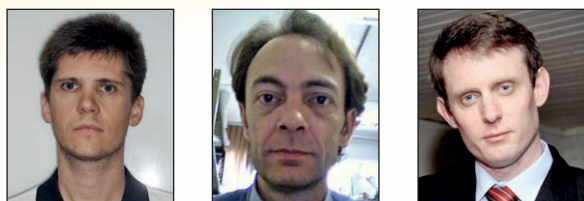


## Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes

### *Síntese de complexos de silicato de cálcio hidratado/ polímeros*



F. PELISSER <sup>a</sup>  
pelisser@hotmail.com

P. J. P. GLEIZE <sup>b</sup>  
ecv1phg@ecv.ufsc.br

M. PETERSON <sup>c</sup>  
mpe@unesc.net

#### Abstract

Hydrated cement paste, composed for the most part by calcium silicate hydrate (C-S-H), is a fragile material with low tensile strength. It is also well known that the addition of silica fume to concrete increases its strength and, consequently, makes it more durable, though also more fragile. To produce more ductile C-S-H, one alternative is the synthesis of C-S-H/polymer nanocomposites or hybrids. The intercalation of organic molecules in C-S-H nanostructure and other cement hydrates can promote radical changes in their properties of all magnitudes, producing cement based materials with greater strength that are also more ductile. The main objective of this work was to study the possibility of intercalation of organic compounds within C-S-H nanostructure, aimed at the synthesis of nanocomposites with atypical properties. Thus, C-S-H gels were synthesized with various Ca/Si molar ratios using two synthesis methods (precipitation synthesis and pozzolanic synthesis), with or without the presence of polymers. The effect of poly-diallyldimethylammonium chloride (PDC - used as the basis for superplasticizers for concrete) was evaluated, indicated by the literature as capable of intercalating between the C-S-H lamellae [1-5], and copolymer poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA), indicated by the literature as a modifier of C-S-H morphology [6,7]. The PDC polymer promoted alterations in C-S-H synthesis nanostructural bonding, influencing the interlayer distance and the type of bonding in the dreierketten and wollastonite chains. However, this modification was partial and occurred at rates that require further investigation, since they are probably influenced by the complex characteristics of formation, both by the type of bond and by the irregular and minimally crystalline formation of C-S-H.

**Keywords:** C-S-H, nanostructure, polymers.

#### Resumo

O cimento hidratado, composto majoritariamente por C-S-H, é um material frágil com baixa resistência à tração. Sabe-se também que a adição de sílica ativa ao concreto torna-o mais resistente e, conseqüentemente, mais durável, mas, em contrapartida, ainda mais frágil. Para tornar o C-S-H mais dúctil, uma alternativa é a fabricação de nanocompósitos ou híbridos C-S-H/polímero. A intercalação de moléculas orgânicas na nanoestrutura do C-S-H e de outros hidratos do cimento pode ocasionar mudanças radicais das propriedades em todas as ordens de grandeza, produzindo produtos cimentícios mais resistentes e também mais dúcteis. O principal objetivo deste trabalho é avaliar a possibilidade de intercalação de compostos orgânicos na nanoestrutura do silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal composto de hidratação do cimento Portland, visando a formação de nanocompósitos com propriedades diferenciadas. Para isso, foram sintetizados géis de C-S-H com varias relações molares Ca/Si a partir de dois métodos (síntese por precipitação e síntese pozzolânica); sem e com a presença de polímeros. Foram avaliados os efeitos do poli-cloreto de dialilmetilamônia (PDC-utilizado na fabricação de superplasticizantes), apontado pela literatura como capaz de se intercalar no espaço interplanar do C-S-H [1,2,3,4,5], e do copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), apontado pela literatura como modificador da morfologia do C-S-H [6,7]. O polímero de PDC propiciou alteração na ligação nanoestrutural do C-S-H de síntese, influenciando na distância interplanar e no tipo de ligação na região de dreierketten e wollastonita, porém esta modificação é parcial e em taxas que ainda devem ser investigadas, as quais são provavelmente influenciadas pelas características complexas de formação - quanto ao tipo de ligação - e pela formação aleatória e pouco cristalina do C-S-H.

**Palavras-chave:** C-S-H, nanoestrutura, polímeros.

<sup>a</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais - PPGCEM. Universidade do Extremo Sul Catarinense. pelisser@hotmail.com. CEP: 88802225. Criciúma. Brasil;

<sup>b</sup> Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. ecv1phg@ecv.ufsc.br. C.P. 476. Florianópolis. Brasil;

<sup>c</sup> Departamento de Engenharia Química, Universidade do Extremo Sul Catarinense. mpe@unesc.net. CEP: 88806000. Criciúma. Brasil.

## 1. Introdução

O objetivo da nanotecnologia é criar novos materiais e desenvolver novos produtos e processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de ver e manipular átomos e moléculas. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, redução do uso de matérias-primas escassas, são possibilidades de aplicação da nanotecnologia.

O cimento Portland é o material mais utilizado na construção civil; conseqüentemente, a nanotecnologia do cimento e seus produtos são de grande importância para essa indústria. O cimento hidratado é composto majoritariamente por um silicato de cálcio hidratado comumente chamado C-S-H<sup>1</sup>. Durante a hidratação, o C-S-H recobre progressivamente os grãos de cimento anidros e preenche, aos poucos, o espaço intergranular, formando nanoestruturas complexas. Essa fase hidratada é considerada como o verdadeiro ligante da pasta de cimento endurecida e é o principal responsável por grande parte das propriedades da pasta de cimento endurecida [9]. Sua força de coesão depende das ligações entre as folhas, da ligação pelo contato sólido-sólido entre as partículas (conjunto de folhas) e da água adsorvida entre as partículas [10].

A aplicação dos conceitos da nanociência em materiais a base de cimento poderá levar a um melhor controle da microestrutura, e poderá, por exemplo, melhorar a coesão e a fluência, evitar os problemas de fissuração nas primeiras idades, aumentar a veloci-

dade de ganho de resistência, reduzir a permeabilidade e conseqüentemente aumentar a durabilidade dos materiais, e melhorar o rendimento do cimento [11].

A maioria dos avanços no desempenho dos materiais cimentícios conseguidos nas últimas décadas deve-se à otimização dos empilhamentos granulares e, sobretudo, à redução da porosidade capilar com utilização racional de aditivos químicos cada vez mais eficientes. No entanto, em termos de eficiência, chegou-se próximo de uma assíntota, o que sugere que a melhoria das propriedades mecânicas, agora, só pode vir a partir de modificações nas escalas mais finas do material. O interesse pelos materiais nanocompósitos (Ex.: orgânico / inorgânico) surgiu desta constatação. A própria natureza desenvolve uma fantástica e grande diversidade de organismos que se aproveitam desta sinergia: conchas, ossos, dentes, etc. Estes materiais apresentam propriedades únicas do ponto de vista de sua tenacidade, resistência à flexão, etc., e isto para teores em fase orgânica extremamente baixos. O entendimento e a reprodução das estratégias de associação das fases orgânicas e inorgânicas usadas pela natureza abrem grandes perspectivas a respeito da fabricação de materiais de síntese com propriedades atípicas [9].

Conseqüentemente, uma solução potencial para tornar o C-S-H mais dúctil é a fabricação de nanocompósitos C-S-H/polímero. A intercalação de moléculas orgânicas na nanoestrutura do C-S-H e de outros hidratos do cimento pode possibilitar mudanças das propriedades em todas as ordens de grandeza.

Os primeiros nanocompósitos C-S-H/polímeros foram sintetizados por Matsuyama e Young [1,2,3,4,5]. Os autores constataram a intercalação de grupos poliméricos de aditivos para concreto entre as folhas de C-S-H. Segundo eles, o sucesso da intercalação depende da natureza do grupo iônico do polímero (catiônico, aniônico, neutro) e da relação Ca/Si do C-S-H. Em alguns dos compostos obtidos, os autores constataram aumentos significativos do teor de carbono e da distância basal  $d_{002}$  sugerindo a incorporação de grupos poliméricos entre as folhas de C-S-H. Assim, eles observaram que os polímeros aniônicos se intercalavam no C-S-H com alta relação Ca/Si (>1) enquanto os catiônicos se intercalavam no C-S-H com baixa relação Ca/Si (<1). No entanto, essa conclusão é controversa; Popova et al. [12] não constataram intercalação, mas somente uma adsorção dos polímeros no C-S-H. Entretanto, os autores usaram um método de síntese do C-S-H diferente daqueles usados por Matsuyama e Young [2,3,4,5]. Segundo Merlin et al. [10], os polímeros não se inserem nos espaços interfolhas do C-S-H, mas se acomodam na superfície dos poros do gel (adsorção). No entanto, até agora, a hipótese de Merlin et al. [10] não foi comprovada.

Na presente pesquisa, foram produzidos silicatos de cálcio hidratado de síntese, de acordo com as recomendações de Matsuyama e Young [2,3,4,5] e Gmira [13], com o objetivo de avaliar a interação do cloreto de poli(dialildimetilamônio) (PDC) e do copolímero acetato de vinila/etileno (EVA), na nanoestrutura do C-S-H. De acordo com os resultados apresentados por Matsuyama e Young [4,5], o PDC intercala na nanoestrutura do C-S-H. Porém estes resultados não foram confirmados em estudos realizados por Merlin et al. [10] que observaram, no processo de síntese por precipitação, uma modesta expansão na distância interplanar (0,2 nm para Ca/Si = 0,9/PDC), e surpreendentemente um teor de carbono de

**Tabela 1 – Relações Ca/Si do C-S-H produzidos pela síntese pozolânica (Tempo de mistura: 70 dias – Tempo de secagem: 14 dias) e por precipitação (Tempo de mistura: 14 dias – Tempo de secagem: 14 dias)**

	Mixtures	Ratio Ca/Si planned	Ratio Ca/Si mixed
Pozzolanic method	C-S-H	0.70	0.77
	C-S-H+PDC <sup>1</sup>	0.70	-
	C-S-H+EVA <sup>2</sup>	0.70	-
	C-S-H	0.90	-
	C-S-H+PDC	0.90	-
	C-S-H+EVA	0.90	-
	C-S-H	1.20	1.20
	C-S-H+PDC	1.20	-
	C-S-H+EVA	1.20	-
Precipitation	C-S-H	0.60	0.56
	C-S-H+PDC <sup>1</sup>	0.60	0.56
	C-S-H	0.80	0.62
	C-S-H+PDC	0.80	-
	C-S-H	1.00	0.78
	C-S-H+PDC	1.00	-

<sup>1</sup> Polymer concentrations PDC were 42.5 g/L (4).

<sup>2</sup> Polymer concentrations EVA were 10g/L.

10% em relação à massa de cimento, igual aos resultados obtidos por Matsuyama e Young [3,4,5]. Merlin et al. [10] atribuíram esses resultados à adsorção do polímero na superfície do C-S-H.

No caso do EVA, a literatura aponta que ele interage quimicamente com os produtos de hidratação do cimento, podendo modificar a nanoestrutura do C-S-H [6,7].

## 2. Materiais e métodos

### 2.1 Síntese do C-S-H

Os C-S-H foram produzidos com várias relações Ca/Si a partir de dois métodos, síntese por precipitação e síntese pozolânica, sem

e com a presença dos polímeros de PDC (poli-cloreto de dialilmetilamônia – PDC) e EVA (copolímero acetato de vinila/etileno).

#### 2.1.1 Síntese Pozolânica

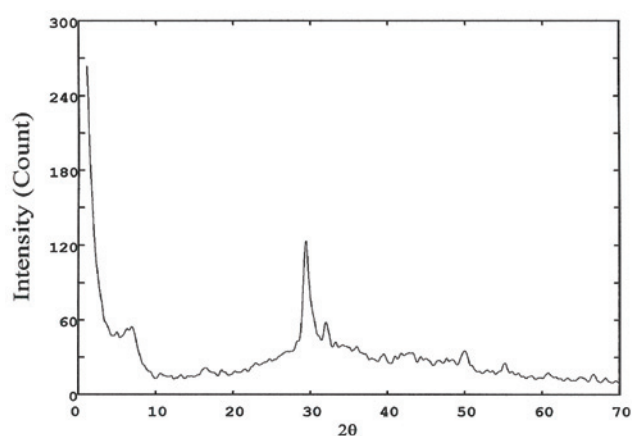
O processo de formação do C-S-H por síntese pozolânica [12, 13], é realizado pela reação de CaO (obtido após calcinação de CaCO<sub>3</sub> puro durante 2 horas a 1100°C) com ácido silícico em presença de água deionizada. A relação Ca/Si é uma variável controlada e mantida em 0,7, 0,9 e 1,2 de acordo com o projeto de mistura mostrado na tabela 1, mantendo a relação água/sólido constante e igual a 20. Após a mistura inicial, o material foi colocado em banho-maria, com sistema de agitação permanente e com temperatura cons-

**Tabela 2 - Características dos materiais utilizados na síntese pozolânica e por precipitação**

<b>Calcium Carbonate</b>	Composition	CaCO <sub>3</sub>	
	Producer	Sigma-aldrich	
	Mol wt	100.09 g/mol	
	Density	2.93 g/mL	
<b>Acido Silicico</b>	Total impurities	<0.00005%	
	Composition	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
	Producer	Sigma-aldrich	
	Particle Size	20mm	
<b>Calcium Nitrate Tetrahydrate</b>	Purity	>99.9% (refinada)	
	Composition	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	
	Producer	Sigma-aldrich	
	Mol wt	236.15 g/mol	
<b>Sodium metasilicate nonahydrate</b>	Density	<0.00005%	
	Composition	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	
	Producer	Sigma-aldrich	
	Mol wt	284.20 g/mol	
<b>Poly(Diallyldimethylammonium Chloride)-PDC</b>	Properties	SiO <sub>2</sub> = 44-47%	
	Composition	(C8H16ClN)n	
	Producer	Sigma-aldrich	
	Mol wt	100,000 – 200,000 g/mol	
<b>Poly(ethylene-co-vinyl acetate) redispersible polymer powder -EVA1</b>	Density	1.04 g/mL	
	Viscosity	60-80 cP	
	<b>Characteristics of powder</b>	Protective colloid	Poly(vinyl alcohol)
		Content of solids (thermogravimetric)	99±1%
	<b>Characteristics of the particle made from the powder</b>	Content of inorganic	7.63%
		Apparent density	1.34 g/cm <sup>3</sup>
		Particle size	11% acima de 250µm
		Glass transition temperature (Tg)	11.2°C
		Particle size	1 a 8 µm
		Minimum film forming temperature	Aproximadamente 4°C

<sup>1</sup> EVA redispersible polymer powder was used VINNAPAS<sup>®</sup> RE5010N (Wacker) and the characteristics were obtained in SILVA (14) and producer (Wacker).

**Figura 1 - Diagrama difração de raios-X da tobermorita sintetizada: plano (002) (14 Å) em volta de 6,5 o ( $2\theta$ ); plano (220) (3,06 Å) em volta de 30o ( $2\theta$ ); plano (200) (2,81 Å) em volta de 32,5o ( $2\theta$ )**

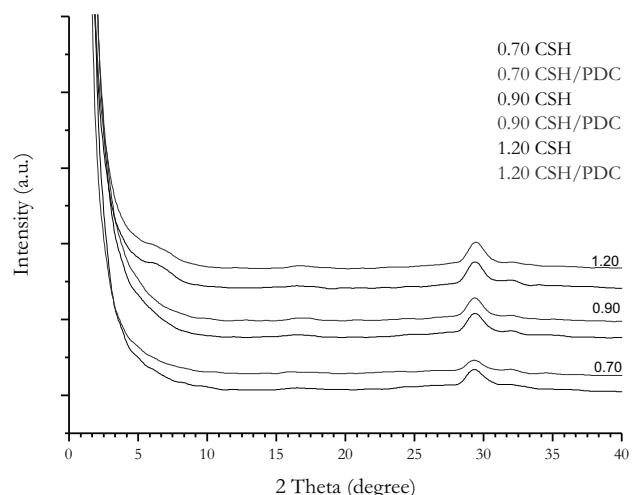


tante de 60°C, durante o período de 70 dias. Os produtos obtidos foram filtrados e secados em estufa à vácuo, com temperatura de 60°C durante 14 dias [13]. Depois de secados, foram moídos em almofariz de ágata (passados na peneira 75mm) e submetidos às análises. Na tabela 2, são apresentadas às principais características dos materiais utilizados.

### 2.1.2 Síntese por precipitação

A síntese por precipitação do C-S-H consiste na adição gradual de uma solução de nitrato de cálcio (1 mol/L), com agitação, numa solução de metasilicato de sódio com e sem a presença dos polímeros (tabela 1). O pH é mantido constante (entre 13,1 e 13,3) pela adição de NaOH durante a precipitação do C-S-H [2,3,4,5]. Após 14 dias a 60°C, o precipitado é filtrado e lavado com acetona

**Figura 2 - Difratograma de raios-X dos C-S-H produzidos por síntese pozolânica com várias relações Ca/Si com e sem cloreto de poli(dialildimetilamônio) - PDC**



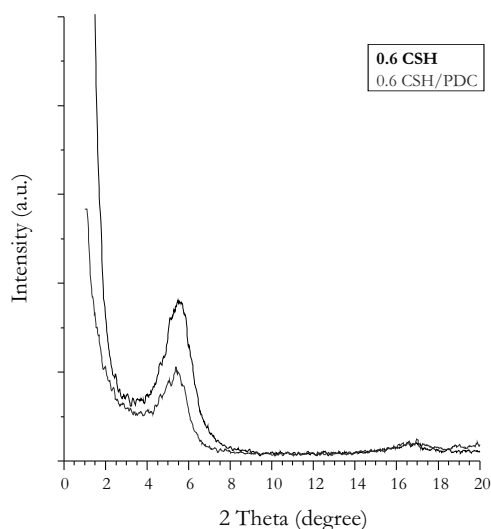
e água destilada para remover os íons sódio e nitratos e a fração de aditivo que não foi incorporada ao C-S-H. Em seguida o precipitado é secado em estufa a vácuo a 60°C durante 7 dias. Durante essa primeira secagem há formação de pequenos aglomerados irregulares de C-S-H, os quais foram moídos em almofariz de ágata, e posteriormente completada a secagem até 14 dias. Depois de secos, foram moídos em micro-moinho (com almofariz de ágata), passados na peneira 75µm, e submetidos às análises.

Foram realizadas misturas, variando-se a relação Ca/Si (0,6, 0,8 e 1,0 de acordo com a tabela 1), a fim de se obter uma relação Ca/Si real abaixo de 0,8 para facilitar a intercalação dos polímeros catiônicos [4,5]. Produziu-se C-S-H puros e com adição de PDC. As principais características dos materiais utilizados são apresentadas na tabela 2.

**Tabela 3 - Detecção do pico correspondente à distância interplanar "d" (Å) do plano basal (002) dos compostos a partir de difratometria de raios-X**

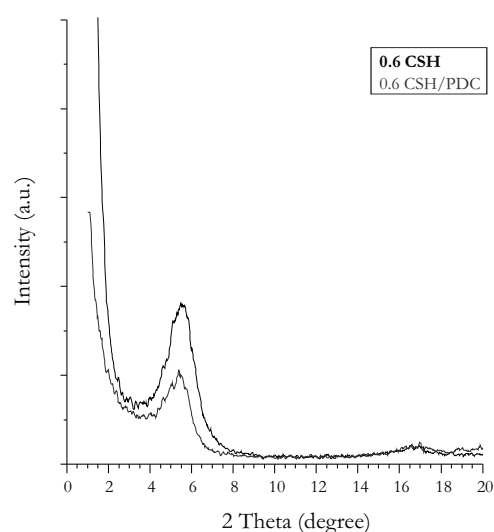
Mixtures	Ca/Si molar ratio		
	0.7	0.9	1.2
Interlayer spacing "d" (Å) basal plane (002) 1 - 10° (2θ)			
C-S-H	13.98 (very weak)	13.33 (very weak)	13.79 (weak)
C-S-H*	-	-	14.00 (strong)
C-S-H/PDC	13.99 (very weak)	17.90 (very weak)	12.9 (very weak)
C-S-H/PDC	13.90 (very weak)	not detected	14.03 (weak)
C-S-H/EVA	not detected	13.86 (very weak)	14.04 (weak)
C-S-H/EVA*	-	-	13.99 (strong)

\* Grounded twice.

**Figura 3 – Difratoimetria de raios-X do C-S-H 0,6 com adição de PDC**


## 2.2 Caracterização dos produtos obtidos

Para verificar a intercalação do polímero entre as folhas de C-S-H foi utilizada a difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de infra-vermelho (FT-IR). As relações Ca/Si foram medidas através de análise química por fluorescência de raios-X. Na análise por difratometria de raios-X foi realizada no equipamento Philips X-Pert, que opera com uma radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), potência de 40kV e 30mA. A varredura foi realizada de  $2^\circ$  até  $10^\circ$  ( $2\theta$ ) com o intervalo de  $0,02^\circ$ , e o tempo de leitura de 5s. A amostra

**Figura 4 – Difratoimetria de raios-X do C-S-H 0,8/1,0 com adição de PDC**


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

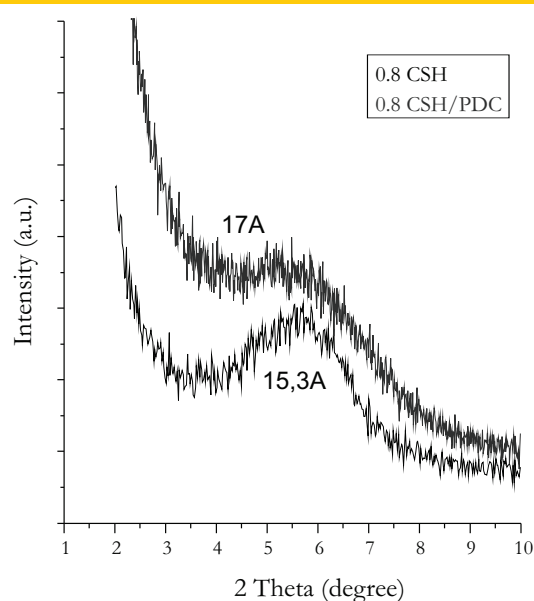
## 3. Resultados e discussões

### 3.1 Síntese pozolânica

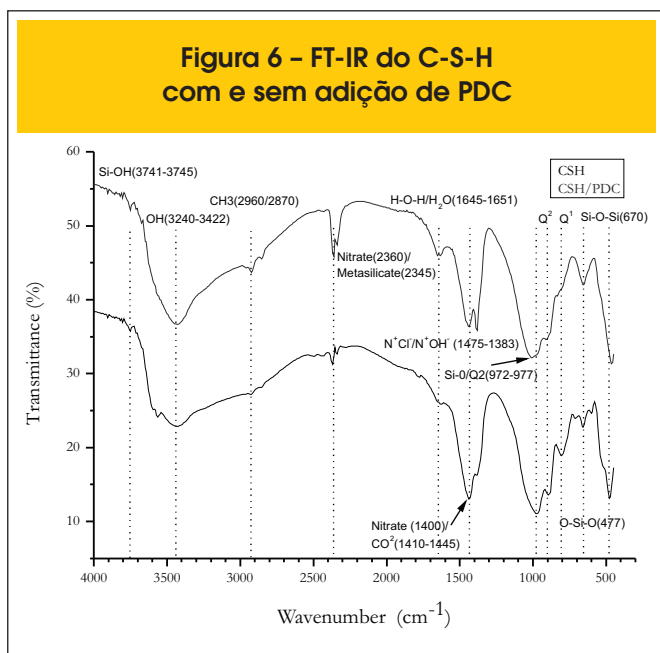
A partir da análise por difratometria de raios-X (figura 1), foi verificada a formação de silicato de cálcio hidratado na forma de tobermorita  $14 \text{ \AA}$  com seus principais picos:  $d_{220}$ ,  $d_{002}$  e  $d_{200}$  em volta de  $3,06$ ,  $14$ , e  $2,81 \text{ \AA}$  respectivamente.

Na maioria dos casos, o pico correspondente ao plano basal  $[002]$  era muito fraco e pouco definido, como pode ser observado na figura 2 e apresentado na tabela 3, devido à baixa cristalinidade do produto. A tabela 3 mostra também que o grau de moagem parece ser um fator decisivo para a detecção dos picos.

Os resultados mostram que não há evidência de intercalação do PDC e do EVA no plano basal  $[002]$  do C-S-H contrariando os resultados obtidos por Matsuyama e Young [4,5] no caso do PDC. Ocorreu uma exceção no caso do PDC para relação Ca/Si de  $0,9$  onde observou-se um pequeno pico em volta de  $5^\circ$  ( $2\theta$ ), correspondendo a uma distância interplanar de  $17,9 \text{ \AA}$ . A formação do C-S-H pela síntese pozolânica, é um processo mais lento, e pode não ter ocorrido de forma satisfatória, todavia, no estudo dos nanocompósitos, Matsuyama e Young [2,3,4,5] usaram o processo de síntese por precipitação, avaliado no item a seguir.

**Figura 5 – Difratoimetria de raios-X do C-S-H produzido com adição de PDC**


**Figura 6 – FT-IR do C-S-H com e sem adição de PDC**



### 3.2 Síntese por precipitação

Os C-S-H foram produzidos, variando-se a relação Ca/Si, e mantendo-a abaixo de 0,8 para facilitar a intercalação dos polímeros catiônicos [4,5]. Os resultados mostram a formação de silicato de cálcio hidratado de forma similar a tobermorita 14 Å (para o plano basal  $d_{002}$ ), como pode se observar nas figuras 3, 4 e 5 o pico aproximadamente aos 14Å.

A figura 3 mostra que não há modificação da distância interplanar com a adição de PDC para o C-S-H produzido com relação Ca/Si de 0,8 (obtido 0,62 – em análise química), mostrando que não há evidência de intercalação do PDC no plano basal [002], contrariando os resultados obtidos por Matsuyama e Young [4,5].

Porém, ao observar, na figura 4, o difratograma de raios-X para o C-S-H/PDC com relação Ca/Si de 0,8 (obtido 0,62), verifica-se a formação de tobermorita 14Å com pico característico aos  $6,5^\circ(2\theta)$  e também um outro pico aos  $4,1^\circ(2\theta)$  caracterizando uma distância interplanar aumentada para 21,6 Å. Este resultado coincide com a distância interplanar observada por Matsuyama e Young [4,5] que verificaram para os C-S-H de síntese modificados com PDC uma distância interplanar de 21 Å.

Análises do teor de carbono mostram um aumento de 1,20% – C-S-H sem polímeros (de acordo com resultados de Matsuyama e Young [4] – 1,10%) – para 2,65% para o C-S-H/PDC, mostrando desta maneira uma fixação parcial do PDC. Considerando a quantidade dos materiais adicionados, e o teor de carbono do PDC, a concentração máxima de carbono possível no C-S-H/PDC poderia ser de 18%. Os resultados obtidos por Matsuyama e Young [4] apresentam um teor de carbono de 10% para o C-S-H/PDC sugerindo uma intercalação do polímero. Já os resultados apresentados por Merlin et al. [10], também com uma concentração obtida de 10% de carbono, permitem ao autor concluir que ocorreu uma adsorção do polímero, uma vez que os demais resultados (DRX) não mostram alteração da distância interplanar.

Os resultados obtidos nesse caso sugerem a formação parcial de

um nanocompósito C-S-H/PDC. Uma nova série de misturas foram realizadas, e os resultados mostraram um pequeno aumento na distância interplanar avaliada para o C-S-H/PDC em 1,7nm – valores similares aos obtidos por Merlin et al. [10] –, como pode ser observado na figura 5. Para esta última mistura o teor de carbono foi medido em 5%.

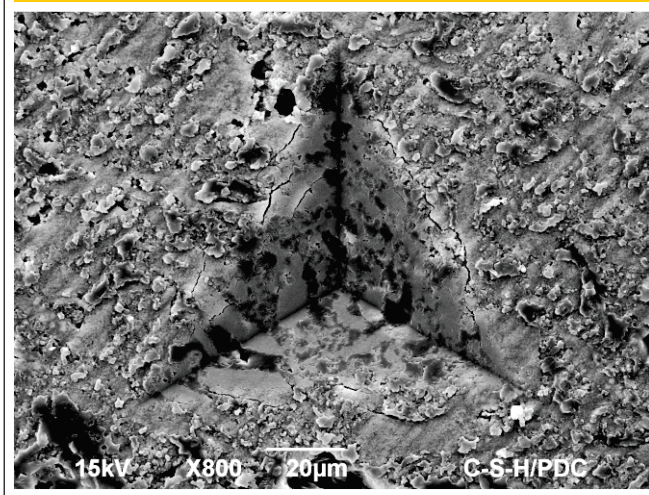
Considerando os resultados obtidos, deve-se considerar que a formação e a estrutura de ligação do C-S-H é aleatória e irregular, o que, segundo Pellenq et al. [8], dificultaria a intercalação do polímero – caso haja – de maneira regular.

A presença do polímero foi observada em análise realizada por FT-IR, onde o PDC é claramente identificado nas bandas 2970  $\text{cm}^{-1}$  (CH3) e 1474/1381  $\text{cm}^{-1}$  (N<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>) [4]. Ligações do tipo OH são observadas no C-S-H e no C-S-H/PDC em 3433  $\text{cm}^{-1}$ , como é mostrado na figura 6. Porém, as diferenças do C-S-H/PDC, com relação ao C-S-H, foram observadas na região entre as folhas, nas ligações do tipo Si-O-Si, ou seja, tanto para o C-S-H e C-S-H/PDC constatou-se a presença da ligação nos silicatos do tipo Q<sup>2</sup> (onde Q<sup>n</sup> representa o tetraedro de sílica e n ou 2 o número de unidades estruturais ligadas entre si) nas bandas identificadas a 972  $\text{cm}^{-1}$ / 998  $\text{cm}^{-1}$  e 895  $\text{cm}^{-1}$ / 902  $\text{cm}^{-1}$  para o C-S-H [15] e C-S-H/PDC respectivamente. A diferença mais importante é observada na banda 802  $\text{cm}^{-1}$  no C-S-H, referente a ligação tipo Q<sup>1</sup>, que é quase inexistente para o C-S-H/PDC.

De acordo com Matsuyama e Young [4] a relação Q<sup>2</sup>/Q<sup>1</sup> que indica o grau de polimerização na região de dreierketten é aumentada em presença de polímeros. Através de análises por ressonância magnética nuclear (<sup>29</sup>Si NMR) Matsuyama e Young [4] verificaram a presença dos picos aos -79,8 ppm e -85,5 ppm correspondente as ligações Si-O tipo Q<sup>2</sup> e Q<sup>1</sup> respectivamente, para o C-S-H. Já para o nanocompósito C-S-H/PDC foi verificado a inexistência do pico referente a ligação Q<sup>1</sup>. Este tipo de análise também foi realizada por Popova et al. [12], que apesar de ter utilizado o método de síntese pozolânica, não observou diferença significativa com a adição dos polímeros.

O conjunto de resultados apresentados – DRX e FT-IR - parece confirmar a intercalação do PDC no espaço interfolha do C-S-H,

**Figura 7 – Micrografia do C-S-H/PDC mostrando um local do ensaio de nanoindentação**



formando um nanocompósito. Análises realizadas, através da técnica da nanoindentação, mostram uma redução das propriedades mecânicas do C-S-H/PDC e, somadas às imagens da morfologia [16], através de microscópio eletrônico de transmissão, confirmam a alteração nanoestrutural do C-S-H/PDC. Uma micrografia do nanocompósito produzido pode ser observada na figura 7.

#### 4. Conclusões

Os principais resultados relativos à alteração nanoestrutural do C-S-H de síntese modificado com polímeros são apresentados a seguir:

- O processo de síntese por precipitação mostrou-se mais eficiente para produção de C-S-H;
- Observou-se que o PDC ocasionou uma modificação parcial da distância interplanar do C-S-H, aumentando-a de 1,40nm para 2,16nm. Embora, para a mesma mistura (C-S-H/PDC), também tenha sido observada a formação de uma fase com distância interplanar de 1,4nm, indicando, assim, a presença de duas fases;
- Através de análises de FT-IR foi verificada a presença do PDC, bem como uma alteração no tipo de ligação do Si-O-Si entre as folhas de C-S-H. Para o C-S-H foram verificadas ligações tipo Q<sup>1</sup> e Q<sup>2</sup>, já para o composto C-S-H/PDC, apenas ligações do tipo Q<sup>2</sup>, indicando um maior grau de polimerização da região de dreierketten, ocasionado pelo polímero, e uma baixa quantidade de silicatos livres na mesma região.

Os resultados apresentados parecem confirmar a intercalação do PDC no espaço interfolha do C-S-H, formando um nanocompósito. Esses resultados contribuem para o desenvolvimento de nanocompósitos de cimento/polímeros com características diferenciadas.

#### 5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro.

#### 6. Referências bibliográficas

- [01] MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. The formation of C-S-H/polymer complexes by hydration of reactive  $\beta$ -dicalcium silicate, *Concrete Science and Technology*, 1, 1999, p. 66-75.(a)
- [02] MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. The formation of C-S-H/polymer complexes with superplasticizing polymers, *Concrete Science and Technology*, 1, 1999, p. 148-156.(b)
- [03] MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I: Anionic and nonionic polymers, *Journal of Materials Research*, 14, 1999, p. 3379-3388.(c)
- [04] MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Synthesis of calcium silicate hydrate/polymer complexes: Part I: Cationic polymers and complex formation with different polymers, *Journal of Materials Research*, 14, 1999, p. 3389-3396.(d)
- [05] MATSUYAMA, H.; YOUNG, J.F. Intercalation of Polymers in Calcium Silicate Hydrate: A New Synthetic Approach to Biocomposites? *Chemistry of Materials*, 11, p. 1999, p. 16-19.(e)
- [06] SILVA, D.A. MONTEIRO, PJM. Hydration evolution of C3S-EVA composites analyzed by soft X-ray microscopy. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH* Volume: 35 Issue: 2 Pages: 351-357 Published: FEB 2005.
- [07] SILVA, D.A. ROMAN, HR. GLEIZE, PJP. Evidences of chemical interaction between EVA and hydrating Portland cement. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH* Volume: 32 Issue: 9 Pages: 1383-1390 Published: SEP 2002.
- [08] PELLENQ, R.J.-M., LEQUEUX, N., VAN DAMME, H. Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework. *Cement and Concrete Research*, 38, 2008, p. 159-174.
- [09] GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e materiais de construção. In: G.C. Isaia. (Org.). *Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. São Paulo - SP: Instituto Brasileiro de Concreto - IBRACON, 2007, v. 2, p. 1659-1685.
- [10] MERLIN, F. LOMBOIS, H. JOLY, S. LEQUEUX, N. HALARY, J. L. VAN DAMME, H. Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference. *J. Material Chemistry*, v. 12, 2002, p. 3308-3315.
- [11] GLEIZE, P. J. P. PELISSER, F. Natureza da coesão do C-S-H e efeito de aditivos orgânicos na sua nanoestrutura. In: 49° Congresso Brasileiro do Concreto, 2007, Bento Gonçalves.
- [12] POPOVA, A. GEOFFROY, G. GONNORD, M. F. R. FAUCON, P. GARTNER, E. Interactions between polymeric dispersants and calcium silicate hydrates. *J. American Ceramic Society*, v. 83, n. 10, 2000, p. 2556-2560.
- [13] GMIRA, A., Etude texturale et thermodynamique d'hydrates modèles du ciment, Tese de Doutorado, Université d'Orleans, França, 2003.
- [14] SILVA, D.A. Efeito dos polímeros HEC e EVA na microestrutura e nas propriedades de pastas de cimento Portland, Tese de doutorado, Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Univ. Fed. de Sta Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2001.
- [15] MOSTAFA, N. Y.; SHALTOUT, A. A.; OMAR H.; ABO-EL-ENEIN, S.A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds*. 2008, Article in Press.
- [16] PELISSER, F.; GLEIZE, P.J.P.; MIKOWSKI, A. Effect of poly(diallyldimethylammonium chloride) on nanostructure and mechanical properties of calcium silicate hydrate. *Materials Science & Engineering A, Structural Materials: properties, microstructure and processing*. v. 527, p. 7045-7049, 2010.