átomo de oxigênio é coordenado por quatro outros átomos de oxigênio com átomos de hidrogênio entre eles (figura 40.b). A tetraedralidade permite que uma rede tridimensional se forme entre as moléculas de água, ao que se denomina 'cooperatividade' (figura 40.c). Outra característica das ligações hidrogênio é a direcionalidade. Na figura 41.a, a distância intermolecular O···H é sempre menor do que a soma dos raios previstos pela atração de van der Waals (0,25nm), porém maior do que a distância covalente (0,10nm); já o ângulo $\beta \leq 30º$, entre O···O e O···H,

cobre 90% da distribuição angular das ligações hidrogênio na água líquida. Esses valores variam de acordo com a temperatura, como mostra a figura 41.b.

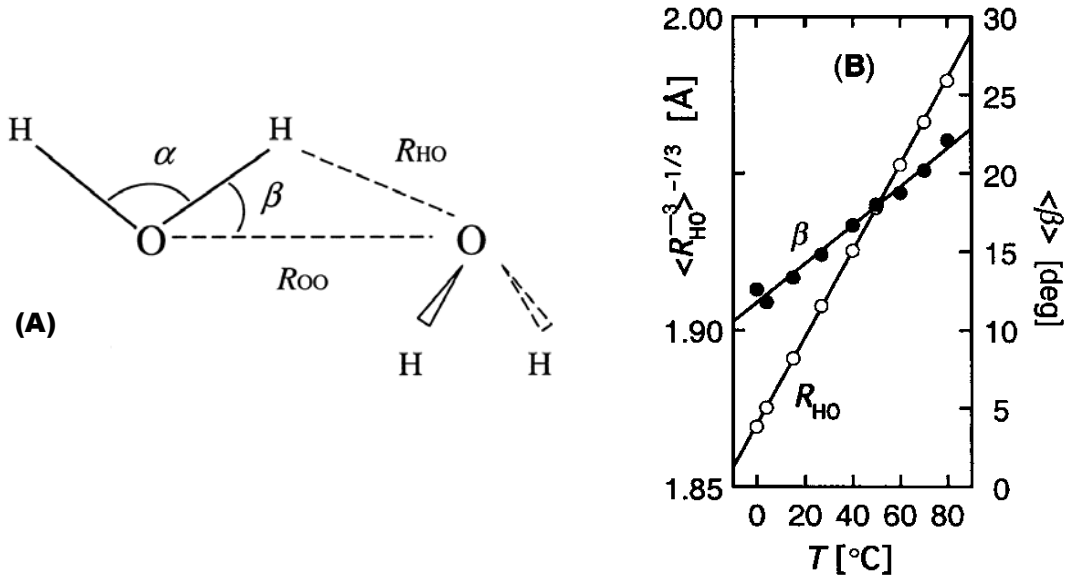


Figura 41. a) Ilustração dos parâmetros utilizados para a definição da direcionalidade das ligações hidrogênio: R_{HO} = distância intermolecular entre O···H (≤ 2.45Å) e β = ângulo entre O···O e O···H (≤30º) (WANG 2004); b) dependência da geometria das ligações hidrogênio com a temperatura. (MODIG 2003)

Embora a água líquida mantenha essa tendência de tetraedralidade, sua estrutura é dominada por arranjos locais distorcidos; em média, o número de moléculas vizinhas se situa entre 4,4 e 5,2, enquanto participa de apenas 3,2 a 3,9 ligações hidrogênio (ISRAELACHVILI 1992). Conforme SASTRY (1999), esses números denotam mecanismos responsáveis por facilitar a relaxação estrutural da água, tais como a coordenação trigonal (ao custo de uma ligação hidrogênio) e as ligações bifurcadas (com o dispêndio de duas ligações). À medida que a temperatura baixa a estruturação descrita no parágrafo anterior é restabelecida e o número de defeitos na rede de ligações hidrogênio tende a zero próximo à 228K (-45ºC). Tal singularidade foi reportada pela primeira vez por SPEEDY et al. (1976) e mais tarde aprofundada por ITO et al. (1999), que nessa temperatura verificaram a transição no comportamento da água de frágil

para forte. O debate sobre as causas dessa anomalia ainda se estende até os dias atuais (TANAKA 2003, OLEINIKOVA 2006), apesar do favorecimento da tetraedralidade e do aumento do volume específico serem inequívocos.

O efeito do confinamento, por sua vez, se assemelha ao da redução da temperatura no que diz respeito à estruturação das moléculas de água, porém, é a composição da superfície (elementos que doam ou recebem as ligações hidrogênio da água) quem a controla. Isso se reflete na energia com a qual a primeira molécula de água se organiza junto à superfície e, por conseguinte, estrutura as demais moléculas de água dentro do confinamento, como mostra a figura 42. A figura 43 trata das possíveis orientações das moléculas de água estruturadas pela superfície de uma fase hidratada do cimento Portland. Nesse mesmo caso, KALINICHEV et al. (2007) constataram por meio de simulação computacional que essa estruturação pode se estender por no mínimo 0,8nm da superfície (cerca de três moléculas de água), apesar da molécula de água na extremidade possuir uma mobilidade superior em relação àquela situada na primeira camada.

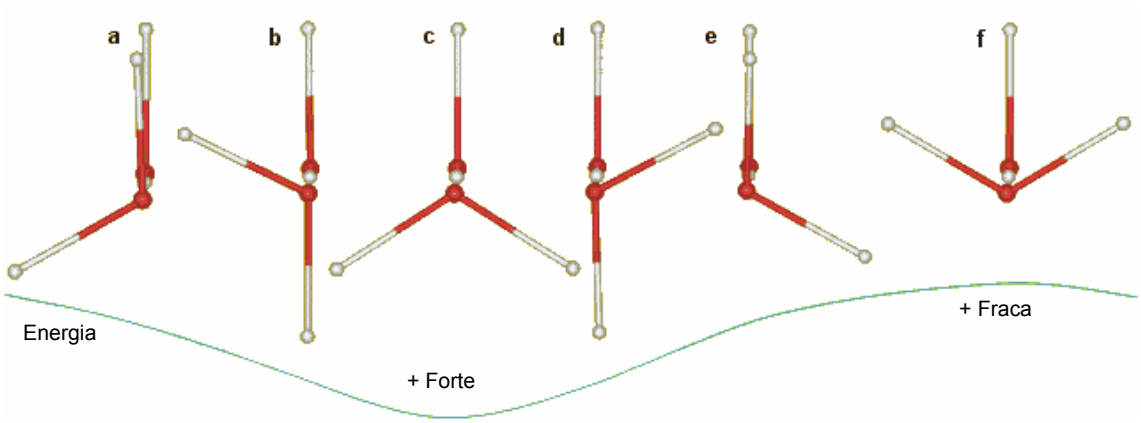


Figura 42. Variações de energia nas ligações hidrogênio em função do ângulo de rotação entre as moléculas de água, oriundas, por exemplo, da sua estruturação a partir de uma superfície. (http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html)

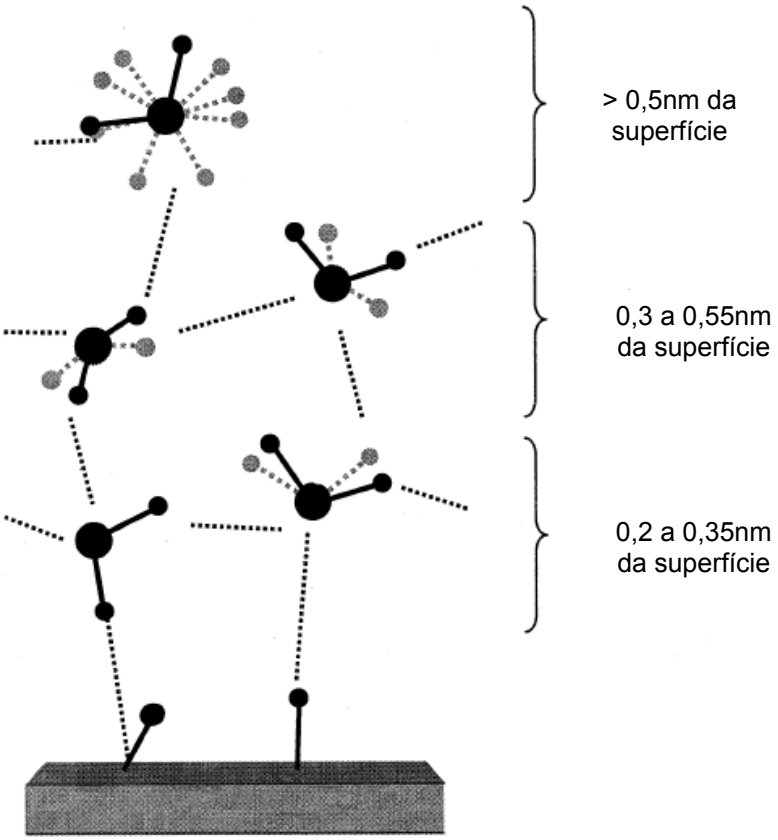


Figura 43. Ilustração esquemática sobre as possíveis orientações e ligações hidrogênio entre as moléculas de água em diferentes distâncias da superfície que as estrutura. No caso das fases hidratadas do cimento Portland, o ponto isoelétrico (~pH 11,6) mantém as superfícies com alta densidade de hidroxilas (representadas por círculos negros e barras cheias). Círculos e barras tracejadas cinzas são representativos das diferentes orientações possíveis para cada molécula de água; as linhas pontilhadas representam as ligações hidrogênio. (WANG 2004)

A título de ilustração, o coeficiente de difusão das moléculas de água estruturadas pela superfície tem um valor médio de $5{,}0 \times 10^{-11} m^2/s$ ao passo que as moléculas de água capilar apresentam um valor duas ordens de grandeza superior, cerca de $2{,}3 \times 10^{-9} m^2/s$. Resultados similares foram obtidos por outros pesquisadores para parâmetros distintos: TEIXEIRA et al. (1997) reportaram que em temperatura ambiente a água confinada possui um comportamento dinâmico (tempo de residência das ligações hidrogênio) similar ao da água à 0ºC; MAJOR et al. (2006) mostraram que sob confinamento a viscosidade da água aumenta sete ordens de grandeza. De uma forma geral, pode-se concluir que a afinidade do substrato em realizar ligações com a água e a separação

entre superfícies que a confinam (vide figura 44) são os principais responsáveis pela estruturação da água.

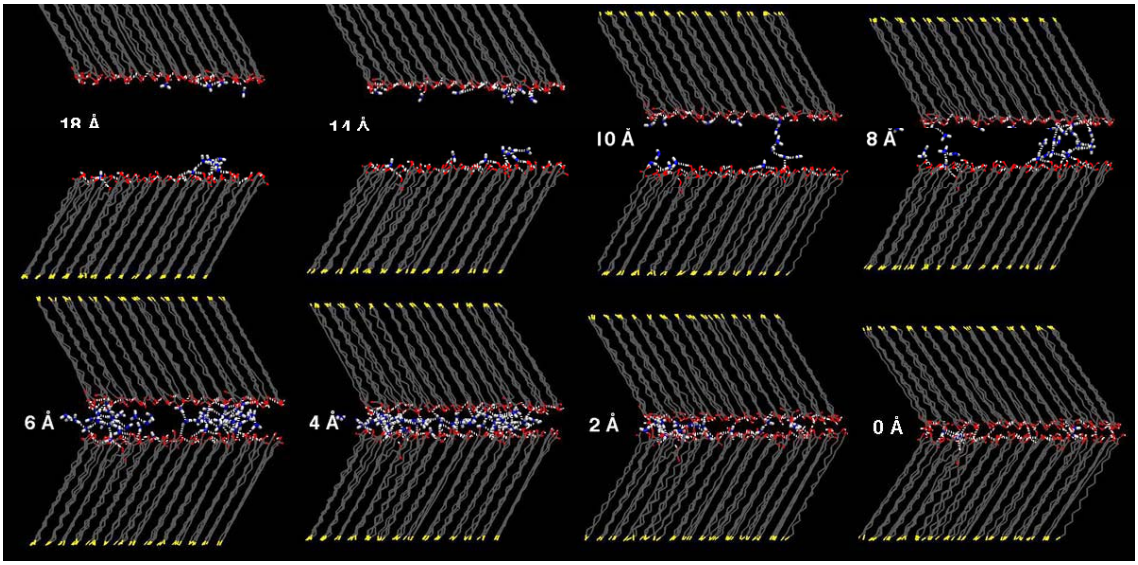


Figura 44. Simulação computacional para avaliar o efeito da separação entre as superfícies poliméricas (terminação em radicais -COOH) sobre a estruturação das moléculas de água confinada. (MAJOR 2006)

Embora a superfície possa privilegiar uma determinada orientação das moléculas de água na primeira camada, a respectiva estruturação não é suficiente para provocar mudanças significativas sobre a energia das suas ligações hidrogênio. A energia dessa ligação aumenta quando ocorre uma deficiência ou um excesso na densidade de elétrons, respectivamente, do elemento doador ou receptor. De acordo com JEFFREY (1997), a energia da ligação hidrogênio de materiais hidratados com a água fica dentro da faixa por ele considerada moderada, isto é, de 4 a 15kcal/mol, apesar do espectro das energias dessa ligação poder variar desde aquelas comparáveis às forças de van der Waals (<1kcal/mol) até às forças covalentes (~40kcal/mol), figura 45. Na prática, BABUSHKIN et al. (1985) indiretamente avaliaram a energia dessa ligação nos materiais cimentícios pelo calor de adsorção, obtendo um valor em torno de 4,31kcal/mol.

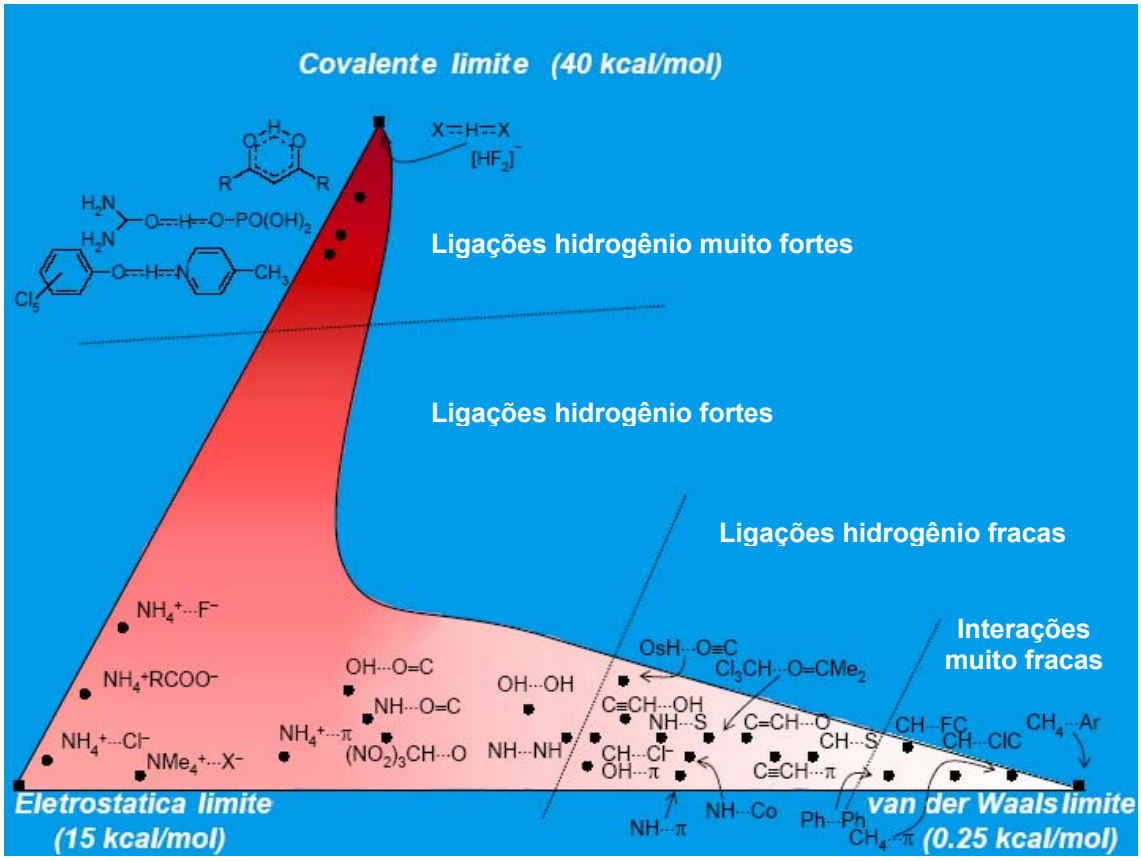


Figura 45. Espectro de energias possíveis para a ligação hidrogênio.
(http://202.41.85.161/~grd/)

4.1.4 CHAOTROPOS x KOSMOTROPOS

Em geral, quando em solução aquosa os íons se solvatam, ou seja, ordenam as moléculas de água ao redor de seu raio iônico. Essa atração das moléculas de água segue o modelo de Born para a energia livre de solvatação de um íon com raio *R* e carga elétrica *Ze* em solvente com permissividade relativa ε:

$$\Delta G^{Born} = -\frac{(Ze)^2}{8\pi\varepsilon_0 R}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad (16)$$

A equação acima mostra que íons pequenos ou polivalentes realmente tendem a atrair moléculas de água ao seu redor com maior efetividade do que íons grandes e monovalentes. Em outras palavras, uma molécula de água se liga mais fortemente ao íon pequeno ou polivalente do que com uma outra molécula de água vizinha (HRIBAR 2002). Historicamente, essa habilidade em solvatar moléculas de água gerou uma classificação conhecida como 'série de Hofmeister' (figura 46):

maior estabilização — **maior desestabilização**

ânions muito hidratados — **ânions pouco hidratados**

$citrato^{3-} > sulfato^{2-} > fosfato^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^- > I^- > NO_3^- > ClO_4^-$

$N(CH_3)_4^+ > NH_4^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+ > H^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+} > Al^{3+}$

cátions pouco hidratados — **cátions muito hidratados**

Figura 46. 'Série de Hofmeister': da esquerda para a direita aumenta a capacidade dos íons em disputar as ligações hidrogênio com água. Atualmente, essa série tem sido amplamente utilizada para se determinar a estabilização da estrutura de proteínas em solução.

Mais tarde, essa mesma habilidade foi diferenciada entre aqueles que promovem ('kosmotropos') e os que rompem ('chaotropos') a estruturação das moléculas de água. Embora haja debates no meio científico a respeito desse efeito se estender ou não sobre as ligações hidrogênio em moléculas da água líquida (bulk water) (OMTA 2003), é certo que os íons que rompem a estrutura da água são decisivos para a desnaturação e a solubilização de proteínas em solução aquosa (PLUMRIDGE 2000). Então, é provável que também tenham efeito sobre a 'água estruturada' entre as superfícies das fases hidratadas do cimento Portland. Essa hipótese será avaliada na seqüência deste trabalho com dois íons: Ca^{2+} e Li^+. Em trabalhos recentes (IKEDA 2007, BAKÓ 2002), os íons Li^+ e Ca^{2+}, respectivamente, foram investigados quanto ao número de

moléculas de água que os coordenam (*n*), com os seguintes resultados: $Li(H_2O)^+_{n=4}$ (figura 47.a) e $Ca(H_2O)^{2+}_{n=8}$ (figura 47.b). Seis moléculas de água coordenam o íon cálcio na primeira camada, as quais possuem momento de dipolo 0,4Debye maior do que o da água líquida, e mais duas o fazem numa segunda camada. O íon lítio, por sua vez, é coordenado tetraedralmente por moléculas de água cujo momento de dipolo é aumentado em 0,1Debye.

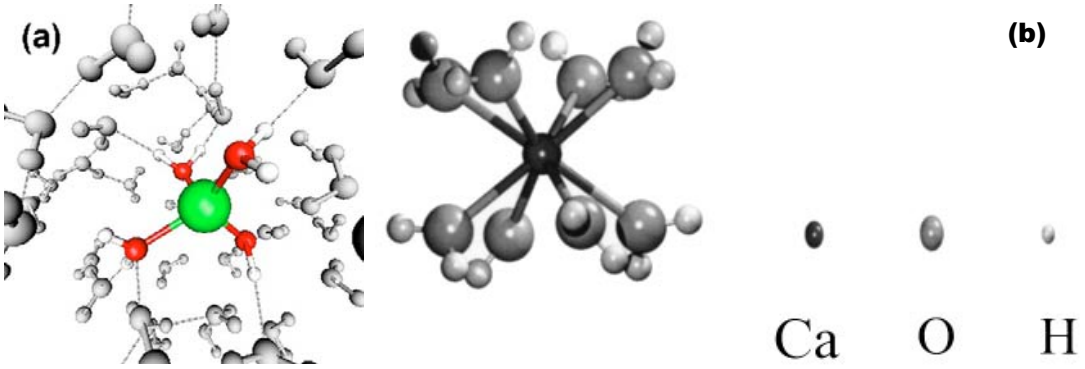


Figura 47. Representação da estrutura de solvatação de: (a) $Li(H_2O)^+_n$ com n = 4 (IKEDA 2007) e (b) $Ca(H_2O)^{2+}_n$ com n = 8 (BAKÓ 2002).

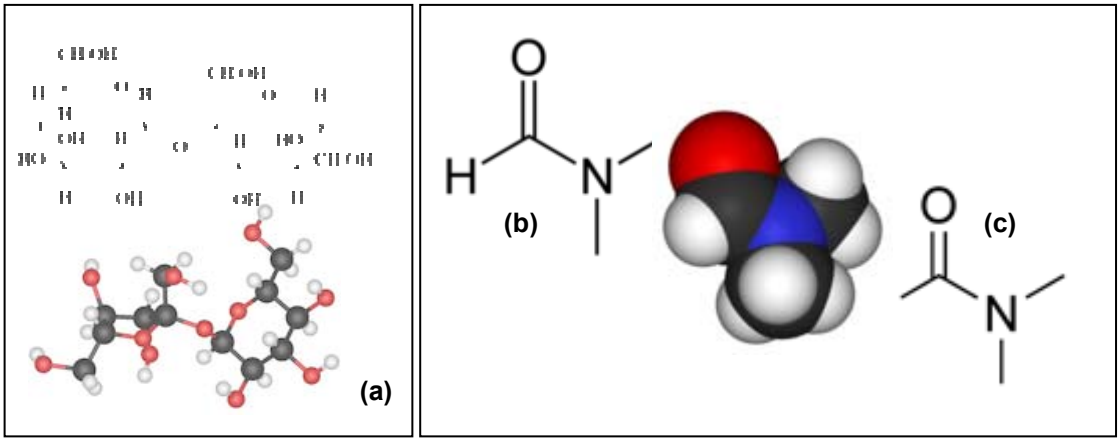


Figura 48. Estrutura molecular de elementos não-eletrólitos: (a) sacarose (structure-maker); (b) dimetilformamida, DMF, e (c) dimetilacetamida, DMA (ambos structure-breaker). (http://www.wikipedia.org)

Os elementos não-eletrólitos também são capazes de romper ('structure-breaker') ou promover ('structure-maker') a estruturação entre as moléculas de

água. Aqueles com muitos grupos hidroxilas disponíveis, como a sacarose (figura 48.a), por exemplo, podem ser considerados promotores, ao passo que outras, tais como a dimetilformamida (figura 48.b) ou dimetilacetamida (figura 48.c), que disputam as ligações hidrogênio mais fortemente do que a molécula de água vizinha, são considerados rompedores. Todos esses não-eletrólitos foram utilizados neste trabalho, como consta da próxima seção.

4.2 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Fixados os conceitos necessários, esta seção discutirá os resultados já apresentados nos capítulos anteriores sob a luz das forças de adesão atuantes nos materiais cimentícios. Para tanto, sempre que necessário, os experimentos serão ampliados e pormenorizados dentro de cada assunto, a fim de facilitar a comprovação das hipóteses assumidas. Por fim, um modelo especulativo sobre as comprovações experimentais será proposto a fim de estabelecer um ponto de partida para futuras contribuições à compreensão da resistência mecânica dos materiais cimentícios.

4.2.1 INFLUÊNCIA DE ÍONS

A seção 2.3.3 mostrou que a presença do íon Ca^{2+} na solução de cura, amostra 1(ii), provocou acentuada queda na resistência mecânica em relação à amostra “controle” 1(iii): σ_B=23±3MPa → 7±1MPa. Mesmo a amostra “controle” 1(iii), curada por imersão em água à temperatura ambiente por 7dias, quando submetida à extensão da tal cura úmida por mais 14dias mostrou queda na resistência mecânica para um valor próximo da amostra 1(i), originalmente

curada da mesma forma, porém, ao longo de 21dias: σ_B=10±1MPa. Em ambos os casos, a concentração de hidróxido de cálcio na solução de cura foi cerca de 30mM, com pH~11. JÖNSSON (2004), a partir de um modelo eletrostático, propôs que a força de adesão nos materiais cimentícios aumentaria com o aumento do pH na solução, sendo secundária a importância da concentração do íon Ca^{2+}. Logo, para verificar tais hipóteses, propusemos uma nova série de experimentos, sintetizados na figura 49, variando o pH da solução de imersão das amostras e o tipo de íon presente.

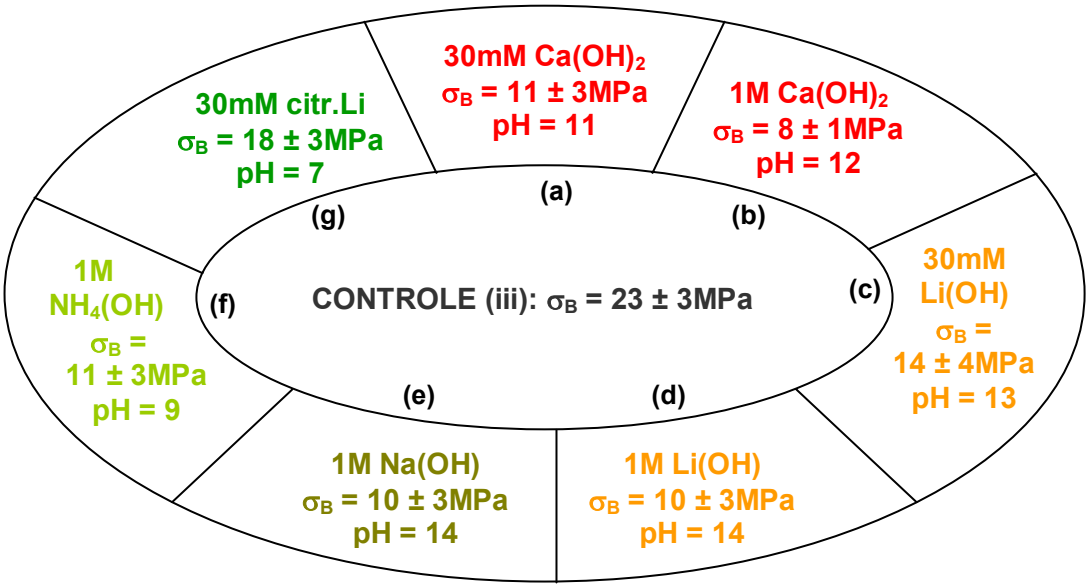


Figura 49. Influência de íons sobre a resistência mecânica à flexão (σ_B) de amostras de CPII-E "controle", prensadas com relação (a/c)=0,15 à 20MPa, e curadas por imersão em água à T_{AMB} durante 7dias. A seguir, as amostras são novamente imersas por 24horas em soluções com diferentes concentrações de íons específicos.

Inicialmente, nota-se pela seqüência de (a) → (e) na figura 49 que um aumento no pH da solução de imersão não resultou em aumento na resistência mecânica das amostras cimentícias prensadas. Contrariamente, a análise da figura 49 permite concluir pela falha no modelo de JÖNSSON (2004), pois o aumento no pH da solução de 11 (a) para 14 (e) prejudicou a adesão. Por sua

vez, a queda na resistência mecânica não foi contínua de (a) → (e). Nota-se que a atuação do íon cálcio foi mais deletéria do que a dos íons lítio e sódio, esses dois últimos com atuação muito semelhante. De qualquer forma, para um mesmo íon, um aumento em sua concentração na solução provoca uma queda ainda maior na resistência mecânica das amostras, como se vê de (a) → (b) e de (c) → (d) na figura acima.

Uma observação mais atenta ao quadro exposto no parágrafo anterior permite inferir que a influência dos íons sobre a resistência mecânica segue a série de Hofmeister apresentada na figura 46 onde Ca^{2+}>Li^{+}~Na^{+} em potencial para disputar ligações hidrogênio com as moléculas de água confinada. Com o intuito de comprovar tal hipótese, partimos para a repetição dos experimentos acima, agora com íons situados no extremo esquerdo da série de Hofmeister, considerados menos desestabilizadores às ligações hidrogênio do que aqueles supracitados.

A primeira experiência, denotada por (f) na figura 49 utilizou solução de 1M de NH_4OH para tratar a questão acima. Contudo, apesar do suposto efeito estabilizador do íon NH_4^{+}, a elevada concentração do íon OH^{-} dissociado em solução venceu a disputa em romper as ligações hidrogênio entre as moléculas de água confinada pelas superfícies hidratadas do cimento Portland. Isso resultou em prejuízo à adesão entre tais superfícies com conseqüência direta sobre a resistência mecânica da amostra cimentícia. O mesmo não pode ser dito à introdução de citrato de lítio (g na figura 49), que em solução dissocia os íons citrato^{3-} e Li^{+}. Nesse caso, mesmo em concentração três vezes superior item (c), previamente discutido, o íon Li^{+} foi menos efetivo quanto à influência sobre a resistência mecânica em função da disputa com o íon citrato.

Embora os avanços experimentais e computacionais tenham renovado o interesse sobre a série de Hofmeister, principalmente em pesquisas sobre a desnaturação de proteínas, a origem molecular da ação dos íons permanece sem explicações definitivas. As mais freqüentes atribuem esse efeito ora à diferença no momento de dipolo das moléculas de água solvatadas em relação às da água líquida, ora no aumento de moléculas vizinhas, o que distorce os arranjos locais segundo a concepção de água líquida em 4.1.3.

Antes de prosseguir, é importante lembrar que todos os corpos-de-prova que compuseram os grupos de amostras acima descritas foram previamente preparados como amostras "controle", ou seja, curados por imersão em água à temperatura ambiente durante 7dias. Só depois disso é que as experiências da figura 49 foram realizadas, pela nova imersão por 24h em soluções específicas. Com isso, resta uma dúvida: o que ocorreria se esses mesmos experimentos fossem repetidos, dessa vez com a cura das amostras recém prensadas em tais soluções iônicas?

Voltando à seção 2.3.1.2, recordamos que as amostras prensadas são mantidas em recipiente fechado com vapor da cavitação de água pelo período que compreende as primeiras 24h após sua conformação. Isso é o suficiente para que a amostra "controle", 1(iii), por exemplo, atinja 2/3 de sua resistência mecânica final aos 7dias já nesse período. Por outro lado, também significa que a maioria dos pontos de contato entre as superfícies já se efetuou. É por essa razão que a resistência mecânica das amostras recém prensadas e logo submetidas à cura em solução 1M de $Ca(OH)_2$ e Li(OH) reproduziu a tendência das amostras (a) e (c) na figura 49: σ_B = 7±1MPa e 8±1MPa, respectivamente.

Outra experiência que poderia completar o propósito anterior consiste em adicionar os íons à água de molhamento do cimento Portland. Todavia, dependendo do teor, o íon pode acelerar ou retardar a reação de hidratação, e a comparação da influência sobre a adesão ou a resistência mecânica pode ser equivocada. Para essa finalidade, as amostras extrudadas com formulação C e C''' foram mais efetivas. Considerando que a formulação C possui 10% de cal hidratada em peso de CPII-E, sua baixa resistência à flexão (σ_B=7±1MPa) pode ser atribuída à grande quantidade de íons Ca^{2+} presentes na solução dos poros durante o processo de hidratação, o que inibe a estruturação das moléculas de água entre as superfícies que não estão em contato direto umas com as outras. Isso fica claro quando o teor da cal hidratada é reduzido a 5% na formulação C''', a qual passa a apresentar σ_B = 20±3MPa.

Mas, o que ocorreria caso o método da figura 49 fosse repetido, porém com amostras de partida 1(iv) e 1(v) (cura à quente por imersão e autoclave, respectivamente), por exemplo? Respostas: σ_B=21±3MPa e 24±3MPa; ou seja, a exposição aos íons conhecidos por disputar as ligações hidrogênio com as moléculas de água não surtiu efeito sobre suas resistências mecânicas iniciais (tabela 4). A literatura científica (TAYLOR 1990) correlaciona a temperatura à redução da porosidade nanométrica simultânea ao aumento da micrométrica, à redução na fluência, e à transformação de fases metaestáveis em estáveis nos materiais cimentícios (BABUSHKIN 1985). Neste trabalho, avaliamos que a diferença entre a massa específica da amostra controle, curada à temperatura ambiente (1(iii), figura 15.a), e outra curada em autoclave (1(vi), figura 15.f), foi de 2,12 contra 2,22 g/cm^3, respectivamente.

4.2.2 INFLUÊNCIA DE NÃO-ELETRÓLITOS

É comum encontrar na literatura científica certa ambigüidade quanto à classificação sobre o potencial de solvatação dos íons e, por conseguinte, suas habilidades em disputar as ligações hidrogênio com as moléculas de água. No entanto, isso não é um privilégio exclusivo dos íons. Certos não-eletrólitos também atuam dessa forma. Aliás, essa é uma área de fundamental relevância para as pesquisas em proteínas. Conforme a seção 4.1.4, os 'chaotropos' são aqueles que rompem a rede de ligações hidrogênio na proteína, encorajando-a a uma mudar sua configuração geométrica ("unfolding"); já os 'kosmotropos' aumentam a ordem dessas moléculas de água. Os primeiros atuam, em geral, disponibilizando radicais com maior capacidade em aceitar ligações hidrogênio do que o oxigênio da água, enquanto os últimos detêm melhores doadores.

Tabela 10. Influência de não-eletrólitos sobre a resistência mecânica à flexão (σ_B) de amostras "controle" 1(iii), previamente preparadas. Os procedimentos abaixo descritos foram realizados depois de 24h de secagem dos corpos-de-prova ao ar à temperatura ambiente. *k* = constante dielétrica das substâncias em solução

AMOSTRAS	DISCRIMINAÇÃO	k	σ_B (MPa)
1α	Imersão em solução 30mM de DMF por 24h à T_{AMB}.	36,7	12 ± 4
1β	Imersão em solução 1M de DMA por 24h à T_{AMB}.	37,8	10 ± 3
1δ	Imersão em solução 1M de Acetona por 24h à T_{AMB}.	20,7	9 ± 2

(Fonte: www.chemicalland21.com).

O oxigênio de um grupo carbonil (C=O) faz parte dessa primeira classe, ou seja, é capaz de disputar as ligações hidrogênio com as moléculas de água (C=O···HOH preferível a HOH···HOH). A dimetilformamida e a dimetilacetamida (DMF e DMA, respectivamente) estão entre seus exemplos, e, por isso foram utilizadas neste trabalho. A tabela 10 apresenta a metodologia e os respectivos resultados.

A imersão de amostras cimentícias em solução contendo as substâncias acima (1α e 1β) resultou novamente em queda na resistência mecânica, tabela 10, quando comparada à de uma amostra "controle": σ_B=23±3MPa. O fato de a estabilidade química da DMF e da DMA em meio básico ser baixa dirigiu o próximo experimento (1δ) à repetição do anterior, exceto pela incorporação da acetona, que também possui um grupo carbonil em sua molécula. O resultado corroborou a queda na resistência mecânica das soluções anteriores, ainda em consonância com AWADEL-KARIM et al. (1998). Esses autores reportaram mudanças irreversíveis na estrutura química da celulose depois do tratamento desse material com a acetona.

De certa forma, os resultados da tabela 10 permitem inclusive especular sobre o papel das forças atrativas de van der Waals na adesão dos materiais cimentícios. Note que, em média, as substâncias utilizadas possuem constante dielétrica cerca de três vezes inferior à da água (k=78,5) à mesma temperatura. Isso deveria provocar um aumento na magnitude das forças atrativas de van der Waals entre as partículas, e, por conseguinte, um aumento na resistência mecânica, o que de fato não ocorreu.

Até agora, esta seção logrou certo êxito em mostrar que as substâncias conhecidas como "chaotropos" ou "structure-breaker" (rompedores da estrutura da água confinada) realmente provocaram queda na resistência mecânica dos materiais cimentícios a elas expostos. Em princípio, isso se deve à capacidade de tais substâncias em disputar com moléculas de água as ligações hidrogênio das suas moléculas de água vizinhas, reduzindo suas chances de estruturação. Mas como conseguir o reverso? Como conseguir elevar a resistência mecânica desses materiais pela introdução de substâncias que promovam o aumento da

ordem nas ligações hidrogênio entre as moléculas de água confinada? O que se pode dizer de antemão é que isso faz parte das perspectivas futuras para a continuidade deste trabalho.

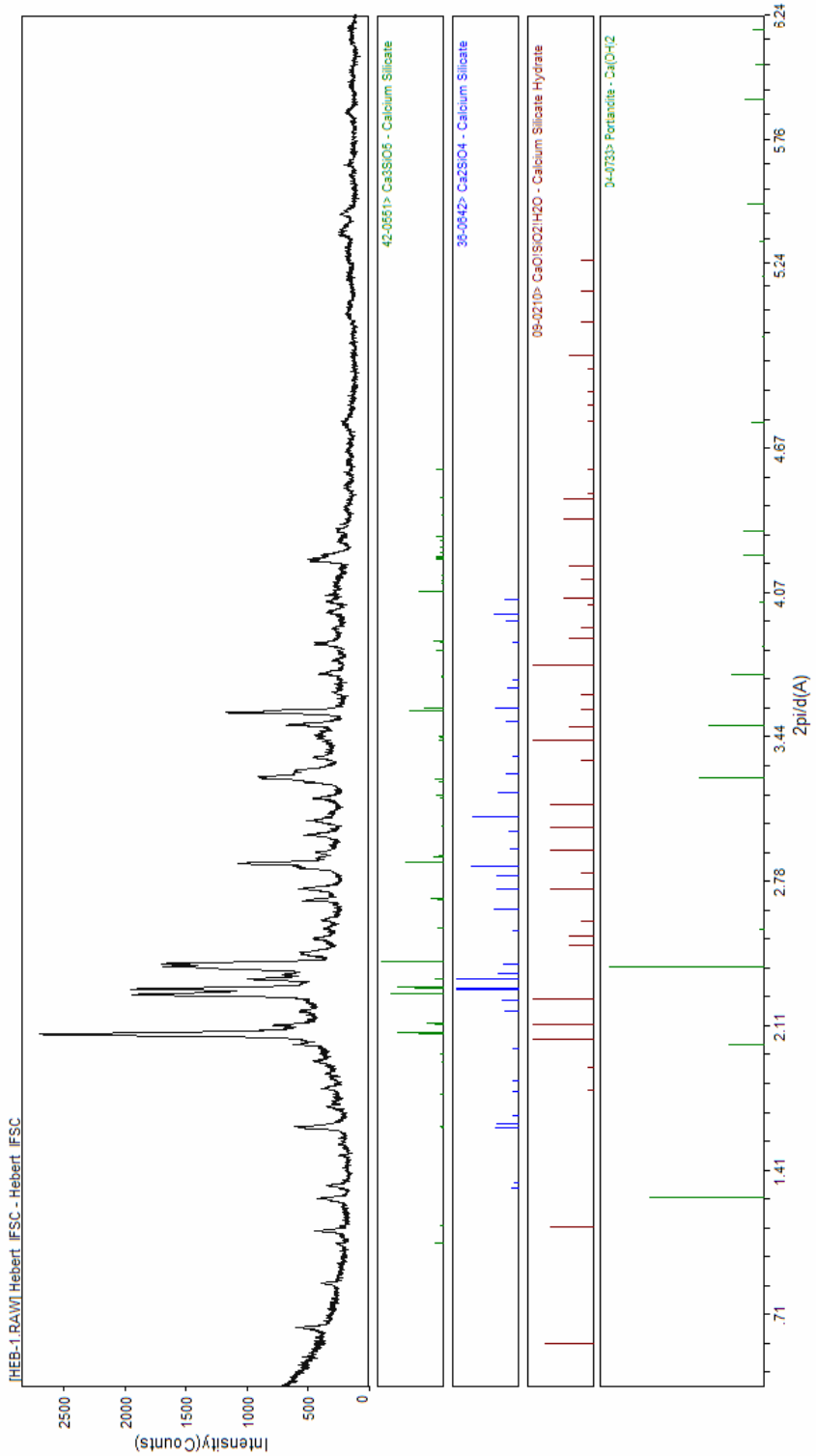


Figura 50. Difratograma de raios X (DRX) para o pó de cimento Portland depois de 7dias do molhamento incipiente (relação (a/c)=0,15), porém sem a prensagem. Presença de fases cristalinas (C_3S e C_2S anidros, e $Ca(OH)_2$) e amorfa (silicato de cálcio hidratado, CSH).

Entretanto, uma pequena mostra de que isso pode ocorrer será feita a seguir. Para tanto, é preciso recorrer à seção 4.1.4, onde foi mencionado que a molécula da sacarose tem capacidade para estruturar moléculas de água. Na verdade, os maiores desafios residem em como introduzir tal substância, uma vez que é conhecida pelo retardo na hidratação do cimento Portland. Aliás, a primeira tentativa de se adicionar açúcar (1% em peso de CPII-E) à água de molhamento para obter amostras como 1(iii) falhou: a hidratação simplesmente não aconteceu. Portanto, houve a necessidade de se planejar uma nova série de amostras. Nesse caso, a saída para tal demonstração foi a seguinte: molha-se a amostra da maneira como descrita para as demais, porém, a prensagem só ocorre depois de 7dias. Nesse ínterim o pó umidificado permanece selado. A figura 50 mostra que certo de grau de hidratação ocorreu desde então.

Tabela 11. Influência de não-eletrólitos sobre a resistência mecânica à flexão (σ_B) de amostras pré-hidratadas (relação (a/c)=0,15) 7dias antes da prensagem como abaixo descrito.

AMOSTRAS	DISCRIMINAÇÃO	σ_B (MPa)
1γ	Molhamento água/sólidos=0,1 e prensagem à 100MPa (15min).	6 ± 1
1ε	Idem 1λ exceto pela solução de molhamento: açúcar 0,5M.	12 ± 2
1η	Controle: CPII-E + a/c=0,05 → 100MPa (24h).	32 ± 2

Assim, antes da prensagem o pó pré-hidratado é novamente molhado de duas maneiras, como descreve a tabela 11: em amostras 1γ e 1ε. A primeira foi molhada apenas com água, enquanto na segunda o molhamento foi realizado com açúcar em solução aquosa 0,5M. Para compreender as diferenças entre as resistências mecânicas das amostras da tabela 11 é preciso voltar à seção 4.1.1 onde se antecipou como alguns fatores desequilibram a competição entre densificação e crescimento das fases: a livre hidratação dos grãos de cimento Portland favorece o crescimento heterogêneo de fases sobre suas superfícies,

ao passo que a presença de uma compactação no processamento favorece a densificação entre as superfícies que se hidratam.

Pela figura 37.c, onde as fases precipitadas crescem heterogeneamente sobre a superfície do grão de cimento Portland, é mais fácil visualizar a origem da resistência mecânica apresentada pela amostra 1γ. Nesse caso, o material pré-hidratado é menos “compactável” porque a heterogênea topografia que os precipitados impõem sobre a superfície do grão de cimento Portland aumenta, sobretudo, a separação entre as partículas. A prensagem do pó pré-hidratado e levemente umidificado, no entanto, favorece a manifestação de alguns pontos de contato entre essas superfícies. Mesmo assim, é preciso uma pressão de 100MPa sobre esse material para se obter a mesma resistência mecânica de uma amostra 1(ii), isto é, com a mais baixa resistência avaliada neste trabalho. Neste ponto é que se demonstra a vantagem do processo de hidratação, o qual naturalmente aproxima as superfícies pela formação de precipitados entre elas.

Entretanto, nada chama mais a atenção do que a viabilidade de se obter uma resistência mecânica, ainda que baixa comparada às demais, a partir de um material cimentício já hidratado. Graças à elevada compactação, camadas nanométricas de água foram confinadas entre aquelas superfícies previamente hidratadas, assim proporcionando adesão ao material. A experiência de adição do açúcar à água utilizada na amostra 1ε só corrobora essa hipótese, afinal trata-se de uma substância capaz de estruturar as moléculas de água então confinadas e aumentar a fração dessas moléculas que participam da adesão. Isso é o que se conclui quando se comparam as resistências mecânicas entre as amostras 1γ e 1ε: σ_B=6±1 e 12±2MPa, respectivamente. Essas substâncias podem atuar como um ‘andaime’ para que as moléculas de água se estruturem

além da distância que as próprias superfícies seriam capazes de estruturá-las. A figura 51 é um exemplo de como isso ocorre na biologia.

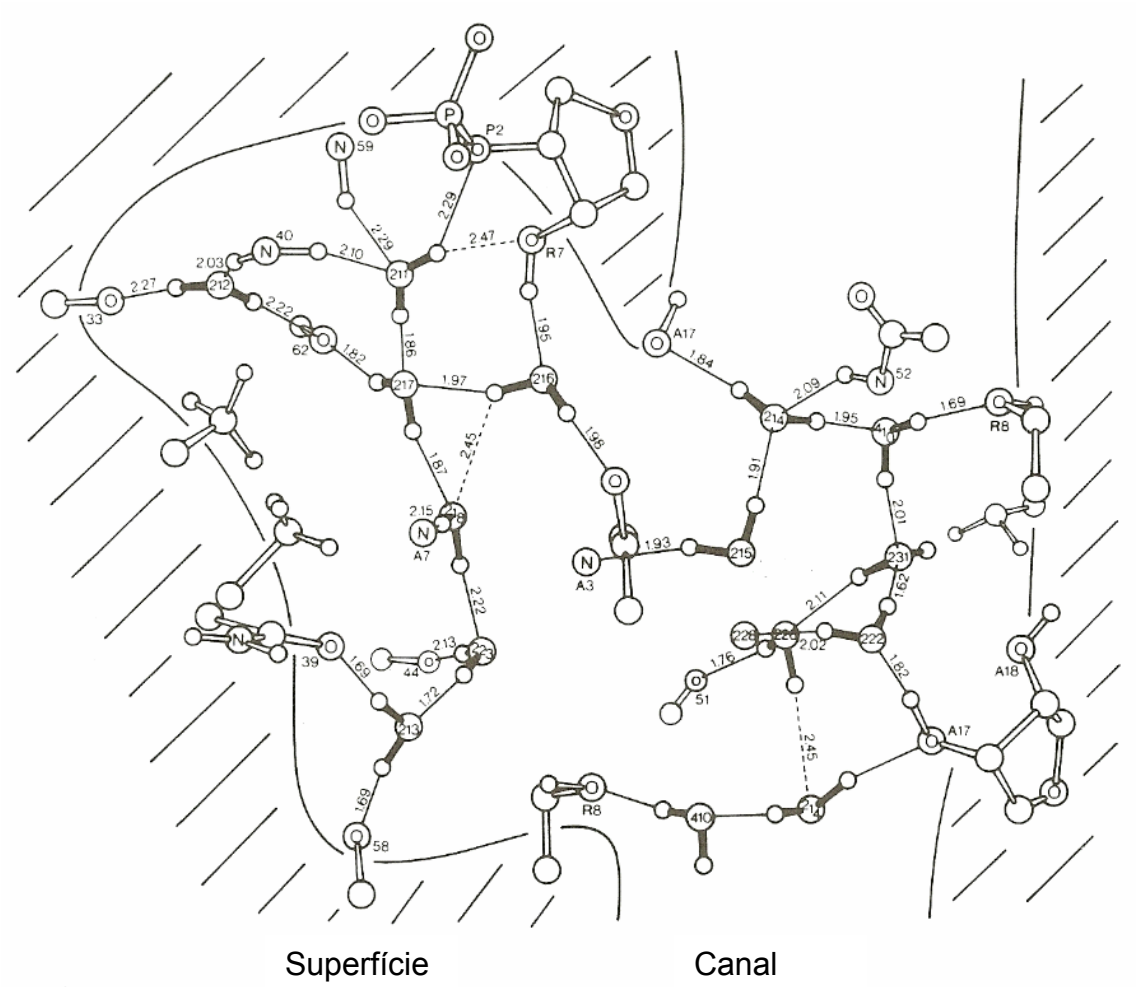


Figura 51. Representação da estruturação das moléculas de água confinada entre superfícies hidrofílicas, assistida por enzimas. (JEFFREY 1997)

Por fim, a mesma compactação de 100MPa aplicada sobre o pó de CPII-E livremente pré-hidratado (1γ e 1ε: ρ~2,03g/cm^3), se exercida sobre o mesmo pó anidro recém umidificado pode conduzir a uma resistência mecânica muito superior a qualquer outra citada até agora: σ_B = 32±2MPa (ρ=2,51g/cm^3). Essa amostra, denominada de 1η na tabela 11, à semelhança daquelas curadas em temperaturas elevadas (1(iv) a 1(vi)), não apresenta redução na resistência

mecânica quando submetida à presença de eletrólitos ou não, conhecidos pela capacidade de romper a estruturação das moléculas de água confinada.

4.3 DISCUSSÕES

A julgar pelos resultados anteriores, a força de adesão responsável pela resistência mecânica dos materiais cimentícios deriva das ligações hidrogênio das superfícies hidrofílicas para com as moléculas de água, bem como entre as próprias moléculas de água interpostas às essas superfícies, chamadas de "água confinada". Como descrito na seção 4.1.3 o efeito desse confinamento se assemelha ao da redução da temperatura no que diz respeito à estruturação das moléculas de água, nesse caso em um estado dinâmico similar ao de uma fase vítrea. Já a seção 4.1.4 antecipou os resultados da seção anterior (4.2) ao relatar que em outras áreas como, por exemplo, na biologia, as substâncias conhecidas por interferir nas moléculas de água estruturada das enzimas as solubilizavam em solução aquosa. A redução da resistência mecânica por esse mesmo mecanismo atesta a validade da adesão pela "água confinada" nos materiais cimentícios.

O quadro apresentado na figura 52 constitui um razoável modelo sobre a adesão nos materiais cimentícios. É possível supor que nos pontos de contato efetivo entre as superfícies das fases hidratadas, a água confinada presente se assemelhe à 'água estrutural' (figura 52.a). Nesse caso, a distância entre as superfícies coincidiria com a dimensão de uma molécula de água (figura 43) e também com a espessura da camada de água entre as de silicato na estrutura idealizada para a tobermorita (0,4nm).

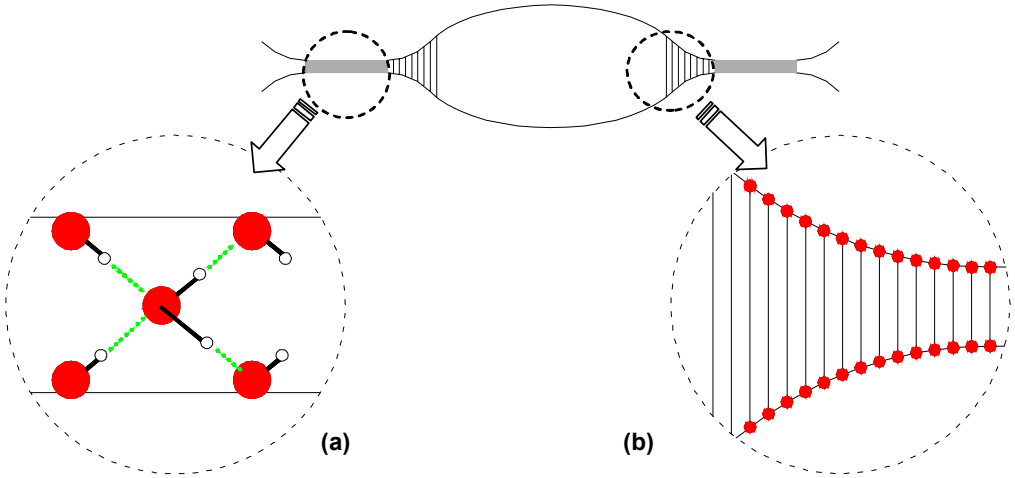


Figura 52. Ilustração do modelo proposto para a adesão dos materiais cimentícios com base nos resultados obtidos neste trabalho: (a) condição de 'água estrutural' = 'água estruturada'; (b) 'cordões' de 'água estruturada' que aderem as superfícies que os confinam.

À medida que se distanciam desses supostos contatos, as moléculas de água permanecem estruturadas pelas próprias superfícies a uma distância de até 0,8nm, conforme KALINICHEV (2007). Isso significa que duas superfícies distantes 1,6nm uma da outra gozam da condição de se conectarem por meio de um "cordão" (string) de água estruturada (figura 52.b). Esse confinamento é uma extrapolação à condição de adesão ideal pelas moléculas de água, apesar das evidências de outros trabalhos (discutidas na seqüência) a suportarem. Por ora, as superfícies separadas além dos 1,6nm já não seriam mais capazes de ordenar as moléculas de água para a manutenção dessa adesão (figura 44).

Quanto à influência dos íons sobre essa adesão, é preciso lembrar que em solução aquosa eles se solvatam, isto é, ordenam moléculas de água em suas superfícies, principalmente aqueles com alta densidade de carga (*z/R*). Isso implica num aumento de tamanho considerável em relação ao raio iônico

inicial de Ca^{2+}, Li^{+} e Na^{+}, utilizados neste trabalho, o que os impede de interagir com a “água estrutural” dos ‘contatos’.

Nos demais confinamentos, esse quadro é modificado. Primeiramente, é preciso mencionar que a energia para a estruturação das moléculas de água está relacionada ao tempo de residência das ligações hidrogênio entre elas. Se um íon próximo ao ‘cordão’ de água estruturada tem capacidade de disputar a ligação hidrogênio com uma molécula de água, então a energia desse cordão é reduzida. O mecanismo pela disputa das ligações é ainda tema de freqüente debate pelo meio científico. O fato é que, dessa forma, perde-se uma fração da força de adesão entre as superfícies que se resume somente à fração oriunda dos supostos “contatos”.

Na prática, isso retrata a resistência mecânica à flexão quase assintótica (~7MPa) que se verificou entre as amostras com histórico de processamento similar (1(i) à 1(iii)) expostas às soluções alcalinas. Mesmo quando a cura não é realizada em solução alcalina, o seu prolongamento conduz à constante dissociação dos íons Ca^{2+} pelas fases metaestáveis, explicando a queda na resistência mecânica de amostras 1(i) e 1(iii) quando submetidas à extensão de cura até 21dias.

O efeito das substâncias não-eletrolíticas é similar ao descrito acima, embora dependam da ação de radicais ou grupos químicos para a interação com as moléculas de água do ‘cordão’. Nesse caso o destaque fica por conta dos promotores das ligações hidrogênio entre as moléculas de água como, por exemplo, a sacarose. Graças ao comprimento dessa macromolécula e ao seu elevado número de radicais hidroxilas (OH) disponíveis, as moléculas de água

podem ser estruturadas por distâncias superiores à estruturação exercida pela própria superfície das fases hidratadas do cimento Portland.

Tabela 12. Variáveis extraídas da caracterização por RMN em amostras de CPV-ARI (escolha em função de se evitar picos inerentes à escória presente no CPII-E). Parâmetros de interesse: *x* = grau de hidratação do cimento Portland; e *n* = grau de conectividade das fases hidratadas.

Amostras	Q^0	Q^1	Q^2	x (%)	n
2(iii)	0,61	0,31	0,06	38	1,16
2(iv)	0,36	0,38	0,25	63	1,39
2(v)	0,46	0,32	0,20	53	1,39
2(vi)	0,45	0,35	0,20	55	1,36

O aumento da pressão de compactação e o aumento da temperatura durante a cura têm em comum a condição de promover um maior número de pontos de ‘contato’ entre as superfícies. Ao mesmo tempo em que aumentam a fração de moléculas de água que contribuem para a adesão, tornam pouco efetivas as ações de eletrólitos ou não com potencial para ruptura das ligações hidrogênio entre essas moléculas de água. O aumento da pressão age pela redução dos vazios intergranulares como descreve a figura 5. O aumento da temperatura de cura, por sua vez, aumenta a difusão iônica para densificar os contatos entre as partículas, como ressaltou a seção 4.2.1. Paralelamente, isso é o que permite constatar a análise por RMN das amostras com cura a quente 2(iv, imersão) a 2(vi, autoclave). Essa densificação fica bem caracterizada pelo grau de conectividade (*n*) entre as fases hidratadas do cimento Portland, sendo os valores das amostras curadas a quente muito superiores ao da amostra com cura à temperatura ambiente (2(iii)). Os resultados mostrados na tabela 12 e na figura 53 conferem com as tendências apresentadas por AL-DULAIJAN (1990).

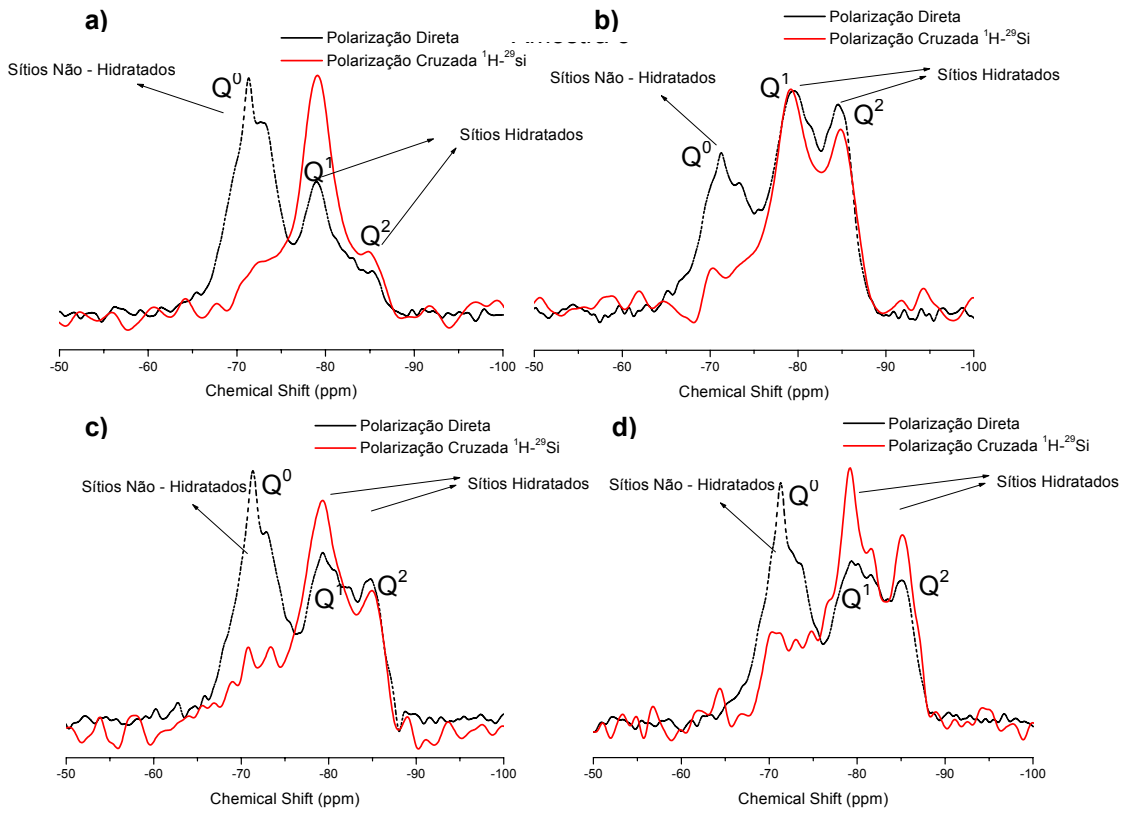


Figura 53. Espectros de RMN para polarização direta do ^{29}Si e cruzada do sistema ^{1}H-^{29}Si, das amostras: a) 2(iii); b) 2(iv); c) 2(v);e d) 2(vi).

É salutar ressaltar, entretanto, que esse modelo para a adesão nos materiais cimentícios derivou das comprovações experimentais deste trabalho, e dessa forma, caracteriza-se como “especulativo”. Isso não quer dizer que não seja consistente, mas sim que outras medidas de natureza elétrica e dinâmica precisam ser realizadas, o que desde já se projeta para a futura continuidade deste trabalho, a fim de validá-lo. Simulações computacionais das hipóteses aqui levantadas certamente poderão acrescentar detalhes valiosos para os futuros desenvolvimentos, inclusive de outras áreas do conhecimento, uma vez que a água é a substância de maior importância para a humanidade (STANLEY 1999).

Nesse sentido, coube a este trabalho a função de iniciar investigações a respeito de como as moléculas de água que contribuem para a adesão podem estar confinadas. GALLO et al. (2002), por meio de simulações de dinâmica molecular (MD), avaliaram que as superfícies de sílica (vycor) impõem forte distorção sobre a rede das ligações hidrogênio entre as moléculas de água que confinam. A distância até onde tal fato ainda pode ser observado foi de 1,6nm. O número de ligações hidrogênio que as moléculas de água situadas até essa distância realizam entre si é fortemente reduzido, a maioria dessas ligações sendo realizadas com a própria sílica.

Isso indica um confinamento razoavelmente unidimensional, analogia feita pelo 'cordão' de água estruturada, ou uma rede com baixa cooperatividade entre as moléculas de água. WANG (2004) atribui esse efeito à posição dos grupos Si-OH dos planos basais na superfície da sílica estarem distantes cerca de 0,5nm, ou seja, quase o dobro do diâmetro de uma molécula de água. Uma conseqüência desse tipo de confinamento é que as moléculas de água ficam restritas da aproximação com a ordenação tetraedral, e, por conseguinte, não manifestam a transição frágil-forte observada em -45ºC.

A figura 54 mostra a ausência dessa transição na amostra "controle", 1(iii), seca à 60ºC por 24h (para isolar as moléculas de água que contribuem para adesão), e ensaiada à flexão em distintas temperaturas. De certa forma, esse resultado é favorável ao confinamento acima mencionado e ao modelo aqui proposto. A figura 54 também indica que a mesma amostra, agora com a condição dos seus poros saturados por água, apresenta um comportamento mecânico um pouco distinto de seu par seco. A partir da temperatura de -40ºC, o aumento na resistência mecânica sofre um pequeno desvio em relação ao

aumento que ocorrera no intervalo entre 0ºC e -40ºC. Nesse caso, moléculas de água capilar passariam a sofrer a transição frágil-forte, com um respectivo aumento de seu volume específico e sua interação com as moléculas de água inicialmente confinadas. O aumento da resistência mecânica seria um reflexo do aumento no número de moléculas de água que contribuem para a adesão.

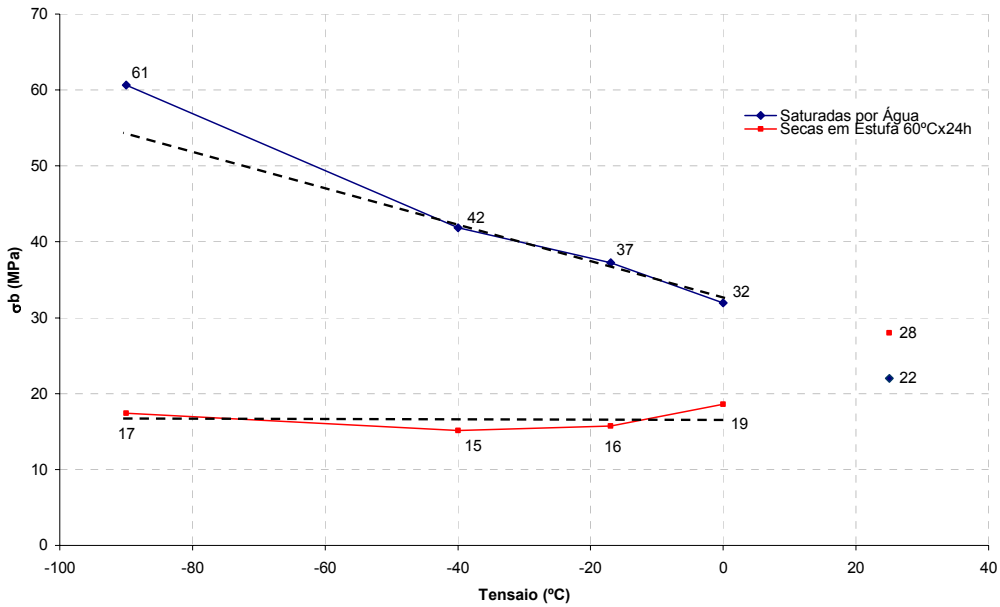


Figura 54. Curvas de resistência mecânica à flexão contra a temperatura de uma amostra 'controle' 1(iii): vermelha – previamente seca à 60ºC por 24horas → ausência da transição frágil-forte em -45ºC; azul – saturada por água → apresenta desvio no comportamento mecânico a partir da temperatura de -40ºC.

5. CONCLUSÕES

Em síntese, este trabalho contribuiu para o aprimoramento dos materiais cimentícios com respeito à sustentabilidade, principalmente porque para a sua produção o cimento Portland gera uma quantidade de gases responsáveis pelo aquecimento global só superada pela frota de automóveis. Mais ainda, países como o Brasil, mantêm a cultura de utilização desse material na construção de moradias, transformando-o num objeto para a solução de um grave problema social. Isso justifica o porquê das primeiras linhas deste parágrafo.

Sob esse aspecto, as contribuições acima referidas foram realizadas sob os conceitos da ciência e engenharia de um material, especificamente voltadas para o processamento, a durabilidade e a resistência mecânica dos materiais cimentícios. Esse último parâmetro foi alvo das discussões sob a luz da ciência, aplicada aos mecanismos de adesão entre as fases hidratadas do cimento Portland, porque se observou experimentalmente que:

- Os atuais modelos sobre a natureza da adesão, baseados em forças de van der Waals ou atração eletrostática, são insuficientes para explicar a resistência mecânica desses materiais;
- A exposição de corpos-de-prova cimentícios às soluções aquosas com substâncias conhecidas pelo poder em disputar ligações hidrogênio com as moléculas de água resultou em queda na resistência mecânica. Tais substâncias são rotuladas por romper a estruturação entre as moléculas de água (‘strucutre-breaker’ ou ‘chaotropos’);

- Por outro lado, as substâncias conhecidas pelo comportamento inverso ao anterior, com potencial para aumentar a estruturação das moléculas de água (‘structure-maker’ ou ‘kosmotropos’), permitiram um aumento na resistência mecânica.

Essas comprovações validam a tese de que a adesão dos materiais cimentícios se deve à “água confinada” entre superfícies das fases hidratadas do cimento Portland. Nessas condições, um modelo especulativo foi proposto. Para tanto, a condição ideal do confinamento unidimensional, ilustrado como um ‘cordão’ de moléculas de água estruturada foi utilizada. A intenção desse modelo não foi a de prover respostas definitivas ao assunto, mas sim a de estabelecer um ponto de partida para as futuras contribuições à resistência mecânica dos materiais cimentícios. A relevância dessas pesquisas transcende o material em si, uma vez que a água é a substância essencial à vida, e o seu entendimento é vital para outras áreas como a biologia.

Como a estruturação das moléculas de água depende da separação das superfícies que a confinam, é natural que a compactação desses materiais seja relevante para um aumento na resistência mecânica. De fato, há mais de três décadas os artigos que permeiam as revistas científicas do gênero enveredam por esse caminho, relatando materiais com excelente desempenho mecânico. Porém, transformá-los em produtos comerciais requer demanda que justifique o investimento necessário. Outra importante contribuição deste trabalho residiu em desenvolver ou adaptar técnicas de conformação viáveis sob o ponto vista econômico, o que redundou em:

- Concepção e execução de equipamento para a prensagem de placas de cimento Portland, dito ‘linha de prensagem por rolos’, próximo à escala

industrial, embora com capacidade de reproduzir a elevada resistência mecânica obtida em escala de laboratório;

- Adaptação da reologia cimentícia, com baixo custo e capacidade para a reprodução de excelentes resistências mecânicas, a extrusora contínua de uso corrente em cerâmica. O Brasil possui um parque fabril dedicado à extrusão de argilas, cujo maquinário poderia ser parcialmente usado para tal finalidade.

De fato, mais do que a adesão, pelas técnicas de prensagem e extrusão, altamente produtivas, tornou-se possível proporcionar aos materiais cimentícios a reprodutibilidade que dificilmente seria conseguida pelas técnicas tradicionais de conformação. Também demonstramos a importância de tal reprodutibilidade quando as dimensões dos componentes cimentícios são aumentadas, assunto pouco abordado pela bibliografia do gênero. Em outras palavras, avaliamos o 'efeito escala' sobre a resistência mecânica desses materiais e sua correlação com a abordagem da engenharia do material.

É pela engenharia da microestrutura do material cimentício que se pode alcançar a condição de redução do "efeito escala", particularmente pela adição de uma "segunda fase", como areia ou fibra, capaz de resultar num possível comportamento de "Curva-R crescente" ao respectivo compósito. Em especial, isso foi incorporado à extrusão de perfis cimentícios com o formato de um "H", que dispensam as formas de madeira, tendo sido demonstrado neste trabalho o potencial de tais componentes para a industrialização da construção civil.

Por fim, o presente trabalho mostrou que a elevada resistência mecânica obtida da conformação pelas técnicas acima, graças às boas condições para a adesão entre as superfícies, pode ser mantida ao longo da vida útil do material

cimentício. Isso pode ocorrer no processamento, aumentando-se a pressão de compactação aplicada ao material, ou durante a cura úmida, aumentando-se a temperatura da água de imersão. A razão para tal durabilidade é a densificação dos contatos em cujas superfícies se estruturam as moléculas de água que contribuem para a adesão.

Caso essas interferências sobre o processamento não tenham sido efetuadas, um novo método foi desenvolvido para o aumento da durabilidade nos materiais cimentícios: a impregnação por “TEOS”, um precursor orgânico de sílica muito utilizado industrialmente. Os resultados mostraram extrema capacidade de selar os macroporos do material cimentício, cuja durabilidade passa então a ser controlada pelos nanoporos do gel que se formou. Isso é o bastante para que o coeficiente de difusão do íon Cl^- sofra redução de uma ordem de grandeza nesse material, elemento este freqüentemente relacionado à corrosão dos reforços metálicos usados em concretos de cimento Portland.

6. REFERÊNCIAS

ADLER, J.J., RABINOVICH, Y.I., MOUDGIL, B.M. Origins of the non-DLVO force between glass surfaces in aqueous solution. **J. Colloid Interface Sci.**, v.237, n.2, p.249-258, 2001.

AL-DULAIJAN, S.U. et al. ^{29}Si magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance study of hydrated cement paste and mortar. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, n.3, p.736-739, 1990.

AWADEL-KARIM, S. et al. Changes in H-bonding of cellulose during solvent purification treatment (acetonation). **Holzforschung**, v. 52, n.1, p.67-76, 1998.

BABUSHKIN, V.I., MATVEYEV, G.M., MCHEDLOV-PETROSSYAN, O.P. **Thermodynamics of silicates**. 4ed. Berlin: Springer-Verlag, 1985.

BAKÓ, I., HUTTER, J., PÁLINKÁS, G. Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion. **J. Chem. Phys.**, v.117, n.21, p.9838-9843, 2002.

BIRCHALL, J.D., HOWARD, A.J., KENDALL, K. Flexural strength and porosity of cements. **Nature**, v.289, n.5796, p.388-389, 29 jan 1981.

CARDE, C., FRANÇOIS, R. Effect of the leaching of calcium hydroxide from cement paste on mechanical and physical properties. **Cem. Concr. Res.**, v.27, n.4, p.539-550, 1997.

CHEN, J., THOMAS, J.J., JENNINGS, H.M. Decalcification shrinkage of cement paste. **Cem. Concr. Res.**, v.36, n.5, p.801-09, 2006.

CHIRUVELLA, R.V., JAKURIA, Y., SERNAS, V. Extrusion of non-Newtonian fluids in a single-screw extruder with pressure back flow. **Polym. Eng. Sci.**, v.36, n.3, p.358-367, 1996.

CLASEN, C., KULICKE, W.-M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water cellulose derivatives. **Prog. Polym. Sci.**, v.26, n.9, p.1839-1919, 2001.

DE VRIES, I.J., POLDER, R.B. Hydrophobic treatment of concrete. **Constr. Build. Mater.**, v.11, n.4, p.259-265, 1997.

DE WITH, G. Process control in the manufacture of ceramics. In: CAHN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J. (Ed.) **Materials science and technology** - a comprehensive treatment. Amsterdam: VCH Publishers, 1996. v.17A, p.2-25.

DOS SANTOS, R.S. **Materiais cimentosos isentos de macro defeitos utilizando álcool polivinílico (PVA) e silicato de sódio: influência da massa**

molar média e do grau de hidrólise do polímero. 77p. Dissertação (Mestrado em Química) UNICAMP, Campinas, 1997.

DOUBLE, D.D. Cement – a respectable material? **Nature**, v.289, n.5796, p.348-349, 29 jan 1981.

ENGELHARDT, G. **High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites**. New York: John Wiley and Sons, 1987.

FEKETE, R. et al. Influence of rotor on extrusion pressure. **Powder Tech.**, v.141, n.3, p.210-218, 2004.

FIP. **State of report**: prefabricated thin-walled concrete units. London: Thomas Telford Ltd., 1984.

GALLO, P., RAPINESI, M., ROVERE, M. Confined water in the low hydration regime. **arXiv:Cond-mat**, 0204144 v1, 5 apr 2002.

GARCIA, J.R., DE OLIVEIRA, I.R., PANDOLFELLI, V.C. Processo de hidratação e os mecanismos de atuação dos aditivos aceleradores e retardadores do cimento de aluminato de cálcio. **Cerâmica**, 2007.

HENKES, V.E., ONODA, G.Y., CARTY, W.M. **Science of whitewares**. Ohio: American Ceramic Society, 1996.

HRIBAR, B. et. al. How ions affect the structure of water. **J. Am. Chem. Soc**., v.124, n.41, p.12302-12311, 2002.

IKEDA, T., BOERO, M., TERAKURA, K. Hydration of alkali ions from first principles molecular dynamics revisited. **J. Chem. Phys**., v.126, n.3, p.034501/1-034501/9, 2007.

ILER, R.K. **Chemistry of silica**. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1979.

INOVAMAT LTDA (São Carlos/SP) M.F. de Souza, H.L. Rossetto, W.M. Kanno. **Equipamento de compactação, método de compactação e método de conformação de materiais cerâmicos de pega hidráulica**. INPI-PI 0505923-2, 29 dez 2005.

ISRAELACHVILI, J. **Intermolecular and surface forces**. 2ed. London: Academic Press, Inc., 1992.

ITO, K., MOYNIHAN, C.T., ANGELL, C.A. Thermodynamic determination of fragility in liquids and a fragile-to-strong liquid transition in water. **Nature**, v.398, n.6727, p.492-495, 8 apr 1999.

JARVIS, S.P. Adhesion on nanoscale. In: ROSOFF, M. (Ed.) **Nano-surface chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002. p. 7-58.

JEFFREY, G.A. **An introduction to hydrogen bonding**. New York: Oxford University Press, Inc., 1997.

JÖNSSON, B., et. al. Onset of cohesion in cement paste. **Langmuir,** v.20, n.16, p. 6702-6709, 2004.

KALINICHEV, A.G., WANG, J., KIRKPATRICK, R.J. Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral-water interfaces: application to cement materials. **Cem. Concr. Res.**, v.37, n.3, p.337-347, 2007.

KENDALL, K. **Molecular adhesion and its applications**: the sticky universe. New York: Kluwer Academic / Plenum Publishers, 2001.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., ULHMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2ed. New York: Wiley-Interscience, 1976.

LAWRENCE, C.D. Physicochemical and Mechanical Properties of Portland cements. In: HEWLETT, P.C. (Ed.) **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p.343-419.

LOMBOIS-BURGER, H. **Malaxage et comportement rhéologique des pâtes granulaires en présence de polymère: application a l'extrusion de formulations cimentaires**. These de doctorat de l'universite Paris VI, 2003.

LUPING, T., NILSSON, L.-O. Rapid determination of the chloride diffusivity in concrete by applying an electrical field. **ACI Materials Journal**, v.jan/feb, p.49-53, 1992.

MAJOR, R.C. et al. Viscous water meniscus under nanoconfinement. **Phys. Rev. Lett.**, v.96, n.17, p.177803/1-177803-4, 2006.

McGEARY, R.K. Mechanical packing of spherical particles. **J. Amer. Ceram. Soc.**, v.44, n.10, p.513-522, 1961.

MICHOT, L.J. et al. Water organisation at the solid-aqueous solution interface. **Geoscience**, v.334, n.9, p.611-631, 2002.

MITCHELL, L.D., PRICA, M., BIRCHALL, J.D. Aspects of Portland cement hydration studied by using atomic force microscopy. **J. Mater. Sci.**, v.31, n.16, p.4207-4212, 1996.

MODIG, K., PFROMMER, B.G., HALLE, B. Temperature-dependent hydrogen bond geometry in liquid water. **Phys. Rev. Lett.**, v.90, n.7, p.075502/1-075502/4, 2003.

ODLER, I. et al. Hardened cement pastes of low porosity III. **Cem. Concr. Res.**, v.2, n.4, p.463-480, 1972.

ODLER, I. Hydration, setting and hardening of Portland cement. In: HEWLETT, P.C. (Ed.) **Lea's chemistry of cement and concrete**. 4ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1998. p.241-297.

OLEINIKOVA, A., BROVCHENKO, I. Percolating networks and liquid-liquid transitions in supercooled water. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.18, n.36, p.S2247-S2259, 2006.

OMTA, A.W. et al. Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water. **Science**, v.301, n.5631, p.347-349, July 2003.

PANDOLFELLI, V.C**. Dispersão e empacotamento de partículas**. São Paulo: Fazendo Arte Editorial, 2000.

PELLENQ, R.J., VAN DAMME, H. Why does concrete set? The nature of cohesion forces in hardened cement-based materials. **MRS Bulletin**, v. 29, n.5, p.319-323, 2004.

PLUMRIDGE, T.H., STEELE, G., WAIGH, R.D. Geometry-based simulation of the hydration of small molecules. **Phys. Chem. Comm.**, v.8, 2000. DOI: 10.1039/b003723k.

REED, J. **Principles of ceramic processing**. 2ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1995.

RIBEIRO, M.J., FERREIRA, J.M., LABRINCHA, J.A. Plastic behaviour of different ceramic pastes processed by extrusion. **Ceram. Intern.**, v.31, n.4, p.515-519, 2005.

RICHARD, P., CHEYREZY, M. Composition of reactive powder concretes. **Cem. Concr. Res.**, v.25, n.7, p.1501-1511, 1995.

RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1992.

ROSSETTO, H.L., DE SOUZA, M.F. Reduction of Portland cement paste porosity by TEOS impregnation. In: International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings**…, Durban, South Africa, 2003.

ROSSETTO, H.L., DE SOUZA, M.F. TEOS impregnation for concrete corrosion reduction. In: European Corrosion Congress (EUROCORR), 2005, Lisboa. **Proceedings**…, Lisboa, Portugal, 2005.

ROY, D.M., GOUDA, G.R. High strength generation in cement pastes. **Cem. Concr. Res.**, v.3, n.6, p.807-820, 1973.

SASTRY, S. Going strong or falling apart? **Nature**, v.398, n.6727, p.467-469, 8 apr 1999.

SCHEETZ, B.E., TIKALSKY, P.J., BADGER, S. Control of the microstructure of the concrete: a case of nanometer-sized seeding. In: International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC), 11, 2003, Durban. **Proceedings**…, Durban, South Africa, 2003.

SCHERER, G.W., BRINKER, C.J. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. New York: Elsevier Science & Technology Books, 1990.

SCHERER, G.W. Crystallization in Pores. **Cem. Concr. Res.**, v.29, n.8, p.1347-1358, 1999.

SHAH, S.P., OUYANG, C. Toughnening mechanisms in quasi-brittle materials. **J. Mater. Technol.** ASME, v.115, p.300-306, July 1993.

SHAH, S.P. **Method of making extruded fiber-reinforced cement matrix composites**. US Patent nº 5,891,374, 1999.

SPEEDY, R.J., ANGELL, C.A. Isothermal compressibility of supercooled water and evidence for a thermodynamic singularity at -45ºC. **J. Chem. Phys.**, v.65, n.3, p.851-858, 1976.

STANLEY. H.E. Unsolved mysteries of water in its liquid and glass states. **MRS Bulletin**, v.24, n.5, p.22-30, 1999.

TANAKA, H. A new scenario of the apparent fragile-to-strong transition in tetrahedral liquids: water as an example. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.15, n.45, p.L703-L711, 2003.

TAYLOR, H.F.W. **Cement chemistry**. 2ed. London: Academic Press, 1990.

TEIXEIRA, J. et al. Water in confined geometries. **Physica B**, v.234-236, p.370-374, 2 jun 1997.

TERPSTRA, R.A., PEX, P.P.A.C., DE VRIES, A.H. **Ceramic processing**. London: Chapman & Hall, 1995.

VIGIL, G., XU, Z., STEINBERG, S., ISRAELACHVILI, J. Interactions of Sílica surfaces. **J. Colloid Interface Sci.**, v.165, n.2, p.367-385, 1994.

WANG, J., KALINICHEV, A.G., KIRKPATRICK, R.J. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. **Geochim. Cosmochim. Acta**, v.68, n.16, p.3351-3365, 2004.

YANG, C., TARTAGLINO, U., PERSSON, B.N.J. How do liquids confined at the nanoscale influence adhesion. **Cond. Mat.**, 0608098, 2006.

YANG, M., NEUBAUER, C.M., JENNINGS, H.M. Interparticle potential sedimentation behavior of cement suspensions. **Advn. Cem. Bas. Mat.**, v.5, n.1, p.1-7, 1997.

ZANNI, H. et al. Nuclear magnetic resonance spectroscopy and spin relaxation on cement-based materials: a review. In: International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC),11, 2003, Durban. **Proceedings**…, Durban, South Africa, 2003.

ZOLLO, R.F. Fiber reinforced concrete extrusion. **J. Struc. Div. ASCE**, v.101, n.12, p.2573-2583, 1975.