

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS - UNICAMP**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**



1150027027



T/UNICAMP R618p

**PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS A BASE DE CIMENTO  
ISENTOS DE MACRO-DEFEITOS**

**FLÁVIO APARECIDO RODRIGUES**

**TESE DE DOUTORADO**

**1995**

**ORIENTADORA: PROF<sup>a</sup> DR<sup>a</sup> INÉS JOEKES**

02 27027



R618P



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA	
TRAB.	27027
ERRO	60796
PREÇO	R\$ 11,50
DATA	13/2/56
N.º CPD	

CM-00084831-8

*A doutrina da moderação como uma virtude conforme à razão, inculcada desde Aristóteles, é, entre outras coisas, uma tentativa de fundamentar de uma maneira tão sólida a divisão socialmente necessária do homem em funções independentes umas das outras que nenhuma delas consiga mais transformar-se em outra e lembrar o ser humano. Mas seria tão difícil imaginar Nietzsche trabalhando até às cinco horas num escritório, com uma secretária atendendo na ante-sala o telefone, quanto concebê-lo jogando golf após um dia de trabalho. Só o astucioso entrelaçamento de trabalho e felicidade deixa aberta, debaixo da pressão da sociedade, a possibilidade de uma experiência propriamente dita. Ela é cada vez menos tolerada. Mesmo as profissões ditas intelectuais alienam-se por completo do prazer, através de sua crescente assimilação aos negócios. A atomização não está em progresso apenas entre os seres humanos, mas também no interior de cada indivíduo, entre as esferas de sua vida. Nenhuma realização pode estar ligada ao trabalho, que perderia assim, sua modéstia funcional na totalidade dos fins; nenhuma centelha de reflexão pode invadir as horas de lazer, pois ela poderia saltar daí para a esfera do trabalho e incendiá-la. Enquanto em sua estrutura trabalho e divertimento se tornam cada vez mais semelhantes, as pessoas passam a separá-los de um modo cada vez mais rígido com invisíveis linhas de demarcação. De ambos foram expulsos, na mesma proporção, o prazer e o espírito. Lá como cá imperam a seriedade sem humor e a pseudo-atividade.*

*"Mínima Morália", Theodor W. Adorno*

*"É verdade que o homem não se ocupa senão da procura desses "duas vezes dois igual a quatro"; atravessa oceanos, arrisca a vida em sua perseguição; mas quanto a apanhá-los realmente - juro-vos que tem medo, pois ele se dá conta que, uma vez encontrados, nada mais tem a fazer. Depois de terminarem o trabalho e de terem recebido, os operários vão ao botequim, para acabarem a noite na cadeia; têm então a sua conta ao menos por uma semana. Ao passo que o homem, que se tornará ele? Em todo caso, observa-se constantemente nele certo constrangimento, sempre que atinge um fim. Tenta aproximar-se do fim, mas, tão logo o atinge, não está mais satisfeito; e isso é verdadeiramente bem cômico. Em uma palavra: o homem é construído de uma maneira muito cômica, e tudo isso faz o efeito de um trocadilho. Mas, seja como for, "duas vezes dois igual a quatro" na minha opinião respira impudência. "Duas vezes dois igual a quatro" nos desfigura insolentemente. De mão nos quadris, ele se nos atravessa no caminho e nos cospe na cara. Admito que "duas vezes dois igual a quatro" seja uma coisa excelente, mas, se é preciso louvar tudo, eu vos direi que "duas vezes dois igual a cinco" é também às vezes, uma coisinha muito encantadora."*

*"Memórias do Subsolo", F. M. Dostoiévski.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, a Profa Dra Inés Joeques, pelo empenho, dedicação e estímulo proporcionados ao longo do período em que foi realizado este trabalho. Além do mais, gostaria de agradecer-lhe pelo auxílio em minha evolução profissional.

Aos colegas do grupo (os atuais e anteriores) pela paciência e pelas discussões sempre valiosas que marcaram nosso convívio.

Ao corpo técnico do Instituto de Química da UNICAMP, especialmente à Ercília, sempre tão prestativa e compreensiva.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli, pelas sugestões feitas ao trabalho.

Aos colegas do laboratório que sempre proporcionaram um excelente convívio.

Aos professores Pedro L. O. Volpi e Tereza Atvars por terem me auxiliado de forma tão prestativa na busca de meu aperfeiçoamento profissional.

Finalmente, gostaria de agradecer a um número - restrito - de pessoas que, especialmente durante o período em que este trabalho foi realizado, tornaram-se de grande importância para mim. A elas, a palavra agradecimento, é incapaz de expressar o que penso ou sinto. De qualquer forma, espero que ao lerem este parágrafo, nele se reconheçam.

## **Preparo e Caracterização de Materiais a Base de Cimento Isentos de Macro-Defeitos**

Tese de Doutorado de Flávio Aparecido Rodrigues  
Orientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Inés Joeques  
Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154  
Cep: 13081-970 - Campinas - São Paulo - Brasil

### **Resumo**

Neste trabalho foi desenvolvido um novo tipo de material a base de cimento, isento de macro-defeitos. Utilizou-se cimento Portland tipo I, álcool polivinílico comercial (89% hidrolizado, nominal) e silicato de sódio comercial (c.a.  $\text{SiO}_2=25\%$ ). O álcool polivinílico (PVA) é inicialmente dissolvido em água até a concentração de 5% (m/v). À solução de PVA é adicionado silicato de sódio. A solução resultante é misturada ao cimento, obtendo-se uma pasta que pode ser calandrada, moldada e compactada mecanicamente.

O material assim obtido foi caracterizado química e mecanicamente. Foram avaliados os efeitos da adição de microssilica (5 a 30% em relação à massa de cimento), pressão de compactação (1 e 2 MPa) e relação volume de solução/massa de sólidos (de 0,15 a 0,30). Mostrou-se que o silicato de sódio age como um reticulante, insolubilizando os filmes do álcool polivinílico. Foi realizada análise quantitativa por espectroscopia no infravermelho de filmes de PVA/silicato de sódio e PVA/NaOH, mostrando-se que o comportamento destes sistemas é semelhante. Um mecanismo de reticulação foi proposto. Os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentaram micro-dureza variando de 250 a 650 MPa. A densidade, determinada por picnometria de Hélio, variou de 2,25 a 3,45  $\text{g.cm}^{-3}$ . Os resultados de porosimetria de intrusão de Hg mostram que o diâmetro máximo de poros é de 70 nm. Foi mostrado que a cinética de hidratação do cimento não é alterada pela presença do polímero ou silicato de sódio, atingindo 60% após 80 horas, mantendo-se temperatura de 60°C e umidade relativa de 100%. Os ensaios mecânicos mostraram que o desempenho do material não é afetado pela umidade ambiente, sendo este comportamento é atribuído à presença de silicato de sódio. Determinou-se a resistência à flexão ( $31,6 \pm 2,2$  MPa), módulo de Young ( $20,6 \pm 3,2$  MPa) e energia de fratura ( $58,7 \pm 8,7$   $\text{J.m}^{-2}$ ).

Os materiais obtidos apresentam desempenho superior a materiais semelhantes descritos na literatura, especialmente no que se refere à degradação de propriedades mecânicas quando expostos à umidade. Além do mais, a concentração de PVA necessária para seu o preparo é muito inferior. Estes materiais podem ser facilmente usináveis.

## Preparation and Characterization of Macro-Defect Free Cements

Doctorate Thesis - Flávio Aparecido Rodrigues

Adviser: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Inés Joekes

Instituto de Química - UNICAMP - Caixa Postal 6154

Cep: 13081-970 - Campinas - São Paulo - Brasil

### Abstracts

A new kind of macro-defect free cement is described. Ordinary Portland Type I cement, poly(vinyl alcohol) (PVA), 89% nominal hydrolysis) and commercial sodium silicate ( $\text{SiO}_2$ , c.a. 25%) were used. Sodium silicate was added to a 5% (w/v) PVA aqueous solution. The resultant solution was used to obtain cement pastes that allow calendaring, molding and pressing.

The effect of sodium silicate concentration (0 to 5% v/v) was studied. No significant changes were observed in the flexural strength, at ordinary w/c ratios. With the addition of 5% w/v PVA, a significant reduction in the w/c ratio could be obtained. Moreover, the micro-hardness of test specimens prepared as above was not affected by relative humidity, being roughly, four times higher than that of ordinary specimens containing 1% bulk PVA, and allowing to be machine-shaped.

Infrared analyses was carried out to investigate the reticulation effect of sodium silicate onto PVA. Results show that sodium silicate and NaOH solutions of same basicity behave similarly. An hydrolysis mechanism was proposed.

The porosity of test specimens was measured by water and  $\text{CCl}_4$  absorption. At w/c=0.30, water absorption of 5% w/v PVA/5% v/v sodium silicate calendared test specimens was lower than that of the control, but  $\text{CCl}_4$  absorption was two times higher. Using test specimen with w/c =0.20, the absorption of both liquids failed below the control.

The effect of compaction pressure and of addition of silica fume, 0 to 30% w/w was also investigated. For test specimens prepared with 5% w/v PVA/ 5% sodium silicate v/v, w/c = 0.20, at atmospheric pressure, the addition of silica fume had no influence in the porosity; at 1MPa porosity increased with the increase in the silica fume content and at 2MPa it decreases. Yet, for test specimens prepared with w/c=0.15, 30% silica fume, porosity decreased at all pressures. No explanation was found for these results.

The micro-hardness of test specimens prepared with 5% w/v PVA, 5% v/v sodium silicate, 0 to 30% silica fume, w/c=0.20 and 0.15, and 0 to 2 MPa compaction pressure, showed no difference for 7 days cured specimens in dry or wet conditions. Again, a non-linear pattern in the values of micro-hardness was observed as a function of the of silica fume content. Pore size distribution obtained by mercury intrusion porosimetry showed that the addition of 30% silica fume, using 2 MPa compaction pressure, reduced significantly the average pore diameter, at both w/c=0.20 or 0.15.

Sorptivity coefficients of the test specimens prepared with 5% w/v PVA, 5% v/v sodium silicate, 10, 20 and 30% silica fume, 0 to 2 MPa compaction pressure and w/c=0.20, were roughly four times lower than that of the specimens containing no silica fume.

Mechanical properties were also calculated for test specimens obtained with 5% w/v PVA, 5% v/v sodium silicate, 0 to 30% silica fume, w/c=0.20, 2 MPa compaction pressure, using flexural stress-strain data. For dry specimens, with no silica fume, a flexural strength of  $32 \pm 2$  MPa; Young modulus of  $21 \pm 3$  MPa and a fracture energy of  $59 \pm 9$  J.m<sup>-2</sup> were found; the flexural strength obtained with water-saturated test specimens was  $29 \pm 1$  MPa. The addition of silica fume decreased all values. The flexural strength obtained with test specimens without sodium silicate was  $16 \pm 1$  MPa.

## ÍNDICE

I-Introdução	1
I.1- Algumas Características de Materiais a Base de Cimento	6
I.2-Materiais a Base de Cimento Isentos de Macro-defeitos	12
I.3-Aplicações	13
I.4-Problemas Associados a MDF's	14
I.5- Abordagem Química do Problema Central para MDF's	15
I.6- Silicato de Sódio Solúvel	17
I.7- Cimento Portland	18
I.8- Determinação de Micro-dureza	18
II- Objetivos	22
III- Experimental	23
III.1- Materiais	23
III.2- Métodos	24
III.2.1- Preparação dos Filmes de PVA, PVA/Silicato de Sódio e PVA/Silicato de Sódio/Cimento	24
III.2.2- Determinação de Perda de Solúveis a Absorção de Água de Filmes de PVA, PVA/Silicato de Sódio e PVA/Silicato de Sódio/Cimento	24
III.2.3- Obtenção dos Espectros de Infravermelho de Filmes	25
III.2.4- Ensaio de Resistência à Flexão de Concretos	26
III.2.5- Determinação da Taxa de Hidratação do Cimento	28
III.2.6- Preparo de Materiais a Base de Cimento e Álcool Polivinílico	29
III.2.7- Ensaio de Absorção de Líquidos	30
III.2.8- Determinação de Micro-dureza de Materiais a Base de Cimento	30



III.2.9- Determinação de Densidade por Picnometria de Hélio	31
III.2.10- Porosimetria de Intrusão de Mercúrio	32
III.2.11- Determinação dos Coeficientes de Sortividade	32
III.2.12- Ensaios de Resistência a Ataque Ácido	33
III.2.13- Ensaios de Resistência à Flexão	34
IV- Resultados	36
IV.1- Efeito da Adição de Silicato de Sódio sobre: Insolubilização/Reticulação de PVA, Propriedades Mecânicas de Concreto e Taxa de Hidratação do Cimento	36
IV.1.1- Efeito da Adição de Silicato de Sódio e Cimento Sobre a Dissolução de Filmes de PVA	36
IV.1.2- Interação Entre Álcool Polivinílico e Silicato de Sódio: Estudo por Espectroscopia no Infravermelho	38
IV.1.2.1- Avaliação da Homogeneidade de Filmes PVA/Silicato de Sódio Através de Microespectroscopia no Infravermelho	38
IV.1.2.2- Estudo Comparativo Entre Filmes de PVA/Silicato de Sódio e PVANaOH	42
IV.1.3- Efeito da Adição de PVA e PVA/Silicato de Sódio Sobre Propriedades Mecânicas de Concreto	46
IV.1.4- Avaliação da Influência de Silicato de Sódio Sobre a Taxa de Hidratação do Cimento	47
IV.2- Otimização e Caracterização dos Materiais Obtidos	49
IV.2.1- Otimização do Teor de Silicato de Sódio em Função de Micro- dureza	49
IV.2.2- Escolha da Técnica de Processamento em Função da Porosidade	51
IV.2.3- Influência da Pressão de Compactação e do Teor de Microssilica no Desempenho de Materiais a Base de Cimento	52
V- Discussão	66
V.1- Interação Entre Álcool Polivinílico e Silicato de Sódio	66
V.1.1- Comparação Qualitativa Entre Ácido Bórico e Silicato de Sódio como Agentes de Reticulação de PVA	70

V.2- Influência do processamento Sobre a Porosidade	72
V.3- O Efeito da Microssilica Sobre os Materiais Obtidos	75
V.4- Ensaio Mecânico de Resistência à Flexão	77
V.4.1- Comparação dos Resultados Mecânicos com a Literatura	77
VI- Conclusões	79
Bibliografia	81

## I-INTRODUÇÃO

A partir do início da década de 70, com as sucessivas crises do petróleo, diversas tecnologias passaram a ser desenvolvidas e incentivadas, objetivando a obtenção de materiais cuja produção minimizasse o consumo de energia. Da mesma forma, procurou-se ampliar as aplicações de outros produtos com estas características.<sup>(1)</sup>

O cimento Portland, cujo uso até então estava restrito à construção civil, passou a ser estudado com o objetivo de substituir materiais em outras áreas, devido não apenas a seu baixo preço, mas também à facilidade de obtenção das matérias-primas, disponíveis em praticamente todas as regiões do planeta. A Tabela I compara o consumo relativo de energia para produção de alguns materiais.<sup>(1-4)</sup>

Tabela I: Consumo relativo de energia, por unidade de volume, para produção de alguns materiais, tomando-se por base o cimento Portland<sup>(1)</sup> (índice=1,0).

Material	consumo relativo de energia por unidade de volume
cimento Portland	1,0
vidro	3,0
PVC	3,8
polietileno de baixa densidade	4,2
polietileno de alta densidade	4,4
poliestireno	6,0
aço	19,2
aço inoxidável	28,8
alumínio	31,8
zinco	34,8

Devido principalmente a seu baixo custo, o cimento é amplamente utilizado. O concreto, por exemplo, é o material manufaturado mais consumido pelo homem. Estima-se que sua produção mundial seja da ordem de 1 tonelada por pessoa por ano.<sup>(2)</sup>

Devido basicamente a estas características, o cimento apresenta-se como uma excelente alternativa para a substituição de outros materiais, especialmente cerâmicas, plásticos reforçados com fibras, metais e ligas.<sup>(1)</sup>

Por outro lado, existem, a princípio, algumas limitações para o uso do cimento. A mais importante delas provavelmente é sua baixa capacidade de deformação, sendo portanto, um material frágil. Este comportamento pode ser atribuído à microestrutura do produto hidratado. Embora possam ser encontrados diversos modelos descritivos e às vezes contraditórios, pode-se assumir que camadas de silicato de cálcio agrupam-se formando pequenas estruturas, compostas por 2 a 5 camadas como apresentadas na figura 1.<sup>(5-12)</sup>

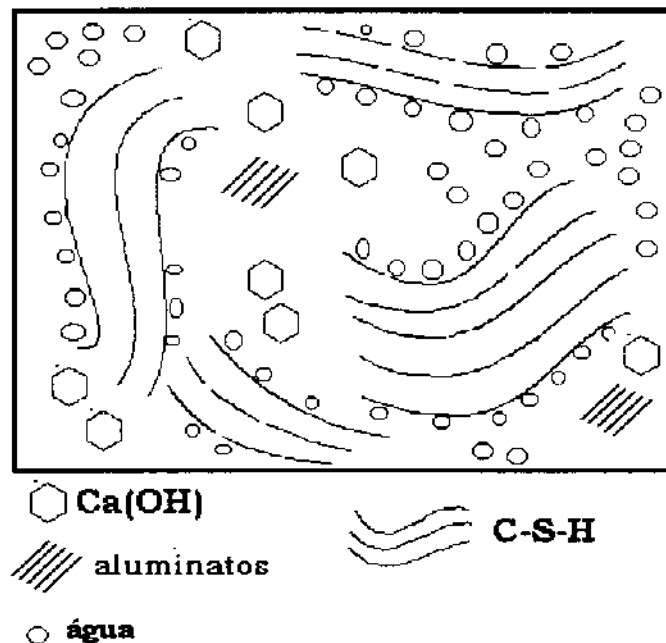


Figura 1- Modelo representativo da distribuição de material na matriz de cimento hidratada.

Quando o cimento hidratado é submetido a tensões mecânicas, a ruptura ocorre preferencialmente entre as diferentes estruturas de C-S-H. (o termo C-S-H

é utilizado para salientar que os silicatos não apresentam uma composição química definida), sendo esta a limitação mais importante, do ponto de vista de resistência estrutural. A energia de ligação média entre os átomos de Si-O, nos silicatos de cálcio é da ordem de  $400 \text{ kJ.mol}^{-1}$ , muito superior à energia de interação entre as diferentes camadas.<sup>(1)</sup>

Outra consequência importante deste arranjo é a baixa energia de fratura, implicando em moderada resistência a impactos. A figura 2 compara algumas propriedades mecânicas do cimento hidratado e outros materiais.

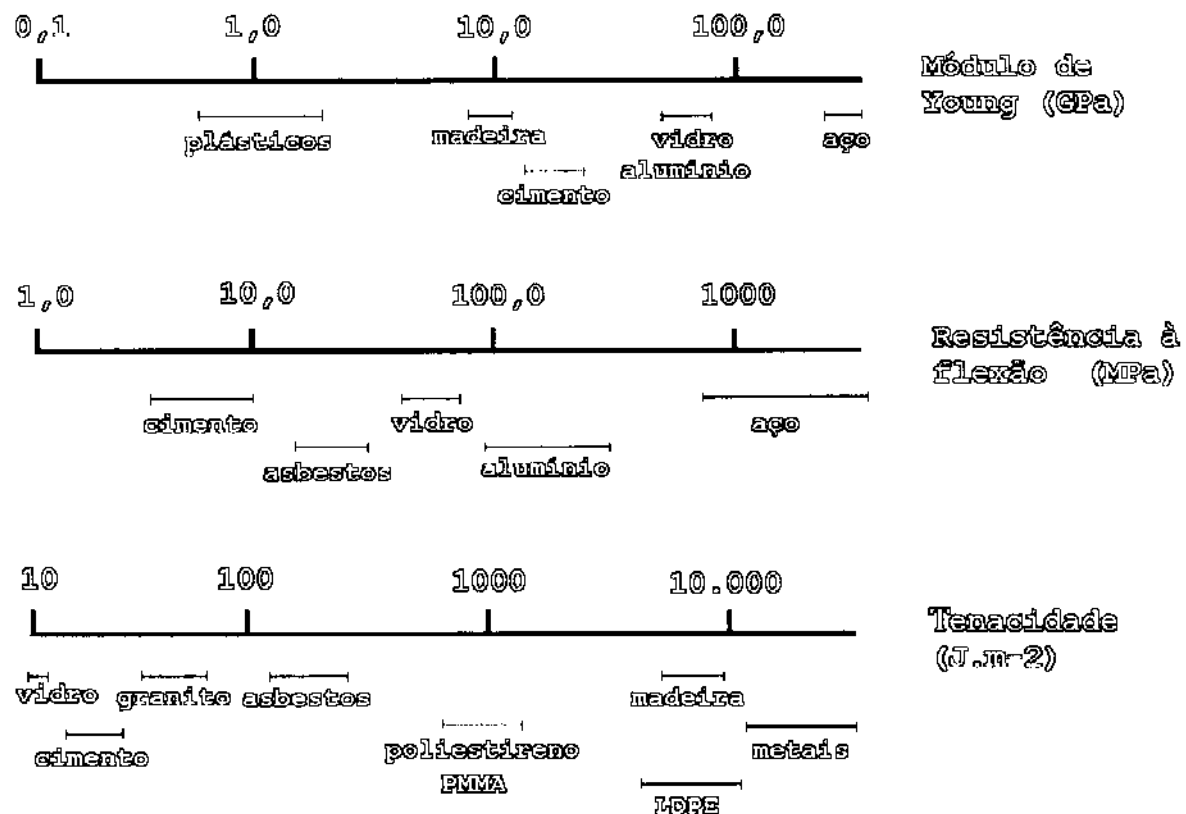


Figura 2- Comparação entre Módulo de Young, Resistência à Flexão e Tenacidade para alguns materiais.<sup>(6)</sup>

A possível utilização do cimento em outras áreas implica, necessariamente, na melhoria de seu desempenho mecânico. Pode-se afirmar que as propriedades mecânicas descritas para o cimento hidratado, são decorrência principalmente do modo de preparo, como por exemplo utilização de aditivos, adições, polímeros,

etc<sup>(13-17)</sup> É possível a obtenção de materiais a base de cimento com propriedades muito superiores àquelas apresentadas na figura 2.

Na área de construção civil, foram realizadas diversas tentativas para contornar estas limitações. Algumas delas são consideradas brevemente abaixo:

1. Inserção de materiais no interior do concreto: para um material compósito, a propriedade final de interesse pode ser estimada como uma média aproximada das propriedades de cada componente individualmente. Assim, a inclusão de barras de aço, cuja capacidade de deformação é em torno de 100x superior à do concreto, pode melhorar consideravelmente esta característica mecânica. O concreto armado, no qual são inseridas barras de aço, mostra que esta aproximação é válida. Além do concreto armado, é comum a introdução de fibras metálicas, poliméricas e cerâmicas, que atuam de modo efetivo após a ruptura da matriz de cimento, conferindo-lhe uma resistência residual, cujo resultado é o aumento da energia de fratura do concreto. Em regiões sujeitas a abalos sísmicos é comum a utilização destes recursos.<sup>(18-24)</sup>

2. Aditivação de concreto: diversos aditivos são empregados para alterar a microestrutura do concreto. Entre estes, os superfluidificantes são empregados em maior escala. Em geral, são substâncias orgânicas, polianiónicas, adsorvidas pelas partículas do cimento, melhorando sua dispersão em água. Além do mais são utilizados para a redução da quantidade de cimento, melhorar a plasticidade, etc. Estima-se que 70% das construções de concreto feitas nos Estados Unidos empreguem pelo menos um tipo de aditivo.<sup>(2,25-30)</sup>

3. Uso de adições: as adições são sólidos, geralmente resíduos industriais, com tamanho de partícula inferior às do cimento hidratado. Atuam preenchendo os espaços vazios entre as camadas de C-S-H. A microssílica, resíduo da indústria de ligas metálicas, é bastante empregada. Reage com o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  derivado da hidratação do cimento, o que melhora consideravelmente as propriedades mecânicas do concreto, bem como sua durabilidade.<sup>(31-35)</sup>

4. Métodos especiais de cura: a hidratação do cimento é o ponto mais importante para a obtenção de materiais com boas propriedades mecânicas. A cura pode ser controlada de várias maneiras. Algumas vezes, é possível a obtenção de

materiais de excelente qualidade, utilizando técnicas não convencionais como autoclavagem e através de pressões de compactação. A autoclavagem pode ser empregada com diversas finalidades, como para o rápido desenvolvimento de resistência à compressão, preparo de materiais com propriedades mecânicas especiais, etc. O processo de hidratação nestes casos pode ser radicalmente alterado. Pressões de compactação são empregadas, em geral, para a obtenção de materiais com excelentes propriedades mecânicas e porosidade muito baixa. Evidentemente, existe um limite para utilização desta técnica. (36-38)

### I.1- Algumas Características de Materiais a Base de Cimento.

O cimento hidratado é um sólido, cujas limitações estruturais estão associadas à presença de poros em seu interior. A Figura 3 apresenta as dimensões médias de partículas e poros no interior de um concreto convencional.

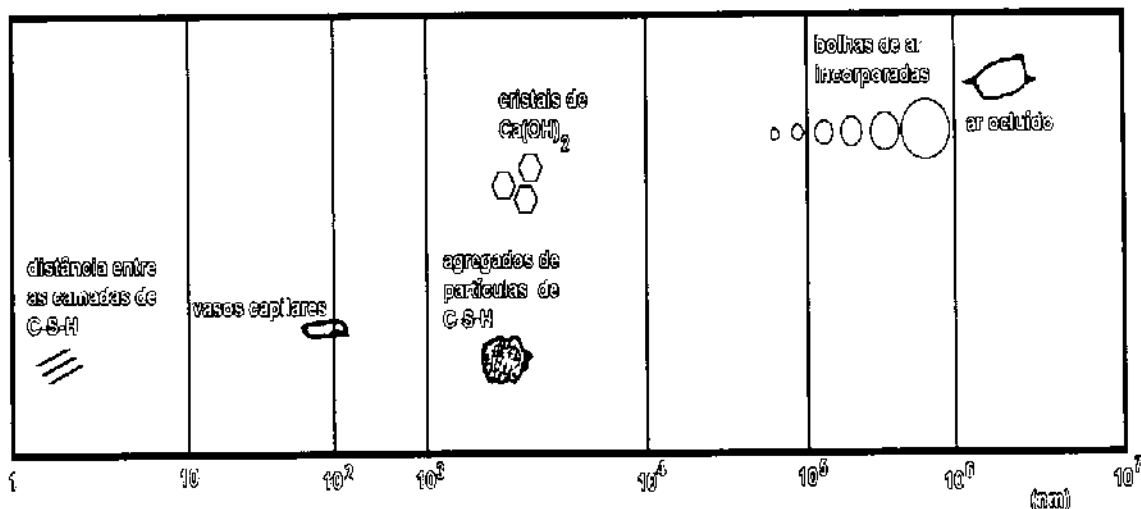


Figura 3- Diagrama representativo da distribuição de sólidos e poros no interior do concreto hidratado. (2)

Parte da porosidade do material (ar ocluído, ar incorporado e vasos capilares), pode ser reduzida utilizando-se processamentos mais eficientes tendo em vista a obtenção de maior compactação.

É bastante conhecida a relação entre resistência à compressão e porosidade. Abrams, em 1918 observou empiricamente a seguinte relação, que atualmente leva seu nome:<sup>(2-5)</sup>

$$f = \frac{k_1}{k_2^{a/c}} \quad (1)$$

onde:  $f$  é a resistência à compressão,  $k_1$  e  $k_2$  são constantes empíricas e  $a/c$  é a relação água/cimento.

Para um concreto, mantidas as demais condições constantes, quanto menor a relação  $a/c$ , maior a resistência à compressão, entre outras propriedades



físicas e mecânicas. Ou seja, a porosidade diminui consideravelmente a qualidade mecânica do material. Por este motivo, aditivos superplastificantes são empregados com tanta frequência. Teoricamente, a resistência à compressão da pasta de cimento hidratada é de aproximadamente 2100 MPa. Valores de resistência à compressão para um concreto convencional são da ordem de 40 a 60 MPa, ou seja, em torno de 50 vezes menor. (2,39-41)

A Figura 4 apresenta resultados semelhantes para alumina sinterizada, gesso e ferro, materiais quimicamente muito diferentes entre si; no entanto, observa-se também nestes casos que à medida que a porosidade diminui, a resistência relativa aumenta de forma similar aos materiais a base de cimento. (2)

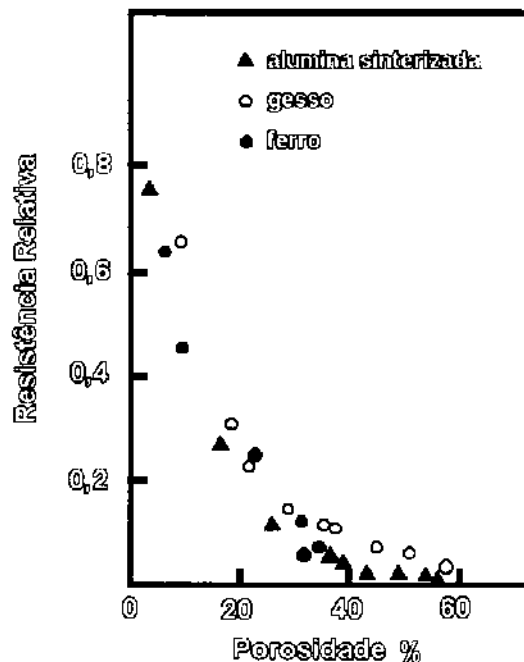


Figura 4- Resistência relativa de alumina sinterizada, gesso e ferro em função da porosidade. A resistência relativa refere-se à resistência à flexão dos materiais, tomando-se por base um material com porosidade intrínseca igual a zero. (2)

É possível obter-se relações teóricas capazes de relacionar a porosidade e propriedades mecânicas. A interação entre 2 átomos pode ser descrita pela curva apresentada na Figura 5a, ou seja, a variação de energia potencial em função da distância de separação entre os átomos. Esta energia atinge um mínimo para a distância de equilíbrio,  $b_0$ . A energia necessária para separar os átomos é  $U_0$ . Quando as ligações entre os átomos do material são rompidas, ocorre a formação

de duas superfícies distintas, de forma que o trabalho necessário para separação é igual ao dobro da energia de superfície,  $\gamma_s$ .<sup>(2-5)</sup>

Diferenciando-se a curva energia x distância de separação, obtém-se a curva força-deslocamento, apresentada na Figura 5b. Pode-se considerar que a inclinação inicial da curva é proporcional ao Módulo de Elasticidade,  $E$ . Pode-se considerar ainda que a curva força-deslocamento pode ser transformada numa curva do tipo tensão-deslocamento, como apresentada na Figura 6, onde a curva é representada por uma função senoidal.

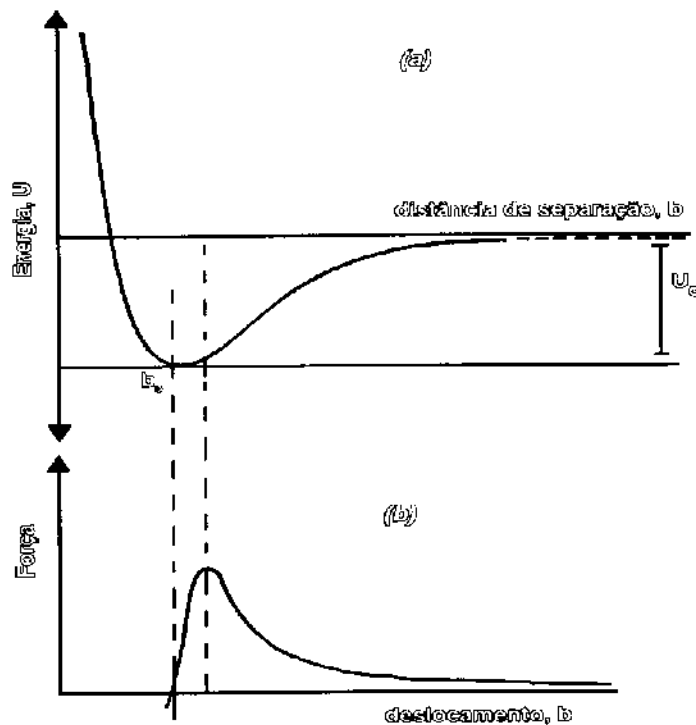


Figura 5- (a) Curva de Energia Potencial em função da distância de separação entre 2 átomos; (b): Curva de Força em função do deslocamento.<sup>(5)</sup>

A área sob a curva tensão-deformação é portanto igual a  $2\gamma_s$ , e a inclinação inicial igual a  $E$ . A relação entre tensão  $\sigma$  e o deslocamento,  $x$ , é dada por:

$$\sigma = \sigma_{\max} \operatorname{sen} \frac{2\pi x}{\lambda} \quad (2)$$

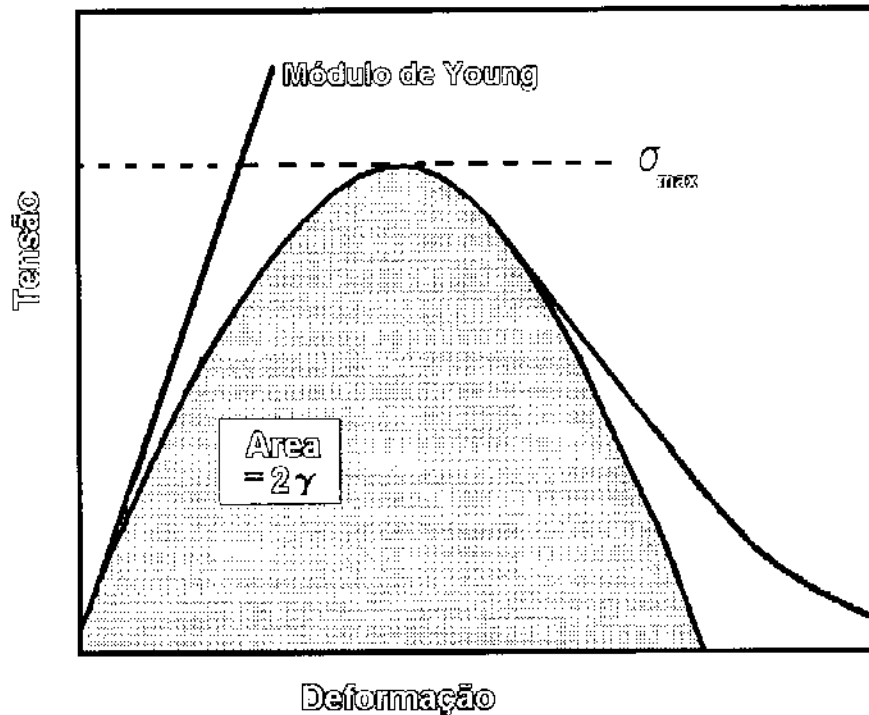


Figura 6- Curva tensão-deformação, apresentando a curva senoidal aproximada para descrever o comportamento macroscópico. (5)

O trabalho de fratura pode ser descrito por:

$$2\lambda_s = \int_0^{\lambda/2} \sigma_{max} \sin \frac{2\pi x}{\lambda} dx = \frac{\lambda \sigma_{max}}{\pi} \quad (3)$$

Para pequenos deslocamentos, a Lei de Hooke é obedecida:

$$\sigma = E \epsilon = E \frac{x}{b_0} \quad (4)$$

Considerando-se a equação (2), já que para pequenos deslocamentos  $\sin x \approx x$ , temos:

$$\sigma_{\max} = \frac{\lambda E}{2\pi b_0} \quad (5)$$

Resolvendo as equações (3) e (5), temos:

$$\sigma_{\max} = \left( \frac{E \lambda_s}{b_0} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Ou seja, obteve-se uma correlação entre a distância interatômica e resistência mecânica. Assim, quanto mais próximos os átomos, maior seria a resistência à compressão, por exemplo. Evidentemente, a desconsideração da natureza das ligações químicas envolvidas é uma deficiência da teoria, que interpreta os sólidos como formado por esferas sem identidade química.

Por outro lado, Griffith, baseado em considerações termodinâmicas obteve uma equação similar à apresentada pela equação (5).

$$\sigma_f = \left( \frac{2E\lambda_s}{\pi C} \right)^{1/2} \quad (7)$$

onde: C é metade do maior defeito estrutural do material (um poro, por exemplo) e  $\sigma_f$  é a resistência à flexão

A partir das considerações feitas acima, a viabilidade do uso do cimento como material estrutural, apresentando propriedades mecânicas suficientes para substituição de outros materiais como metais, ligas, plásticos, etc., depende portanto de um tipo de processamento capaz de reduzir drasticamente a porosidade. Existem inúmeros exemplos de materiais cujas características mecânicas podem ser alteradas de acordo com o processamento: plásticos, borrachas, cerâmicas, vidros etc., em geral, possuem estreita relação entre processamento e propriedades mecânicas (microestrutura).

Além do mais, pode-se citar os materiais biogênicos, que têm despertado grande interesse especialmente devido às perspectivas quase ilimitadas de obtenção de materiais com propriedades físico-químicas e mecânicas de interesse científico e tecnológico. Como exemplo, pode-se citar o caso das

conchas marinhas, que são formadas quase que exclusivamente por  $\text{CaCO}_3$ , e que apresentam capacidade de deformação 100 vezes superior à das cerâmicas convencionais. O colágeno pode apresentar excelentes propriedades estruturais (tendões) ou óticas (córnea) de acordo com o processamento e microestrutura resultantes.<sup>(42)</sup>

## I.2 - Materiais a Base de Cimento Isentos de Macro-defeitos

Materiais formados pela combinação de cimentos e polímeros solúveis começaram a ser desenvolvidos a partir de 1981, por Birchall e colaboradores e são comumente designados MDF's (Macro-defect free cements).<sup>(43)</sup>

Materiais com alta compacidade têm sido obtidos com sucesso através da utilização de polímeros solúveis, como poliácridamida, álcool polivinílico e derivados de celulose.<sup>(44-47)</sup>

O esquema de preparação de MDF's, como descrito na literatura, é apresentado na Figura 7.

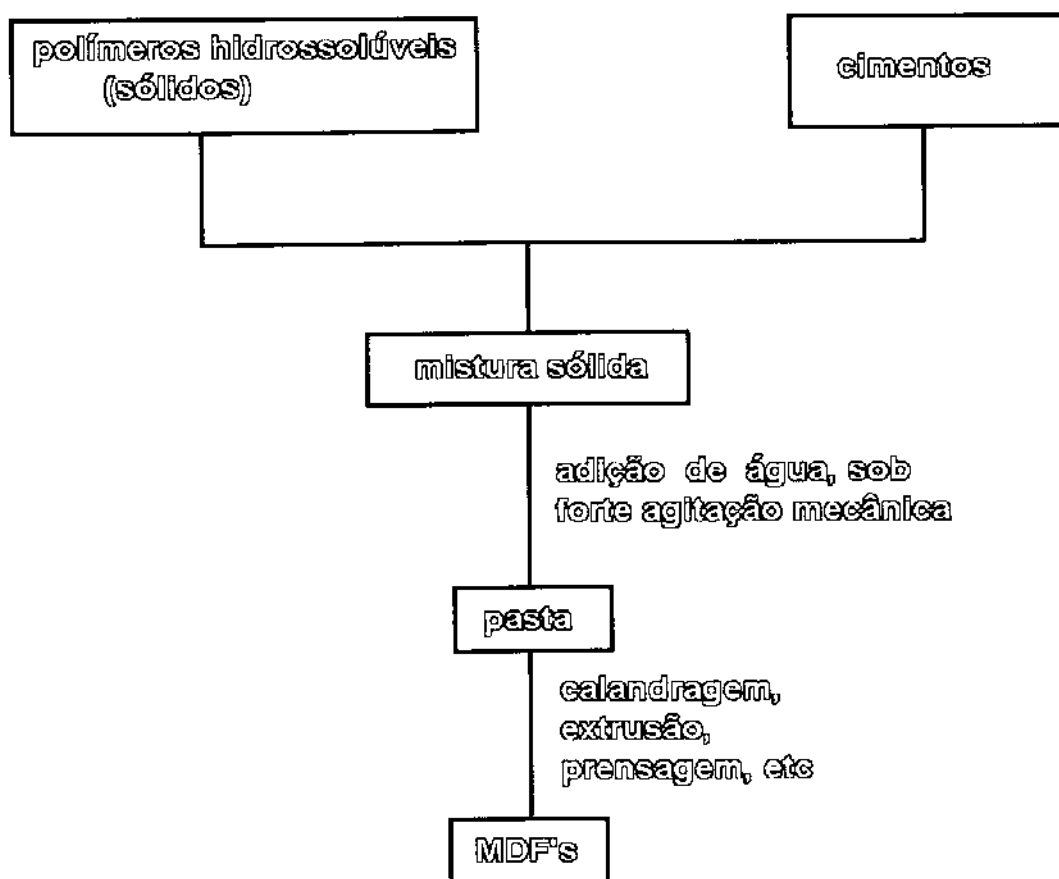


Figura 7- Diagrama representativo de preparação de materiais a base de cimento e polímeros solúveis.

Como principais características destes materiais pode-se citar: a baixa relação água/cimento, podendo atingir valores de 0,10 e as características da pasta recém-preparada, que permite a utilização de processamentos similares aos de polímeros.

A Tabela II compara algumas propriedades mecânicas de MDF's com outros materiais. (Os valores apresentados são genéricos, podendo variar de acordo com as características do preparo).

Tabela II: Resistência à tração, módulo de Young e energia de fratura para diversos materiais. (6)

Material	Resistência à Tração (MPa)	Módulo de Young (GPa)	Energia de Fratura (J.m <sup>-2</sup> )
pasta de cimento	6,5	18	15
concreto	8	25	80
MDF	150	50	200
cerâmicas	280	300	100
aço de alta resistência	1400	210	140.000

### **1.3 - Aplicações**

Materiais a base de cimento e polímeros solúveis encontram aplicações potenciais em diversas áreas como<sup>(48-52)</sup>:

- construção civil como material estrutural,
- isolantes térmicos, inclusive como recipientes para substâncias criogênicas;
- isolantes elétricos;
- blindagem de veículos militares;
- transporte de gases e líquidos;
- substituição de painéis decorativos como mármore e ardósia;
- armazenamento de resíduos tóxicos e nucleares;
- proteção contra interferência de ondas eletromagnéticas para computadores, cabos de força, etc.
- substituição de moldes e ferramentas metálicas;

- substituição de resinas fenólicas em pastilha de freios.

#### ***1.4 - Problemas Associados a MDF's***

A ampla difusão de MDF's tem sido restrita pela degradação de suas propriedades mecânicas, quando expostos à umidade. (1, 53-54)

A literatura aponta diversos exemplos de redução da resistência à flexão, (em torno de 50%) para os materiais saturados com água em relação aos corpos de prova secos. (53-54)

Este comportamento é atribuído à natureza hidrofílica dos polímeros empregados. Embora o mecanismo de atuação dos polímeros na matriz de cimento ainda seja assunto de controvérsia na literatura, supõe-se que a presença de água diminua a interação na interface polímero-cimento hidratado, ou seja, o polímero é "descolado" da matriz. Em diversas outras áreas, são observados problemas desta natureza. (55-62)

Com o objetivo de reduzir a dependência entre umidade relativa e as propriedades mecânicas destes materiais, têm sido empregados alguns aditivos, capazes de ligar eficazmente o polímero à matriz de cimento. Os únicos resultados satisfatórios têm sido obtidos com a utilização de silanos. Estes agentes de acoplamento, no entanto, apresentam os inconvenientes de toxidez e altos custos.



### ***1.5 - Abordagem Química do Problema Central para MDF's***

A dependência entre propriedades mecânicas e umidade, como foi exposto acima, é a grande limitação para MDF's. A preparação destes materiais, empregando cimento, polímeros de baixo custo e realizada à temperatura ambiente, viabiliza seu uso comercial. A seguir são apresentadas algumas considerações determinantes no desenvolvimento deste trabalho.

Em primeiro lugar, quanto ao método de preparo descrito na literatura, no qual o polímero é empregado como sólido. Neste caso a pré-homogeneização do polímero e cimento é feita mecanicamente de forma a se obter uma mistura homogênea. Pode-se variar as proporções relativas dos componentes em todas as faixas. Em geral, emprega-se de 5 a 15% de polímero, em relação à massa total de cimento. Considerando-se a utilização de relações água/cimento ( $a/c$ ) de 0,20 ou inferior, pode-se afirmar que o polímero não será completamente dissolvido. Sob o ponto de vista microestrutural, o sistema polímero-cimento pode ser descrito aproximadamente como apresentado na figura 8.

A interação entre o polímero e o cimento ocorre entre os pontos de contato nas superfícies de ambos. Derjaguin,<sup>(63-64)</sup> trata teoricamente interações deste tipo. Para que a interação possa ser realmente efetiva, além da natureza dos sólidos envolvidos, é importante a deformação das superfícies, de forma a aumentar a área de contato. Provavelmete, quando o material é calandrado, extrudado, etc., melhora-se o contato entre os componentes, cujas conseqüências são verificadas nas propriedades mecânicas destes materiais.

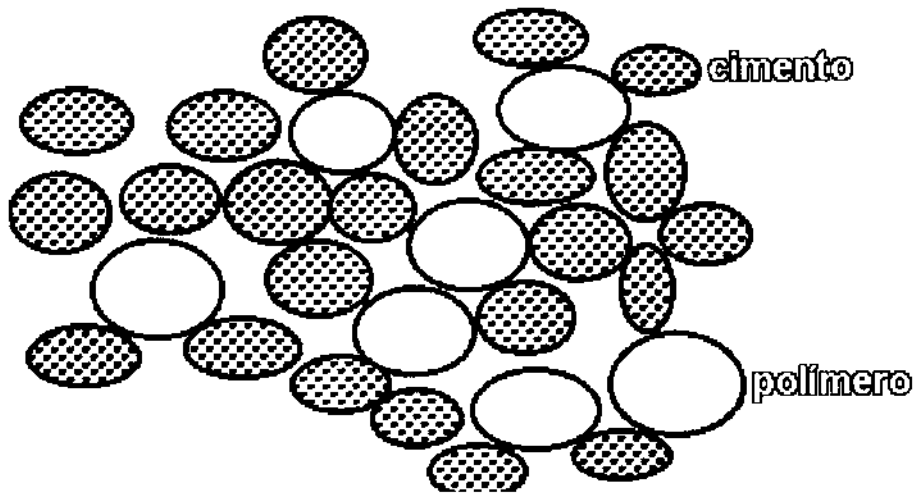


Figura 8: Distribuição de sólidos em materiais a base de cimento e polímeros solúveis, no preparo convencional.

Por outro lado, quando água é adicionada ao sistema, ocorre forte interação com o polímero, resultando na degradação do material. A água compete com o cimento pelo polímero. Assim, pode-se afirmar que o processamento não é suficiente para manter as propriedades mecânicas destes materiais, quando umedecidos.

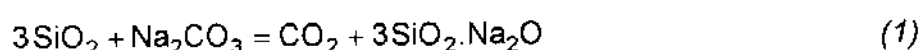
No caso específico de álcool polivinílico (PVA) sabe-se que diversos agentes de reticulação podem tornar o polímero insolúvel; entre estes, ácido bórico, titanatos, vanadatos, etc. Por exemplo, podem ser obtidas fibras de PVA, insolúveis em água, mesmo a altas temperaturas. Nestes casos, o agente de reticulação é adicionado às soluções do polímero.<sup>(65-68)</sup> Ao contrário do que ocorre em MDF's, a interação entre o agente de reticulação e o PVA é favorecida, uma vez que em solução os coeficientes de difusão e a probabilidade de colisões efetivas, de forma que sejam formadas ligações entre os componentes, é muito maior.

Do ponto de vista de interações entre os componentes, portanto, seria mais indicado para o preparo de MDF's, o uso do PVA não como sólido, mas em solução, com a prévia adição de um agente de reticulação. Como inconveniente deve-se citar que a quantidade de polímero empregada, em relação à massa de cimento, seria limitada à sua solubilidade em água. Utilizando-se uma solução de PVA 5% (m/v) e uma relação solução/cimento de 0,20, obteríamos um material com 1% de PVA em relação à massa total de cimento. Por outro lado, pode-se

esperar que quanto menor a concentração de PVA no sistema, menos intensa seria a dependência entre as propriedades mecânicas e umidade ambiente.

### 1.6- Silicato de Sódio Solúvel

O silicato de sódio solúvel, também conhecido como vidro líquido, é um material de baixo custo, obtido de acordo com a equação abaixo, a temperaturas de 1300°C, ou superiores.<sup>(68)</sup>



O sólido obtido após resfriamento é dissolvido com soluções de NaOH. As características do produto final são determinadas principalmente pela relação  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  e teor de sólidos.

Os silicatos de sódio são empregados industrialmente em larga escala, como, adesivos, abrasivos, defloculantes, etc.

Existe grande controvérsia a respeito das espécies presentes em equilíbrio numa dispersão de silicato de sódio, especialmente quando se refere ao produto comercial. Roller e Ervin<sup>(68)</sup> propuseram os seguintes equilíbrios entre as espécies:



De acordo com Iler, a presença de íons  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$  é muito pouco provável, podendo ser encontrado em condições muito especiais. Iler postulou ainda a existência de átomos de silício hexacoordenados, embora estudos posteriores tenham mostrado que esta espécie também ocorre apenas ocasionalmente.<sup>(68)</sup>

As espécies majoritárias presentes no silicato de sódio provavelmente são: sílica coloidal,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  e  $\text{HSiO}_3^-$  e apenas estas serão consideradas neste trabalho. Além do mais, é muito difícil especificar com segurança as proporções

relativas entre estes componentes, uma vez que o equilíbrio é muito sensível, podendo ser influenciado por diversos fatores, como temperatura, presença de impurezas, tamanho das partículas de sílica, etc.

### **1.7 -Cimento Portland**

O cimento Portland é um dos materiais mais utilizados pelo homem. Seu emprego é conhecido pelo menos desde a época do Império Romano, sendo que algumas construções, daquele período, ainda existem. O cimento Portland é composto basicamente de silicatos de cálcio, aluminatos de cálcio, fases ricas em ferro e gesso. A composição química de cada componente pode variar muito de acordo com a matéria-prima utilizada em sua fabricação. Além do mais, como o preparo de cimentos envolve reações em estado a altas temperaturas, ( $\approx 1400^{\circ}\text{C}$ ) ocorre sempre a formação de diversas fases. Assim, atualmente, tem grande interesse a preparação de cimentos via sol-gel, que pode levar à formação de cimentos com características químicas e físicas melhor definidas. Basicamente, a maioria das propriedades físico-químicas e mecânicas do cimento é determinada pelos silicatos de cálcio, que correspondem a aproximadamente 70% da massa total do cimento. A hidratação dos silicatos, (geralmente abreviados como  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_2\text{S}$ ), pode levar anos até ser completa. O silicato tricálcico hidrata-se mais rapidamente, sendo o responsável pela resistência mecânica de concretos e argamassas nos primeiros dias. A hidratação do  $\text{C}_2\text{S}$  é mais lenta adquirindo resistência mecânica após aproximadamente 30 dias. Os aluminatos de cálcio hidratam-se muito rapidamente, sendo responsáveis pela perda de plasticidade da pasta de cimento. O gesso é empregado justamente para retrdar a hidratação dos aluminatos.<sup>(1-5)</sup>

### **1.8 - Determinação de Micro-dureza**

Uma vez que medidas de micro-dureza para materiais a base de cimento e polímeros hidrossolúveis são muito restritas, e que neste trabalho foram extensamente utilizadas, são apresentados a seguir alguns tópicos relativos a estas medidas.

A determinação de dureza, ou mais especificamente, micro-dureza, tem sido empregada há muito tempo, com o objetivo de caracterizar mecanicamente diversos materiais. Para o caso de metais por exemplo, se observa geralmente

um relação direta entre dureza e resistência à flexão. A figura 9 exemplifica esta relação.

Nestes ensaios pode-se destacar a utilização de pequenas quantidades do material, a rapidez e facilidade das medidas. Desta forma, a técnica apresenta grande potencialidade em trabalhos cujo interesse é a avaliação de processamentos e propriedades mecânicas. Neste trabalho foram feitas determinações de micro-dureza de materiais a base de cimento e PVA com o objetivo de avaliar a aplicabilidade da técnica ao controle da degradação de propriedades mecânicas destes materiais quando expostos à umidade.

Ensaio de micro-dureza são utilizados em várias áreas como no controle de qualidade, para previsão de desgaste superficial (erosão), comparação de tratamentos térmicos em superfícies (materiais temperados), avaliação da qualidade da deposição de filmes sólidos, etc. (69-74)

Para concretos e argamassas praticamente não existe literatura a este respeito. (75) Pode-se atribuir este fato a pelo menos dois fatores: 1- devido à irregularidade da superfície do material, que praticamente inviabiliza a técnica e 2- à dificuldade em correlacionar micro-dureza com os parâmetros mecânicos de maior interesse, como módulo de Young, resistência à flexão, energia de fratura, etc.

Existe uma vasta literatura, especialmente na área de cerâmicas estruturais e vidros, que procura realizar esta ligação. No entanto, devido às peculiaridades microestruturais, não existe um consenso teórico, capaz de abranger vários materiais. (69-74)

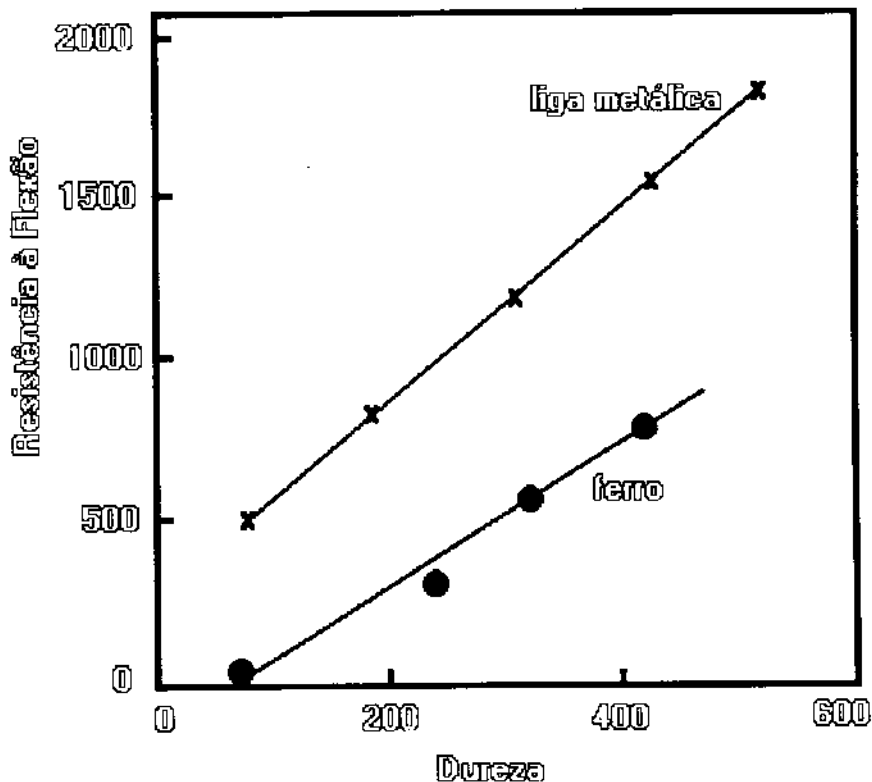


Figura 9: Relação entre dureza e resistência à flexão para ferro e ligas metálicas. (69)

A figura 10, mostra a representação esquemática do processo de indentação. A princípio, em qualquer medida de micro-dureza, observa-se uma região que se deforma linearmente e uma região, adjacente a esta, submetida a uma tensão residual. Além do mais, ocorre a formação de micro-fissuras ao longo da região examinada. Experimentalmente, verifica-se que cerâmicas e vidros, por exemplo, comportam-se de modo diferente, no que se refere a estes aspectos. Mesmo entre materiais cerâmicos a geometria observada é muito variável. Assim sendo, torna-se muito difícil estabelecer-se uma relação clara e abrangente entre micro-dureza e propriedades mecânicas macroscópicas.

Por outro lado, existem diversos exemplos na literatura mostrando que através de constantes empíricas, pode-se obter relações deste tipo para um determinado material, embora o significado físico destas constantes não seja muito claro.

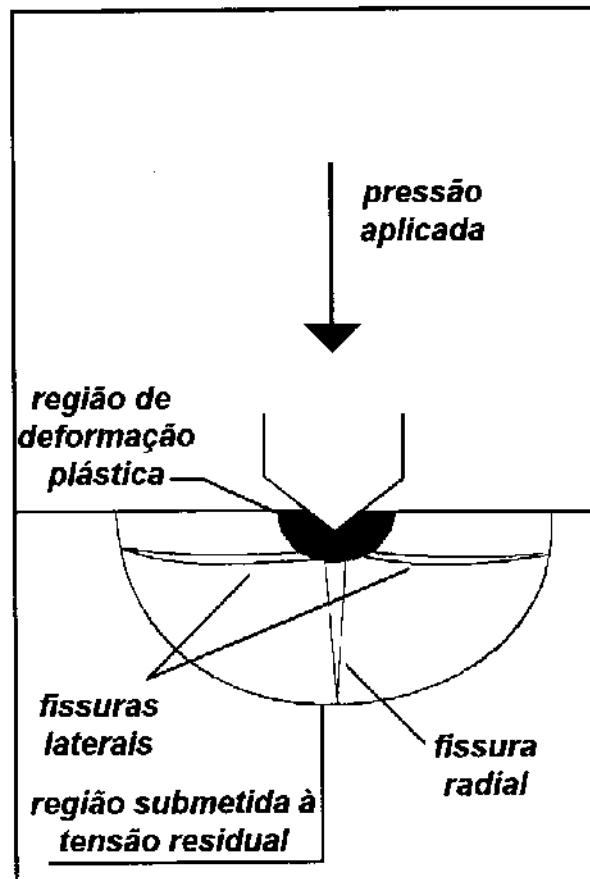


Figura 10: Diagrama representativo das deformações em materiais causadas pela microindentação.

Apesar do uso restrito desta técnica na área de materiais a base de cimento, pode-se adiantar que sua aplicabilidade neste trabalho foi bastante razoável. Por outro lado, as medidas de micro-dureza foram aplicáveis apenas devido à natureza da superfície dos materiais desenvolvidos neste trabalho. A aplicação na área de concretos e argamassas certamente envolveria uma série de cuidados adicionais, especialmente no que se refere à reprodutibilidade.

## **II - OBJETIVOS**

Os objetivos deste trabalho podem ser resumidos nos seguintes pontos:

1. Desenvolvimento de uma metodologia eficiente para a obtenção de cimentos isentos de macro defeitos, com propriedades físicas e mecânicas semelhantes às descritas na literatura.
2. Avaliação do processamento empregado, em especial do efeito da utilização de álcool polivinílico para alterar a reologia da pasta recém-preparada e de silicato de sódio como agente de reticulação para o polímero.
3. Caracterização dos materiais desenvolvidos e comparação com os descritos na literatura.
4. Desenvolver uma metodologia de preparo capaz de eliminar a dependência entre propriedades mecânicas e umidade relativa, visando as possíveis aplicações destes materiais.



### III - EXPERIMENTAL

#### III.1 - Materiais

Neste trabalho foram empregados os seguintes materiais:

1. Cimento comum, Tipo I (ASTM C-150/74 "Specifications for Portland Cement"). Nome Comercial: Liz (CPII). Densidade =  $3,453 \text{ g.cm}^{-3}$  (resultado obtido através de picnometria de Hélio).

2. Silicato de Sódio, H300NDL, fornecido pela Gessy Lever do Brasil.

O teor de sílica foi determinado pela secagem de uma amostra do produto comercial, a  $1000^{\circ}\text{C}$ . Após resfriamento, o material remanescente foi lavado com água à exaustão. Obteve-se um teor de sílica de  $\cong 25\%$ .

Para a determinação da concentração de hidroxilas do silicato de sódio empregado, foi adotado o seguinte procedimento. Diluiu-se o produto comercial na proporção de 1:100, (v/v). Através de titulação ácido-base, determinou-se que a concentração de hidroxilas do produto diluído é de  $4,3 \times 10^{-3}\text{M}$ .

3. Álcool Polivinílico (PVA), fornecido pela Ipiranga Química, com grau de hidrólise nominal de 87 a 89%. A Tabela III apresenta as principais características do produto.

Tabela III: Principais Características Físico-químicas do Álcool Polivinílico utilizado. (dados fornecidos pelo fabricante)

nome comercial	viscosidade (cPs) <sup>(1)</sup>	pH	voláteis (%)máxima <sup>(2)</sup>
Airvol 540	45-55	4,0-6,0	5

(1) solução aquosa 4%, a  $20^{\circ}\text{C}$

(2) solução aquosa 4%

4. Microssílica, fornecida pela Elkem do Brasil. Densidade =  $2,001 \text{ g.cm}^{-3}$ ; (resultado obtido através de picnometria de Hélio); área superficial =  $14,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  (obtido pelo método de BET).

### **III.2 - Métodos**

#### *III.2.1- Preparação dos filmes de PVA, PVA/silicato de sódio e PVA/silicato de sódio/cimento.*

Foram preparados filmes de PVA e PVA/silicato de sódio a partir das soluções aquosas, por evaporação. As concentrações destas soluções variaram de 0,5 a 5% (m/v) para o PVA, e de 0 a 5% (v/v) para o silicato de sódio. Em todos os casos, inicialmente dissolveu-se o PVA em água e em seguida foi feita a adição de silicato de sódio, lentamente, sob agitação constante; em seguida as soluções foram transferidas para placas de Petri, secas em condições de laboratório por 24 horas e na sequência, secas em estufa a  $50^{\circ}\text{C}$ , por 24 horas. Para obtenção de filmes contendo cimento, o procedimento adotado foi o mesmo, sendo o sólido adicionado lentamente à mistura, após o silicato de sódio.

#### *III.2.2- Determinação de Perda de Solúveis e Absorção de Água de Filmes de PVA, PVA/Silicato de Sódio e PVA/Silicato de Sódio/Cimento.*

Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D 570/63. Consiste basicamente no preparo de filmes circulares de 5,0 cm de diâmetro e espessura aproximada de  $30 \mu\text{m}$ . Os filmes foram secos em estufa, a  $50^{\circ}\text{C}$ , até peso constante, tendo sido estocados em dessecador até o início do ensaio. Os filmes foram imersos em água por 24 horas, à temperatura ambiente. Alguns dos filmes estudados são solúveis. Para os filmes que não foram completamente solubilizados, foi determinada a variação de massa após imersão em água. Em seguida, os filmes foram novamente secos em estufa, a  $50^{\circ}\text{C}$ , até peso constante, e verificada a perda de solúveis, em relação à massa original do filme.

### III.2.3- Obtenção dos espectros de Infravermelho de filmes.

Foram preparados filmes de PVA, PVA/silicato de sódio e PVA/hidróxido de sódio, com espessura média de 3  $\mu\text{m}$ , obtidos através de secagem das soluções destes componentes. Em todos os casos, utilizou-se concentrações de PVA de 1%(m/v), tendo sido utilizadas diversas concentrações de NaOH e silicato de sódio.

Foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho FT-IR, Perkin-Elmer, modelo 16PC, acoplado a um microscópio ótico Olympus.

Os espectros foram obtidos de duas formas:

- a. *método normal*, em que o filme é colocado diretamente no porta-amostras.
- b. *utilizando o microscópio ótico acoplado*: neste caso, é possível obter-se resolução espacial da amostra. Através do microscópio determina-se a região do filme que será avaliada. Neste caso, foram empregados filmes com dimensões aproximadas de 4x6 cm.

Para avaliar a homogeneidade dos filmes foram examinados 2 filmes obtidos a partir de soluções compostas por PVA 1% (m/v)/silicato de sódio 1%(v/v), através de infravermelho, utilizando-se o microscópio ótico acoplado. Os espectros foram obtidos por transmissão. Para cada filme, foram obtidos 6 espectros de regiões distintas. Destes, foram calculados:

1. relação entre as áreas dos picos a (1720/2920)  $\text{cm}^{-1}$
2. relação entre as áreas dos picos a (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$
3. relação entre as alturas dos picos a (1720/2920)  $\text{cm}^{-1}$
4. relação entre as alturas dos picos a (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$

Para o estudo da interação entre PVA e silicato de sódio, os espectros foram obtidos pelo modo normal de operação.

Foram estudadas as variações de área e altura de espectros de filmes de PVA, PVA/silicato de sódio e PVA/hidróxido de sódio. Escolheu-se o pico a 2920  $\text{cm}^{-1}$  como pico de referência, tendo sido observada a variação relativa dos picos a 1720 e 1580  $\text{cm}^{-1}$  em relação ao de referência. Os resultados são médias de triplicatas, pelo menos. Para cada filme obteve-se um único espectro. Além do mais, cada filme foi obtido a partir de uma única solução.

O cálculo das áreas e alturas de cada pico foram realizados através do programa IR Data Manager, disponível no aparelho.

#### III.2.4- Ensaio de Resistência à Flexão de Concretos.

Foram realizados ensaios de resistência à flexão de concretos, para avaliar o efeito do silicato de sódio sobre suas propriedades mecânicas.

Os ensaios de resistência à flexão de corpos de prova de concreto foram realizados na Concrelix S.A., de acordo com as recomendações da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT). Foram utilizados corpos de prova prismáticos, com dimensões de 15x15x50 cm. Após a preparação, os corpos de prova foram desmoldados depois de 24 horas. Para garantir uma boa hidratação, os corpos de prova foram mantidos em câmara úmida, até 24 horas antes do ensaio. A Tabela IV apresenta o traço (composição) do concreto utilizado. A figura 11 apresenta o diagrama esquemático do ensaio.

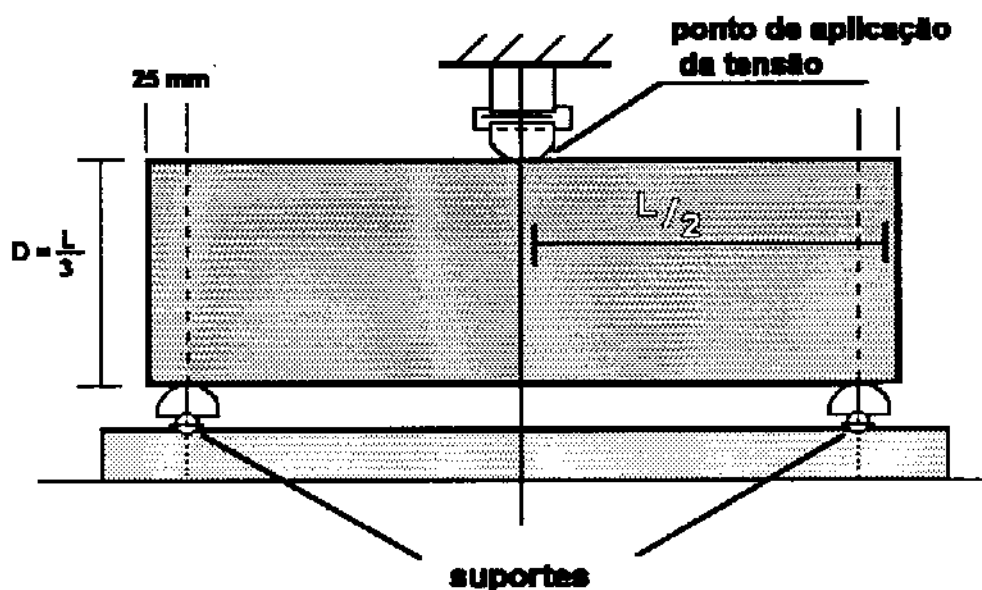


Figura 11: Diagrama esquemático do ensaio de resistência à flexão para concretos.

Nestes ensaios foram preparados corpos de prova com 2 composições distintas, nomeadas a seguir:

1. *Controles*, em que além do cimento, areia e agregados, foi utilizada apenas água.
2. *Aditivados*, com silicato de sódio, nos quais foram utilizados soluções aquosas de silicato de sódio 2% (v/v).

Tabela IV - Materiais e Composição Utilizados no Preparo de Corpos de Prova de Concreto, para os Ensaios de Resistência à Tração.

Cimento (kg/m <sup>3</sup> )	Areia (kg/m <sup>3</sup> )	Agregados Graúdos (kg/m <sup>3</sup> )	Água (kg/m <sup>3</sup> )
391	628	1319	176

A relação a/c foi mantida constante = 0,45. Em média, obteve-se inclusão de ar entre 3 a 3,5%.

O módulo de ruptura é calculado através da seguinte equação:

$$R = \frac{3.P.l}{2.b.d^2} \quad (8)$$

Onde:

- R= módulo de ruptura,
- l= comprimento do corpo,
- b = largura média do corpo,
- P= carga máxima aplicada e
- d = altura média.

### III.2.5 - Determinação da Taxa de Hidratação do Cimento.

Em todos os ensaios utilizou-se água destilada, recém-fervida, seja para hidratação do cimento ou para o preparo das soluções de polímeros. Após a preparação das pastas, estas foram colocadas em recipientes fechados para evitar evaporação e/ou carbonatação. Em todos os casos, utilizou-se uma massa de 100g de cimento. Após o período determinado, os corpos de prova foram imersos em acetona, por aproximadamente 30 minutos, com o objetivo de interromper a hidratação. Em seguida foram secos em estufa por 105°C, por pelo menos 2 horas ou até peso constante. Foram estocados em dessecador e aquecidos a 1000°C por 3 horas. (78-82)

Para o cálculo da taxa de hidratação foram feitas as seguintes considerações:

- 1) para o cimento anidro, após sua completa hidratação, resulta aumento de massa de 23,0%. (este valor, apresentado na literatura foi confirmado experimentalmente).
- 2) para misturas formadas por 90% de cimento e 10% de micro-sílica, o aumento de massa após hidratação completa foi considerado igual a 11,2%.<sup>(3)</sup>
- 3) quando o cimento completamente hidratado é aquecido a 1000°C, observa-se perda de massa de 0,9% ( confirmado experimentalmente ).
- 4) a massa residual de polímeros e/ou silicato de sódio, após aquecimento a 1000°C foi desprezada nos cálculos.

A taxa de hidratação é calculada de acordo com a equação abaixo:

$$D = \left[ \frac{W_d - W_i - (1+b)aW_i}{(1+b)W_iW_{n_0}} \right] \quad (9)$$

onde:

D= Taxa de hidratação

$W_d$ = massa da amostra após secagem a a 105°C

$W_i$ = massa da amostra após aquecimento a 1000°C

$W_{n_0}$ = massa de água ligada quimicamente a 1g de cimento completamente hidratado. (g/g).

a= relação massa de polímero/massa de cimento.

b= massa de cimento perdida após aquecimento a 1000°C

### III.2.6- Preparo de Materiais a Base de Cimento e Álcool Polivinílico

Foram preparados materiais a base de cimento e álcool polivinílico sendo utilizados os três métodos, descritos a seguir.

1- Convencional: os componentes sólidos são pré-homogeneizados manualmente, sendo em seguida, adicionada água ou as soluções de polímeros. Em seguida, a mistura é homogeneizada por aproximadamente 5 minutos, tempo suficiente para obtenção de uma pasta homogênea (método 1).

2 - Através de calandra: as soluções poliméricas são adicionadas aos sólidos pré-homogeneizados, formando aglomerados com altas relações s/c (solução/cimento). Estes aglomerados são calandrados e à medida em que isto é feito, adiciona-se o restante dos sólidos, até a obtenção da relação s/c (solução/cimento) desejada. O período total da calandragem é de aproximadamente 10 minutos, sendo o processo realizado à temperatura ambiente .( método 2 ).

3 - Através de calandra, seguido por prensagem: o processo é semelhante ao método 2, sendo que após a obtenção da pasta, esta foi submetida a prensagem, com pressões de 1 ou 2 MPa.(método 3).

Além desta variáveis, foram preparados corpos de prova com adições de microsilica, em proporções de 5, 10, 20 e 30%, em relação à massa total de sólidos.

Em todos os ensaios apresentados a seguir, a cura foi realizada em estufa a 60°C, com umidade relativa de 100%, por pelo menos 7 dias.

### *III.2.7- Ensaio de Absorção de Líquidos.*

Os corpos de prova foram preparados pelo método convencional ou através de calandra; sendo de forma cilíndrica, com diâmetro de 2,5 cm e altura de 3cm. Após a cura, foram secos previamente em estufa, a 60°C por pelo menos 72 horas, até peso constante. Foram imersos em água, a 25°C, por 24 horas ou em CCl<sub>4</sub>, a 4°C, por 24 horas. Os meios de imersão (H<sub>2</sub>O e CCl<sub>4</sub>) foram escolhidos devido à diferença de polaridade. Os resultados foram expressos em volume de poros/volume total do corpo de prova. O volume do sólido é determinado geometricamente, enquanto o volume de poros é obtido a partir da variação de massa dos corpos de prova, após a imersão em cada líquido, considerando sua densidade na temperatura do experimento.

### *III.2.8 - Determinação de Micro-dureza de Materiais a Base de Cimento.*

Os corpos de prova foram preparados pelo método convencional, através de calandra ou através de calandra seguido de prensagem, sendo mantidos em estufa, a 60°C, com umidade relativa de 100% por pelo menos 7 dias. Os ensaios foram realizados sob duas condições: com os corpos secos, e com corpos saturados com água. Neste último caso, os corpos foram imersos em água, por pelo menos 4 horas antes do ensaio. Nestes experimentos utilizou-se corpos de prova na forma de placas, com espessura de aproximadamente 0,5 a 1 cm.

Os corpos de prova foram lixados e observados ao microscópio até que sua superfície apresenta-se plana e sem irregularidades visíveis de acordo com o aumento empregado.

As medidas de micro-dureza foram realizadas em um microscópio metalográfico VEB Carl Zeiss, modelo Metaval Inverted Incident Light Microscope.

O acessório para medidas de dureza consiste de uma objetiva com uma ponta de diamante que pressiona a amostra, gravando uma marca em forma de losango. A força aplicada é controlada manualmente e considera-se que a área do losango é inversamente proporcional à micro-dureza. Para que o ensaio possa ser realizado com reprodutibilidade é necessário lixar os corpos de prova; este procedimento facilita a visualização dos limites do losango. Para o cimento hidratado sem a adição de PVA não foi possível determinar a micro-dureza, uma vez que a marca da impressão não é determinada com nitidez.



Nestes ensaios, aplicou-se a força por aproximadamente 30 segundos. Em seguida, utilizando-se duas outras objetivas (presentes no mesmo revólver), mede-se os eixos do losango, determinando sua área. A micro-dureza é obtida através da equação:

$$H = \frac{f}{A} \quad (10)$$

onde:

H = micro-dureza,  
f = força aplicada e  
A = área do losango.

### *III.2.9 - Determinação de Densidade por Picnometria de Hélio.*

Os corpos de prova foram preparados através de calandra, seguida de prensagem. Após a prensagem, utilizando-se um estilete, são cortadas amostras de cada material, com a forma aproximada de um cubo, com massa variando entre 0,5 e 1,0 g. Após 7 dias de cura a 60°C e umidade relativa de 100%, os corpos de prova foram secos em estufa, por pelo menos 5 dias, até o início dos ensaios. Para cada amostra são efetuadas 10 medidas de densidade. Foi empregado um picnômetro de Hélio, Micromeritics modelo 65.

### *III.2.10 - Porosimetria de Intrusão de Mercúrio*

As amostras foram preparadas através de calandra, seguido por prensagem, na forma de pastilhas, com massas variando de 0,5 a 2,0g. A cura e a secagem foram realizadas da mesma forma como apresentada para determinação de densidade. As pastilhas foram mantidas em estufas por pelo menos 7 dias a 60°C, antes do ensaio. As medidas foram realizadas num Porosímetro de Mercúrio, Porosizer 9630, marca MicroMeritics.

### *III.2.11 - Determinação dos Coeficientes de Sortividade.*

Foram preparados corpos de prova através de calandra, seguida ou não por prensagem, com dimensões de 2x1x5 cm. A parte inferior dos corpos de prova é imersa na água, a temperatura ambiente, de forma que apenas uma área esteja em contato direto com a água. A região ao redor da superfície exposta foi recoberta com araldite para minizar o efeito de penetração de água. Determina-se a variação de massa em função do tempo, considerando-se que a penetração de água é devida apenas às forças capilares. O coeficiente de sortividade é obtido através da equação:

$$i = A + St^{1/2} \quad (11)$$

onde:

$i$ =sorção cumulativa de água,  
 $S$ = coeficiente de sortividade e  
 $t$ =tempo.

Os resultados são médias de triplicatas. O diagrama esquemático do experimento é apresentado na figura 12.



Figura 12- Diagrama esquemático dos ensaios de sortividade

### III.2.12 - Ensaio de Resistência a Ataque Ácido.

Foram preparados corpos de prova pelos três métodos. Os corpos de prova possuíam dimensões aproximadas de 5x3x1 cm. Após a cura por 7 dias, os corpos de prova foram secos em estufa por 24 horas a 60°C. Na sequência, foram imersos em soluções de HCl 5% e verificada a variação de massa em função do tempo. A solução de imersão foi renovada a cada 24 horas. Os resultados são médias de triplicata.

### III.2.13 - Ensaio de Resistência à Flexão.

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados utilizando-se corpos de prova com as seguintes dimensões médias: 0,8x4,0x2,0cm.

Foram utilizadas dimensões médias diferentes para avaliar a dependência entre os resultados e tamanho de corpos de prova. As dimensões de cada corpo de prova foram determinadas utilizando-se um paquímetro, sendo cada valor a média de 10 medidas.

Os ensaios foram realizados em máquina universal de ensaios, Material Test System, modelo 810, utilizando-se cela de carga de 100 kgf. Utilizou-se a configuração de 3 pontos. Basicamente o ensaio é semelhante ao descrito para concretos, excetuando-se as dimensões dos corpos de prova utilizados.

Inicialmente, a barra de aplicação da tensão é cuidadosamente encostada no corpo de prova; em seguida, pode-se controlar a velocidade de deslocamento da barra; nestes experimentos utilizou-se velocidade de 0,1 milímetro/minuto.

Após o preparo dos corpos de prova, estes foram examinados visualmente. Foram selecionados apenas corpos de prova que não apresentaram rachaduras, variação abrupta nas suas dimensões ou irregularidade quanto à forma. Todos os corpos de prova foram lixados de forma a diminuir pequenas variações em suas dimensões. (83-87)

Os corpos de prova foram ensaiados sob duas condições distintas: secos e saturados com água. Em ambos os casos, após a cura por 7 dias, os corpos de prova permaneceram por mais 3 dias a 60°C, com umidades relativas de 0 e 100%, para os materiais, secos e saturados, respectivamente, até o início dos ensaios.

Os resultados são médias de quintuplicata pelo menos. Os valores de resistência à flexão, Módulo de Young e Energia de Fratura, foram calculados a partir das equações apresentadas a seguir:

Resistência à flexão: 
$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} \quad (12)$$

Módulo de Young: 
$$E_b = \frac{Pl^3}{4bd^3y} \quad (13)$$

Energia de Fratura: 
$$\sigma = \frac{3Pl}{2bd^2} \cdot y \quad (14)$$

onde:

P=carga máxima suportada pelo corpo de prova,

l=comprimento do corpo de prova,

b= largura,

d=espessura e

y=deflexão máxima.

## **IV - RESULTADOS**

Para tornar mais clara a sequência dos experimentos, os resultados foram agrupados em dois itens:

- 1. Efeito da adição de silicato de sódio sobre: insolubilização/reticulação de PVA, propriedades mecânicas de concreto e taxa de hidratação do cimento.*
- 2. Otimização e caracterização de cimentos contendo PVA e silicato de sódio.*

### ***IV.1 - Efeito da adição de silicato de sódio sobre: insolubilização/reticulação de PVA, propriedades mecânicas de concreto e taxa de hidratação do cimento.***

Nesta primeira etapa foi avaliada a viabilidade da utilização de silicato de sódio, como agente capaz de eliminar a dependência entre propriedades mecânicas e umidade ambiente para materiais a base de cimento. Desta forma, considerando que o PVA apresenta grande facilidade para a formação de filmes, foram realizados estudos comparativos de solubilidade entre filmes de PVA e filmes com adições de silicato de sódio. Foram obtidos ainda espectros de infravermelho para estudar a natureza da interação PVA-silicato de sódio.

Em seguida, foi estudada a influência de silicato de sódio sobre duas propriedades de interesse para estes materiais: a taxa de hidratação do cimento e a resistência à flexão de concretos. Estas duas propriedades foram escolhidas devido à sensibilidade que apresentam na presença de aditivos.

Estes resultados são apresentados a seguir.

#### ***IV.1.1 - Efeito da adição de silicato de sódio e cimento sobre a dissolução de filmes de PVA.***

Com o objetivo de verificar a possibilidade de formação dos filmes e sua estabilidade, foram realizados ensaios de absorção de água e perda de solúveis, para filmes formados a partir de soluções de PVA, PVA/silicato de sódio e PVA/silicato de sódio/cimento. Os resultados, obtidos de acordo com os ítem III.2.1 e III.2.2, são apresentados nas Tabelas V e VI.

Tabela V: Resultados de absorção de água e perda de solúveis para filmes de PVA e PVA/silicato de sódio, após imersão em água por 24 horas. As concentrações apresentadas referem-se às soluções a partir das quais os filmes foram preparados. Médias de triplicatas.

% PVA (m/v)	% silicato de sódio (v/v)	Variação de massa (%)	Perda de solúveis (%)
1,0	0	solúvel	100
1,0	0,5	solúvel	100
1,0	1,0	223 ± 12	34,2 ± 5,1
1,0	2,0	34,5 ± 15,5	14,1 ± 3,7
2,0	0	solúvel	100
2,0	1,0	242 ± 27	36,9 ± 3,7
2,0	2,0	126 ± 26	15,3 ± 4,2
4,0	0	solúvel	100
4,0	1,0	solúvel	100
4,0	4,0	53,5	10,2 ± 0,9
5,0	0	solúvel	100
5,0	5,0	40,0 ± 4,1	2,4 ± 1,9

Tabela VI: Resultados de absorção de água e perda de solúveis para filmes de PVA/silicato de sódio/cimento, após imersão em água por 24 horas. As concentrações apresentadas referem-se às soluções a partir das quais os filmes foram preparados. Médias de triplicatas.

%PVA (m/v)	% silicato de sódio (v/v)	%cimento (m/v)	Variação de massa (%)	Perda de solúveis (%)
1,0	0	5	310 ± 21	27,1 ± 11
1,0	0,5	5	270 ± 14	26,0 ± 7,2
1,0	1,0	5	114 ± 13	10,2 ± 3,1
1,0	2,0	5	29 ± 3,1	6,7 ± 1,9
2,0	0	5	294 ± 19	23 ± 10
2,0	1,0	5	267 ± 19	9,2 ± 2,7
2,0	2,0	5	81,0 ± 3,1	8,2 ± 4,1
4,0	0	5	315 ± 18	27,2 ± 12
4,0	1,0	5	295 ± 27	27,2 ± 13
4,0	4,0	5	50,7 ± 8,2	5,1 ± 3,9
5,0	0	5	320 ± 11	27,2 ± 9,9
5,0	5,0	5	20,1 ± 3,7	2,7 ± 2,5

Os resultados apresentados na Tabela V, mostram que a adição de silicato de sódio pode insolubilizar filmes de PVA e diminuir a perda de material solúvel, sugerindo algum tipo de interação entre os componentes.

Os resultados da Tabela VI, mostram que a adição de cimento diminuiu consideravelmente a perda de material solúvel dos filmes, quando comparados àqueles formados apenas por silicato de sódio/PVA, para todas as composições estudadas. Ademais, é preciso considerar que a hidratação do cimento leva à formação de produtos solúveis em água, os quais não foram considerados para efeito de cálculo.

#### *IV.1.2- Interação entre Álcool Polivinílico e Silicato de Sódio: Estudo por Espectroscopia no Infravermelho.*

Nestes experimentos objetiva-se entender que tipo de interação ocorre entre silicato de sódio e PVA. Para tanto, foram estudados filmes de PVA/silicato de sódio e filmes de PVA/NaOH. A uniformidade estrutural dos filmes de PVA/silicato de sódio foi previamente avaliada, através de microespectroscopia no infravermelho

##### *IV.1.2.1- Avaliação da homogeneidade de filmes PVA/silicato de sódio através de microespectroscopia no infravermelho.*

Este experimento tem por objetivo verificar se os filmes preparados são suficientemente homogêneos. A adição de silicato de sódio (ou outros aditivos), pode levar à formação de domínios ao longo do filme, o que implicaria que um espectro não fosse representativo do filme.

Foram preparados filmes a partir de soluções aquosas de PVA 1% (m/v) e silicato de sódio 1% (v/v). A concentração de hidroxilas desta solução de silicato de sódio é igual a  $4,3 \times 10^{-3}$  M. Para cada filme foram obtidos espectros de 8 regiões distintas, através do microscópio ótico. (item III.2.3). Cada região examinada equivale a aproximadamente  $1\text{mm}^2$ . Os espectros obtidos para cada filme, são apresentados individualmente nas Figuras 13 e 14, tendo sido deslocados no eixo das ordenadas, para sua melhor visualização.



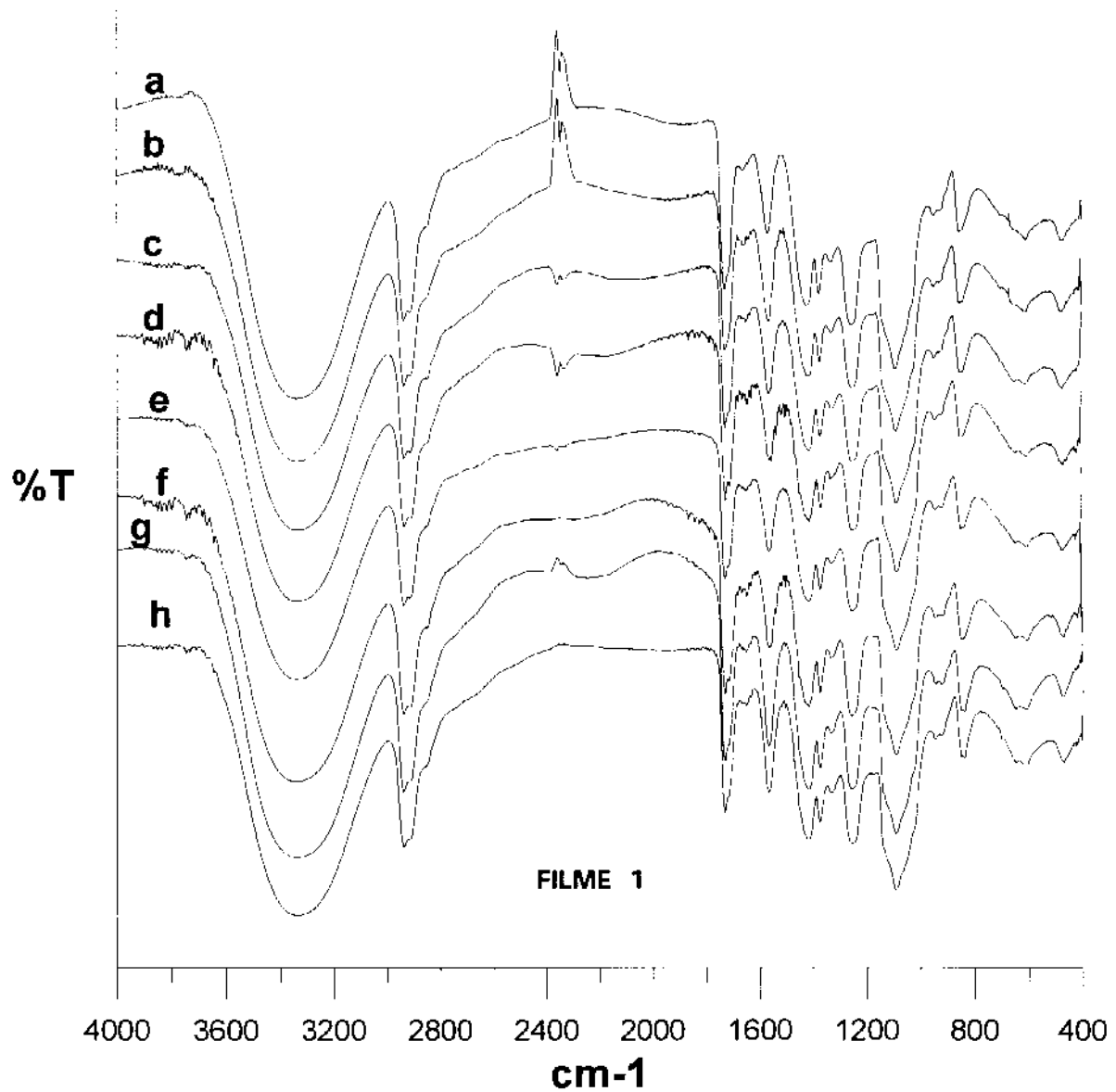


Figura 13: Espectros de infravermelho para o filme 1, obtido a partir de solução aquosa de PVA 1% (m/v) e silicato de sódio 1% (v/v). Cada espectro, obtido através de microscópio óptico acoplado, corresponde a uma área distinta do filme.

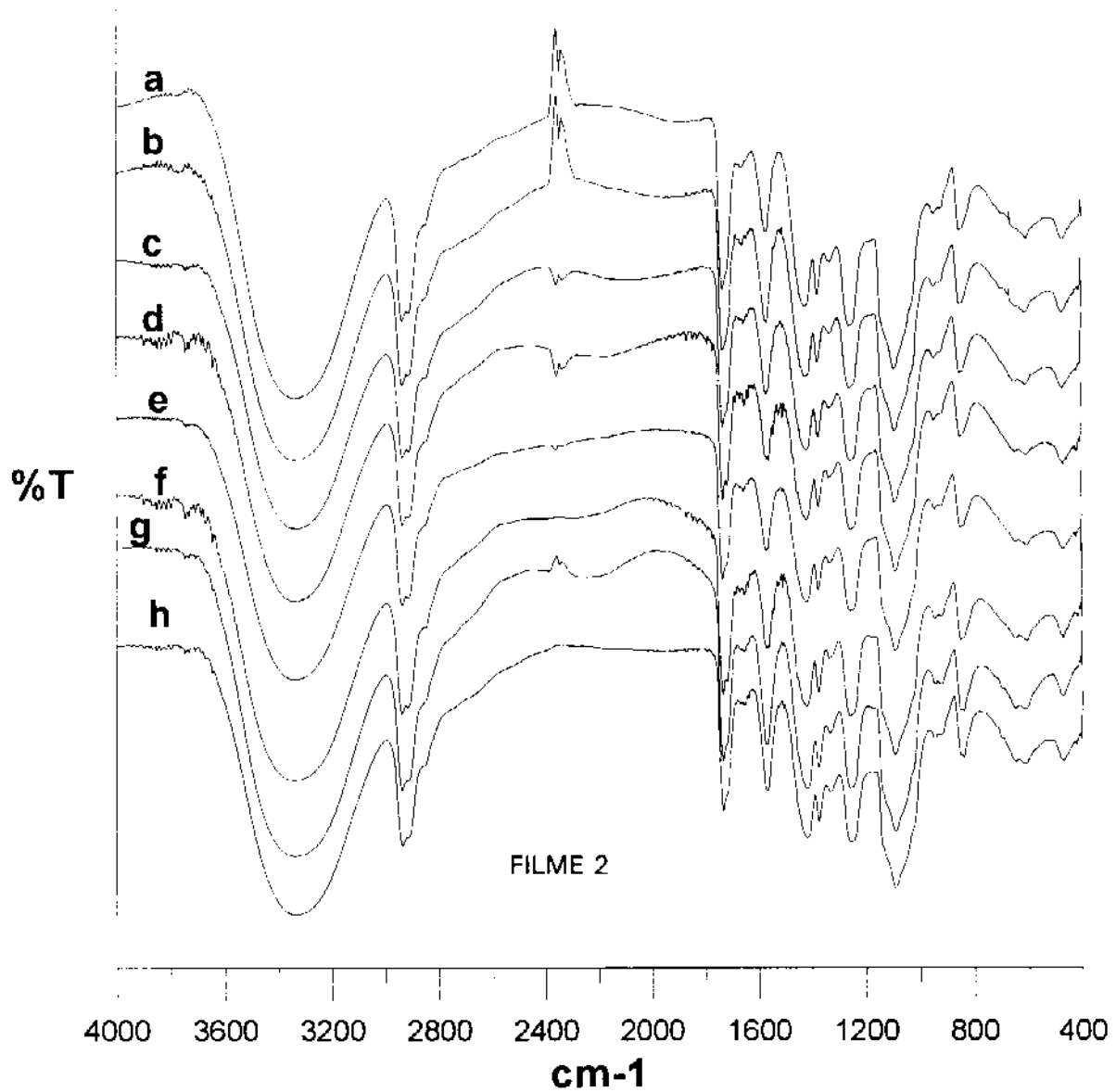


Figura 14: Espectros de infravermelho para o filme 2 obtido a partir de solução aquosa de PVA 1% (m/v) e silicato de sódio 1% (v/v). Cada espectro, obtido através de microscópio óptico acoplado, corresponde a uma área distinta do filme.

A seguir foram calculados:

1. relação entre as áreas dos picos a (1720/2920)  $\text{cm}^{-1}$
2. relação entre as áreas dos picos a (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$
3. relação entre as alturas dos picos a (1720/2920)  $\text{cm}^{-1}$
4. relação entre as alturas dos picos a (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$

Os resultados são resumidos nas Tabelas VII e VIII

Tabela VII: Relação entre as áreas e alturas dos picos a (1720/2920) e (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$  para o filme 1.

região	relação entre áreas		relação entre alturas	
	(1720/2920)	(1580/2920)	(1720/2920)	(1580/2920)
a	0,474	0,311	0,687	0,540
b	0,455	0,381	0,725	0,542
c	0,437	0,367	0,754	0,572
d	0,454	0,334	0,772	0,661
e	0,465	0,361	0,714	0,621
f	0,471	0,433	0,788	0,581
g	0,452	0,439	0,783	0,502
h	0,458	0,344	0,788	0,660
<b>média</b>	<b>0,458</b>	<b>0,371</b>	<b>0,747</b>	<b>0,584</b>
<b>desvio</b>	<b>0,012</b>	<b>0,045</b>	<b>0,032</b>	<b>0,059</b>

Tabela VIII: Relação entre as áreas e alturas dos picos a (1720/2920) e (1580/2920)  $\text{cm}^{-1}$  para o filme 2.

região	relação entre áreas		relação entre alturas	
	(1720/2920)	(1580/2929)	(1720/2920)	(1580/2929)
a	0,446	0,337	0,691	0,548
b	0,426	0,341	0,754	0,640
c	0,427	0,230	0,789	0,480
d	0,417	0,254	0,713	0,510
e	0,455	0,232	0,674	0,428
f	0,474	0,275	0,678	0,434
g	0,423	0,334	0,487	0,341
h	0,469	0,242	0,583	0,388
<b>média</b>	<b>0,442</b>	<b>0,281</b>	<b>0,671</b>	<b>0,471</b>
<b>desvio</b>	<b>0,022</b>	<b>0,049</b>	<b>0,096</b>	<b>0,095</b>

Os resultados apresentados nas Tabelas VII e VIII mostram que os filmes preparados são homogêneos, quando examinados por infravermelho. Este resultado permite que se efetue o estudo apresentado a seguir.

#### IV.1.2.2- Estudo comparativo entre filmes de PVA/silicato de sódio e PVA/NaOH

A figura 15 compara espectros no infravermelho obtidos de filmes preparados a partir de soluções aquosas de PVA 1% (m/v) e filmes preparados a partir de soluções aquosas de PVA 1% (m/v)/silicato de sódio 1%(v/v).

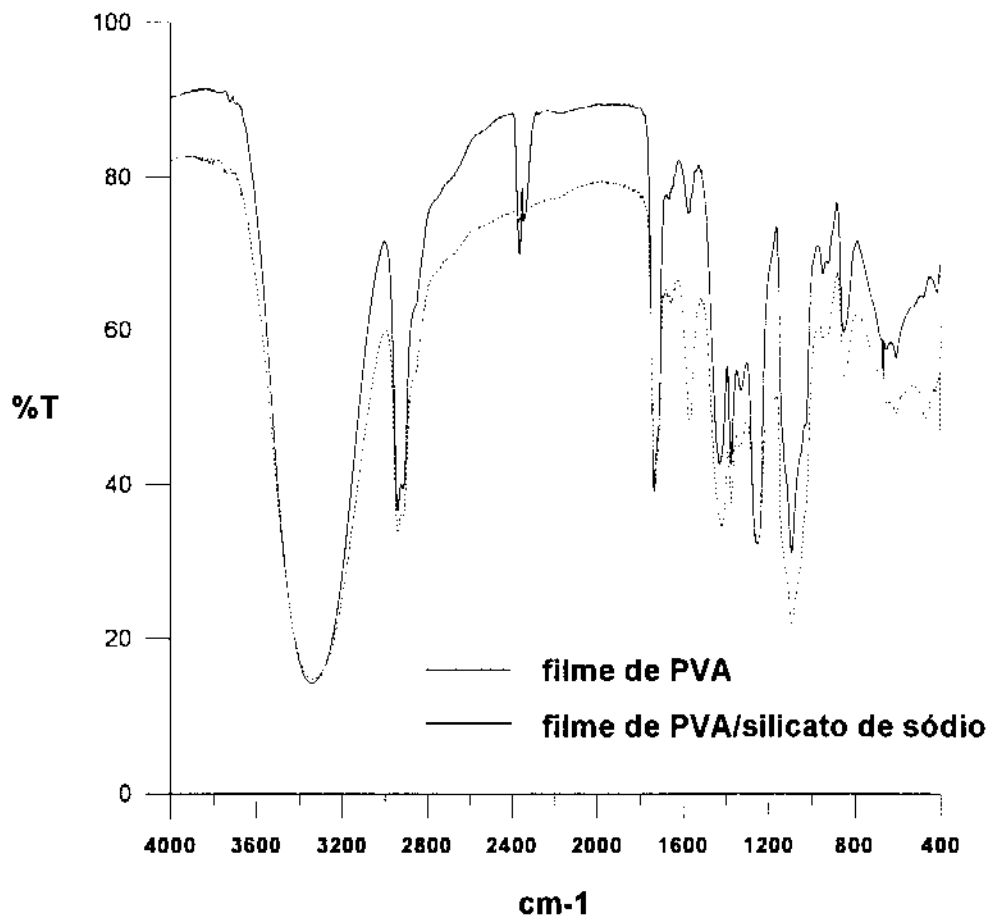


Figura 15: Espectros no infravermelho de filmes de PVA e PVA/silicato de sódio. Filmes obtidos a partir das respectivas soluções aquosas contendo PVA 1% (m/v) e PVA 1% (m/v)/silicato de sódio 1% (v/v).

Comparando-se os espectros dos filmes de PVA e de PVA/silicato de sódio, observa-se uma diminuição da intensidade da banda a  $1720\text{ cm}^{-1}$  quando se adiciona o silicato de sódio. Esta banda, atribuída ao estiramento C=O da carbonila, pode ser um indicativo da natureza da interação. Por outro lado, observa-se também um aumento da banda a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , típico da reação de saponificação. Uma vez que a solução de silicato de sódio é básica (a solução 1% do silicato de sódio comercial usado apresenta concentração de hidroxilas de  $4,3 \times 10^{-3}\text{ M}$ ), foram preparados filmes de PVA com adições crescentes de hidróxido de sódio. Da mesma forma, foram preparados filmes de PVA com adições de silicato de sódio, de forma a obter-se concentrações equivalentes de hidroxilas para ambos os filmes. O objetivo é fazer um estudo comparativo entre os filmes preparados, nas regiões de  $1720$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$ , através de infravermelho.

Na sequência, foram obtidos os espectros no infravermelho dos filmes de PVA/silicato de sódio e PVA/hidróxido de sódio, como descrito no item III.2.3.

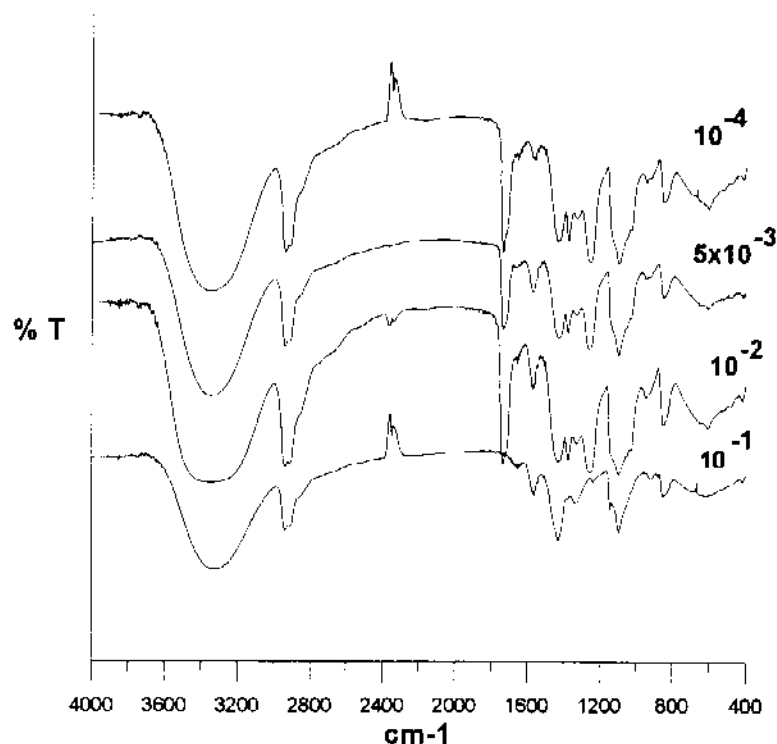


Figura 16: Espectros no infravermelho de filmes de PVA 1% (m/v) com adições de hidróxido de sódio, em concentrações de:  $10^{-4}\text{ M}$ ,  $10^{-3}\text{ M}$  e  $10^{-2}\text{ M}$ , obtidos a partir das respectivas soluções aquosas.

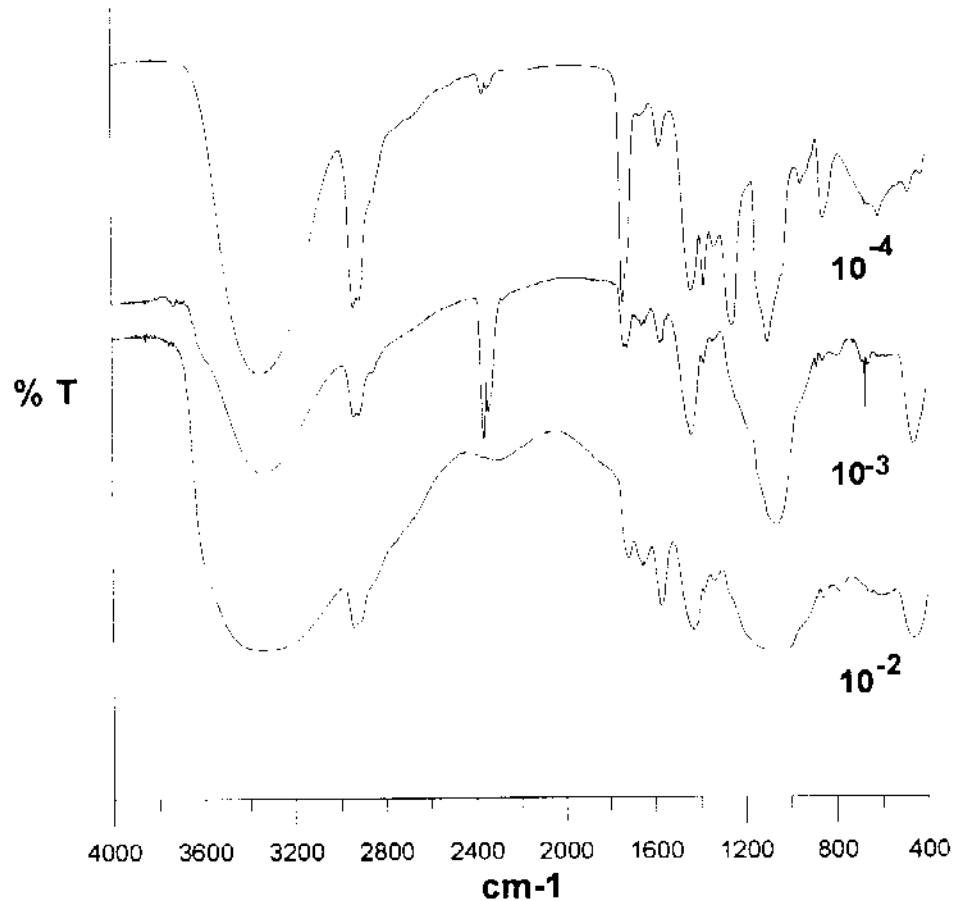


Figura 17: Espectros no infravermelho de filmes de PVA 1% (m/v) com adições de silicato de sódio, em concentrações equivalentes de hidroxilas de: 10<sup>-4</sup>M, 10<sup>-3</sup>M e 10<sup>-2</sup> M, obtidos a partir das respectivas soluções aquosas.

A adição de silicato de sódio origina os mesmos efeitos que a adição de NaOH, ou seja, aumento da intensidade do pico a 1580cm<sup>-1</sup> e diminuição da intensidade do pico a 1720cm<sup>-1</sup>.

A partir dos espectros obtidos, foram construídas curvas de variação relativa das áreas das bandas a 1580 e 1720 cm<sup>-1</sup>, para filmes de PVA com adições de silicato de sódio e hidróxido de sódio. Os resultados são apresentados nas figuras 18 e 19.

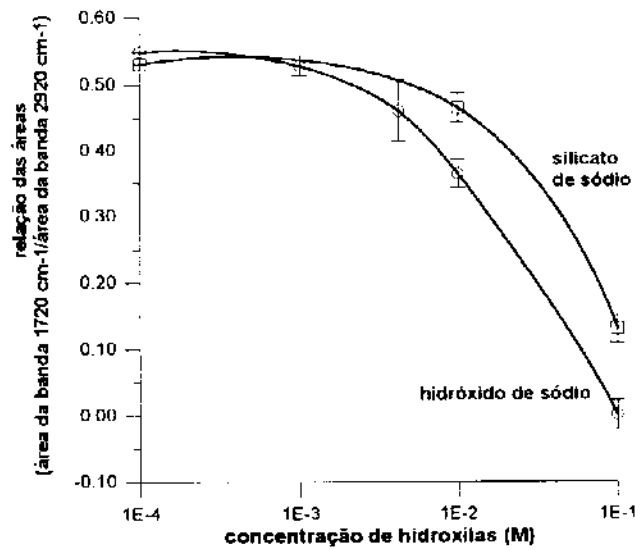


Figura 18: Análise quantitativa dos espectros no infravermelho de filmes de PVA/silicato de sódio e de PVA/NaOH, como variação da relação entre as áreas das bandas a  $1720/2920\text{ cm}^{-1}$  versus a concentração de hidroxilas na solução inicial.

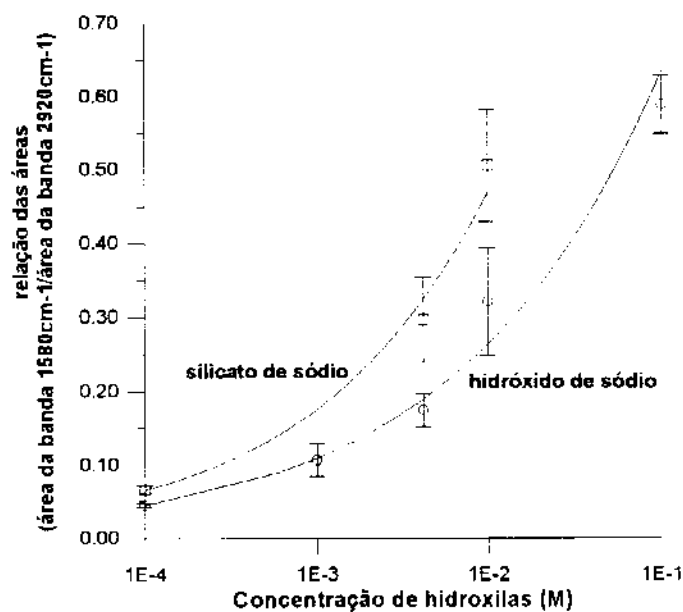


Figura 19: Análise quantitativa dos espectros no infravermelho de filmes de PVA/silicato de sódio e de PVA/NaOH, como variação da relação entre as áreas das bandas a  $1720/2920\text{ cm}^{-1}$  versus a concentração de hidroxilas na solução inicial.

Ambas as figuras 18 e 19 comprovam que à medida que aumenta a concentração da base, diminui a intensidade da absorção em  $1720\text{ cm}^{-1}$  e aumenta a intensidade relativa de absorção a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Para concentrações baixas, o efeito provocado pelo silicato de sódio e NaOH são indistinguíveis; já em concentrações maiores, ambas as bases se comportam diversamente.

#### *IV.1.3 - Efeito da Adição de Silicato de Sódio Sobre Propriedades Mecânicas de Concreto.*

Diversos aditivos, quando adicionados ao concreto, podem deteriorar suas propriedades mecânicas. Neste ensaio, procurou-se avaliar se o efeito de silicato de sódio, sobre a resistência à flexão de concreto.

Os corpos de prova foram preparados de acordo com o item III.2.5. Para efeito de comparação, foram preparados com 2 formulações distintas, nomeadas a seguir: 1) controle, em que além do cimento, areia e agregados graúdos, utilizou-se apenas água, e 2) aditivado com silicato de sódio, que corresponde ao controle com a adição de silicato de sódio 2% (v/v). Os resultados são apresentados na Tabela IX.



Tabela IX - Resultados de resistência à flexão para corpos de prova de concreto. Controle refere-se ao concreto convencional e aditivado ao concreto preparado com solução aquosa 2,0% (v/v) de silicato de sódio. Médias de duplicatas.

	Resistência à Flexão (MPa)	
	Tempo de cura (dias)	
	7	28
Controle*	4,4 ± 0,2	5,7 ± 0,1
Aditivado*	4,4 ± 0,1	5,6 ± 0,2

\* verificou-se inclusão de ar de  $\approx 3,5\%$ .

Pode-se verificar que a adição de silicato de sódio não alterou a resistência à flexão do controle. Este resultado sugere que a adição de silicato de sódio não deve ser prejudicial ao concreto, no que se refere às suas propriedades mecânicas. A inclusão de ar de apenas 3,5% mostra ainda que a adição de silicato de sódio pode ser benéfica ao concreto.

#### IV.1.4 - Avaliação da Influência de Silicato de Sódio Sobre a Taxa de Hidratação do cimento.

A taxa de hidratação foi determinada de acordo com o item III.2.6. A figura 20, apresentada abaixo, inclui as taxas de hidratação para: 1-cimento e água (controle), 2-cimento e solução de silicato de sódio 2%(v/v).

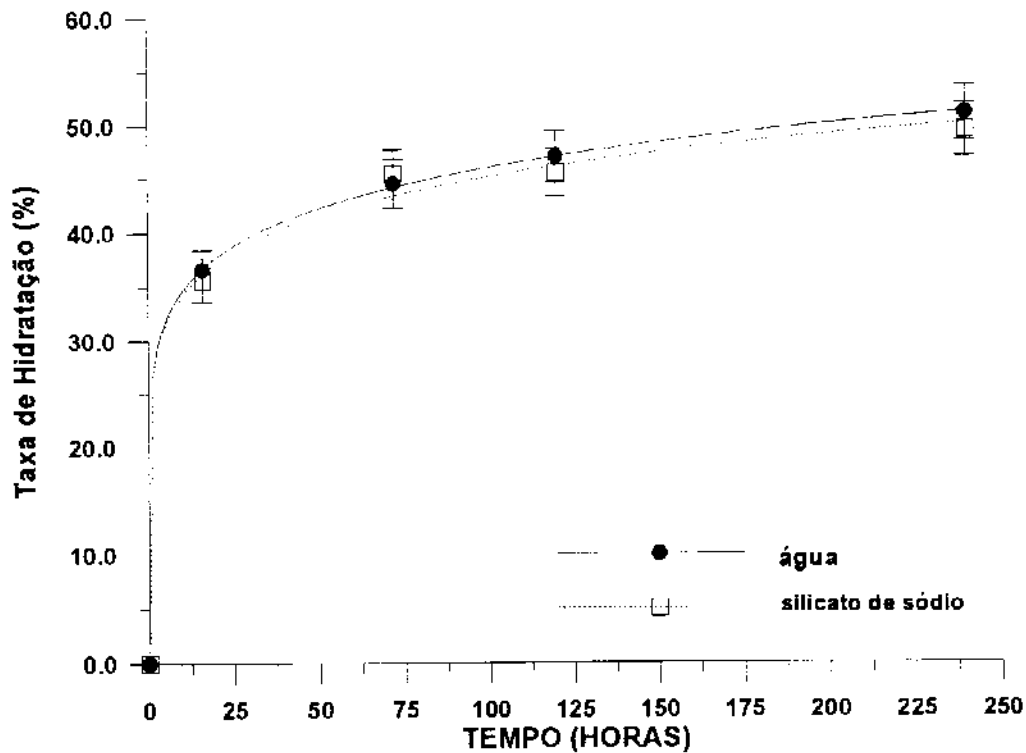


Figura 20- Taxa de hidratação de cimento e cimento com adição de silicato de sódio 2%. Os resultados são médias de triplicatas.

Observa-se que a adição de silicato de sódio não influi na taxa de hidratação do cimento. Da mesma forma como apresentado no item anterior, a adição de silicato de sódio também não altera os resultados obtidos, em relação ao controle.

Todos os resultados sugerem que a adição de silicato de sódio não interfere com as propriedades estudadas para materiais a base de cimento. Considerando que silicato de sódio atua benéficamente com relação à insolubilização dos filmes de PVA, pode-se justificar a escolha deste material para os estudos subsequentes.

## IV.2 - Otimização e Caracterização dos Materiais Obtidos.

### IV.2.1- Otimização do teor de silicato de sódio em função de micro-dureza.

A primeira etapa para otimização de materiais a base de cimento e álcool polivinílico foi determinar as proporções, em solução, de PVA e silicato de sódio. Para o PVA foi escolhida a concentração de 5% (m/v), uma vez que o preparo de soluções com concentrações superiores demandam um tempo muito grande para a solubilização do polímero.

Para avaliar a dependência entre propriedades mecânicas e umidade foi proposta a utilização de medidas de micro-dureza.

Em primeiro lugar, verificou-se a sensibilidade das medidas de micro-dureza para avaliar a degradação de propriedades mecânicas em função da umidade, o principal problema associado a estes materiais. Para tanto, foram preparados corpos de prova conforme descrito na literatura, ou seja, o PVA adicionado como um sólido ao cimento, sem a presença de um agente de reticulação. Os resultados são apresentados na Tabela X.

Tabela X- Determinação de Micro-Dureza para corpos de prova preparados através da adição de PVA sólido ao cimento, sem agentes de reticulação. Os resultados são médias de pelo menos 10 medidas.

Concentração de PVA (%)	Condição dos Corpos de Prova	Micro-Dureza ( MPa)
1	secos	175 ± 20,1
1	saturados	100 ± 9,05

Observa-se que o material preparado com PVA sólido, apresenta grande dependência em relação às condições do ensaio, (corpos secos ou saturados), sugerindo que as medidas de micro-dureza possam ser utilizadas como parâmetro nos estudos subsequentes. Uma vantagem que a técnica oferece é a pequena quantidade de amostra necessária para as medidas e a facilidade de preparação.

Desta forma, foram preparados corpos de prova a partir de soluções de PVA 5%(m/v) e diferentes proporções de silicato de sódio, para avaliar a

quantidade necessária de silicato de sódio para eliminar a dependência entre as condições dos corpos de prova e os valores de micro-dureza. Os resultados são apresentados na Figura 21.

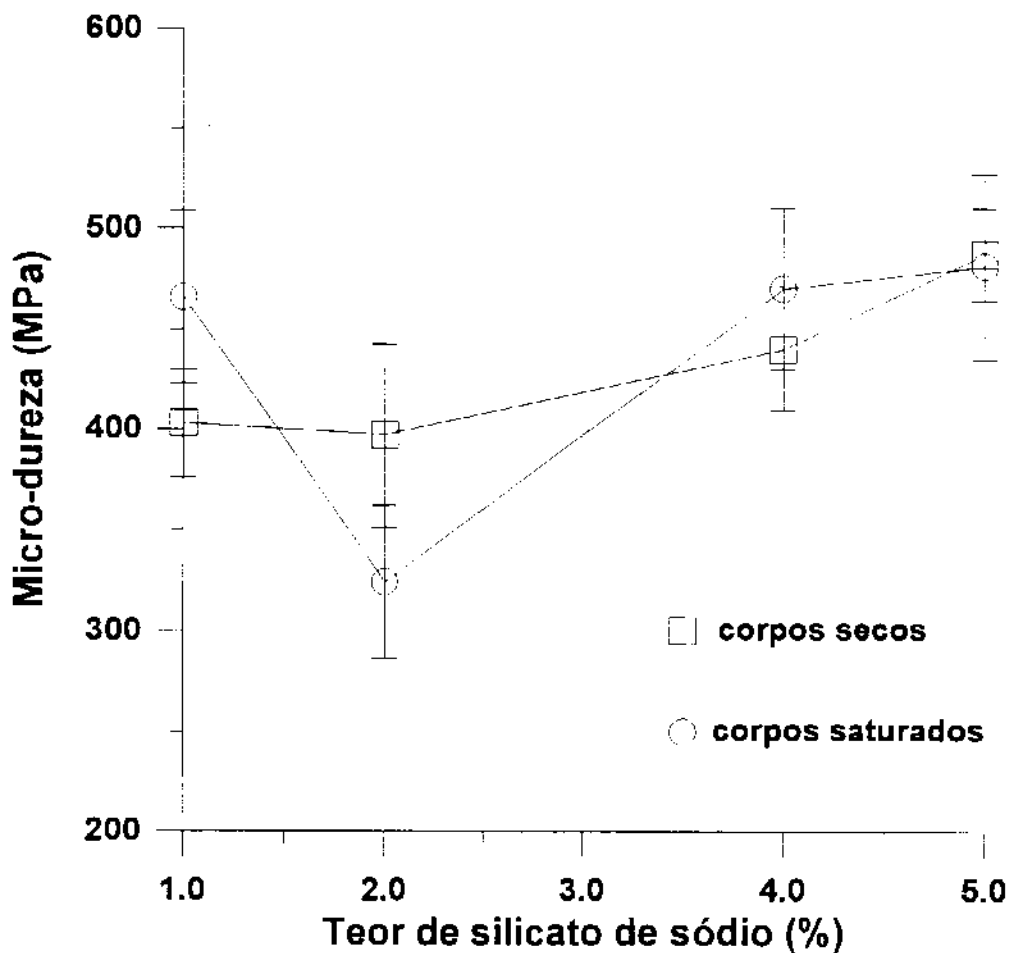


Figura 21: Resultados de micro-dureza para materiais a base de cimento e álcool polivinílico calandrados, utilizando-se soluções de PVA 5% e diferentes teores de silicato de sódio. Corpos de prova ensaiados em duas condições: secos e saturados com água. Os resultados são médias de pelo menos 10 medidas.

Da Figura 21 verifica-se que a adição de silicato de sódio, nas concentrações estudadas, elimina a dependência entre micro-dureza e o estado dos corpos de prova. Além do mais, existe uma tendência do aumento da micro-dureza com o aumento da concentração de silicato de sódio. Optou-se por utilizar concentrações de silicato de sódio de 5%(v/v), para evitar com segurança a degradação das propriedades mecânicas.

#### IV.2.2- Escolha da técnica de processamento em função da porosidade.

Em seguida foram avaliados os processamentos possíveis para o preparo dos materiais; os corpos de prova foram preparados de acordo com o item III.2.7 (métodos 1 e 2). Nestes ensaios empregou-se soluções de PVA 5% (m/v) e silicato de sódio 5% (v/v). Os corpos de prova foram ensaiados 7 dias após o preparo, tendo-se mantido constante a relação  $s/c = 0,30$ . Não foram utilizadas outras adições ao cimento. A Tabela XI apresenta os resultados para ensaios de absorção de água e tetracloreto de carbono.

Tabela XI - Volume de poros/volume do material, obtidos por absorção de água (25°C) e CCl<sub>4</sub>(4°C) para corpos de prova preparados com cimento(controle), cimento/PVA, cimento/PVA (homogeneizados em calandra) e cimento/PVA/silicato de sódio homogeneizado em calandra, após 24 horas de imersão. Relação s/c = 0,30. (triplicatas).

Material	Volume de poros/volume totalx10 <sup>3</sup> (H <sub>2</sub> O), (cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )	Volume de poros/volume totalx10 <sup>3</sup> (CCl <sub>4</sub> ),(cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
Controle	20 ± 3,1	18 ± 3,2
PVA 5%	30 ± 3,2	56 ± 4,9
PVA 5% (calandra)	15 ± 2,8	41 ± 4,4
PVA 5%/silicato de sódio 5% (calandra)	14 ± 2,3	41 ± 4,5

Pode-se verificar que a diferença de porosidade entre os diversos materiais não é muito significativa, quando se compara os valores obtidos pela imersão em água, independente do processamento empregado. Os resultados obtidos pela absorção de tetracloreto de carbono indicam que o controle apresenta menor porosidade. Desta forma, optou-se por três alterações no preparo dos corpos de prova: adição de microssílica, redução da relação s/s (solução/sólidos) e prensagem dos materiais.

#### IV.2.3- Influência da pressão de compactação e do teor de microssílica no desempenho de materiais a base de cimento.

Com o objetivo de verificar estes efeitos, foram feitas determinações de densidade por picnometria de Hélio (item III.2.11). Os resultados são apresentados na Figura 22.

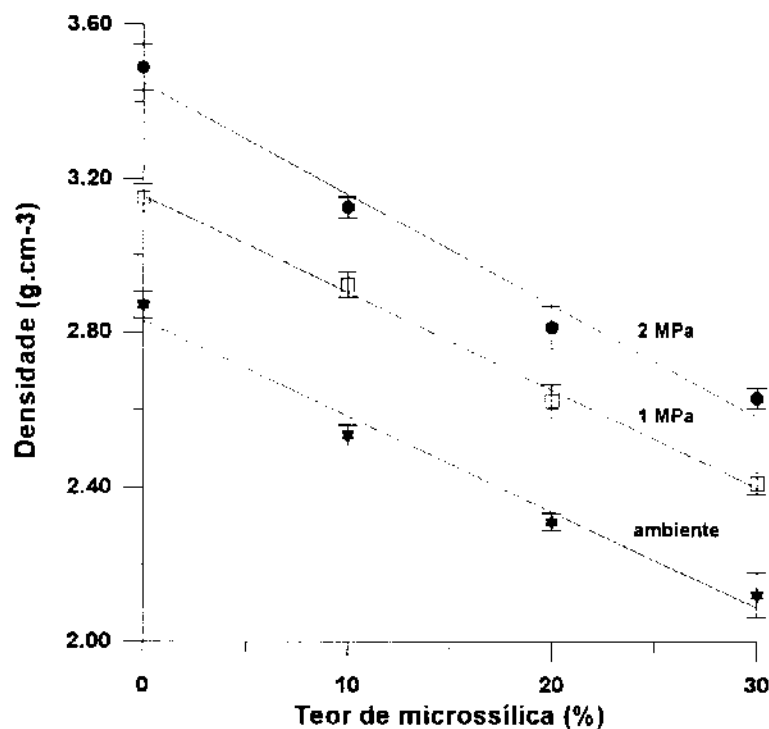


Figura 22 - Densidade de materiais a base de cimento, obtidas por picnometria de Hélio, para materiais a base de cimento com vários teores de microssílica e diferentes pressões de compactação.

Observa-se que a adição de microssilica diminui a densidade dos materiais obtidos, como seria esperado e que o aumento da pressão de compactação leva ao aumento da densidade.

Foram realizados ensaios de absorção de líquidos (água e tetracloreto de carbono) para comparar o comportamento destes materiais. Os resultados são apresentados nas Figuras 23 a 25 e na Tabela XII.

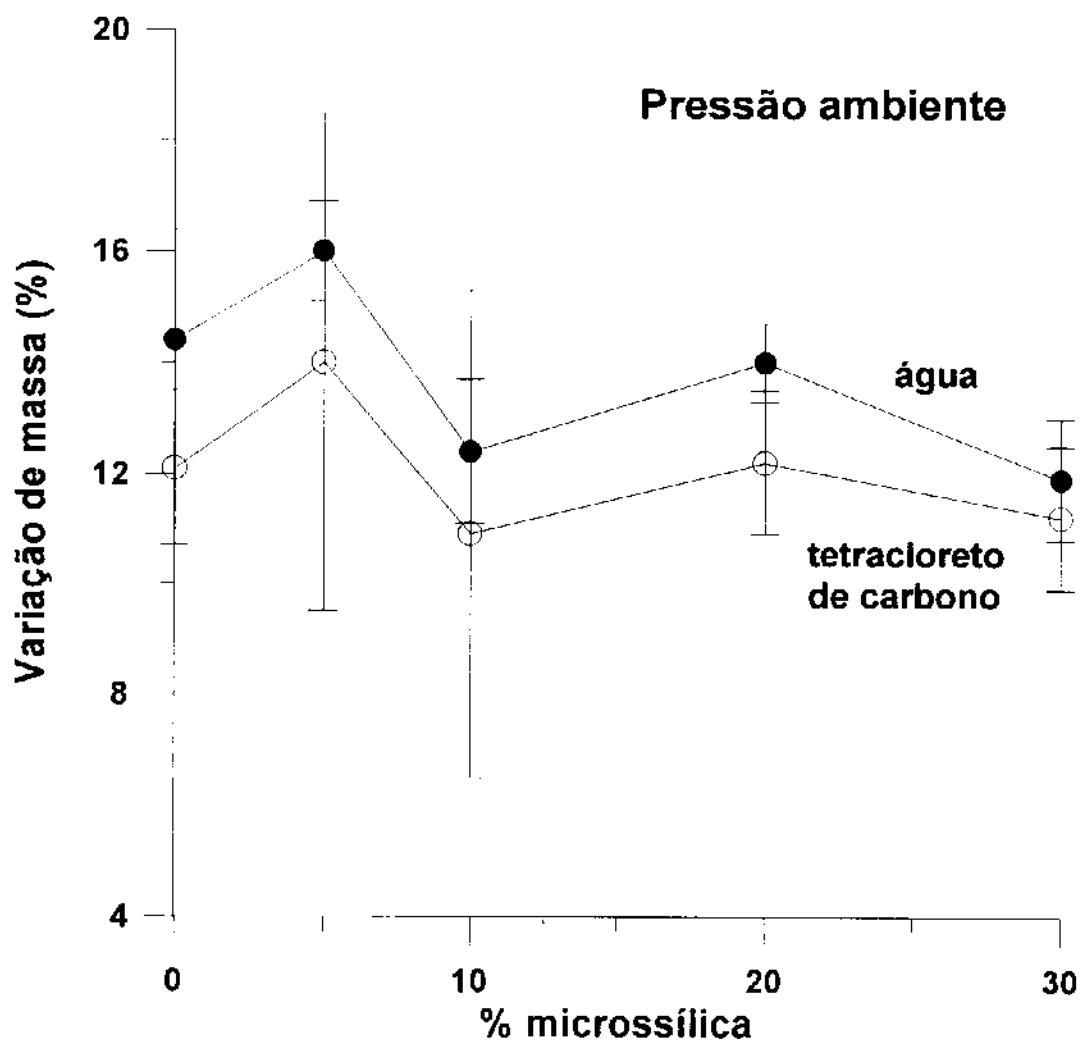


Figura 23: Variação de massa para corpos com diferentes teores de microssilica após imersão em água, a 25°C e tetracloreto decarbono, a 4°C.

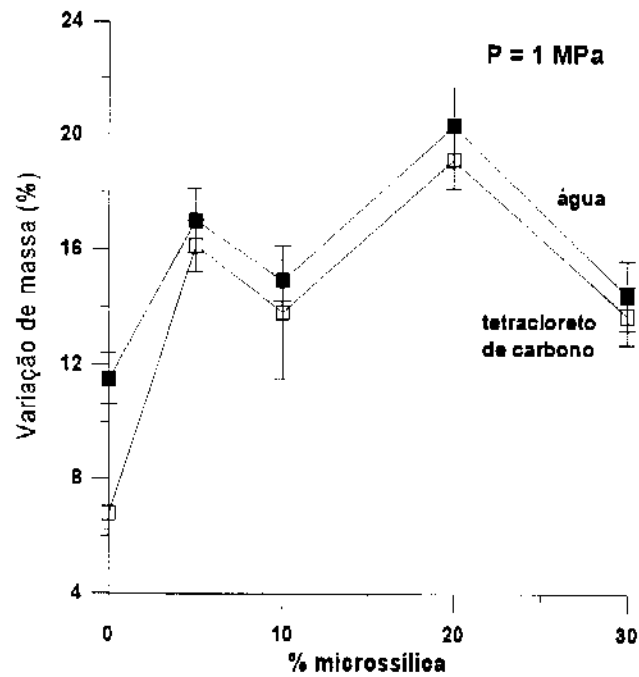


Figura 24: Variação de massa para corpos com diferentes teores de microsilica após imersão em água, a 25°C e tetracloreto de carbono, a 4°C.

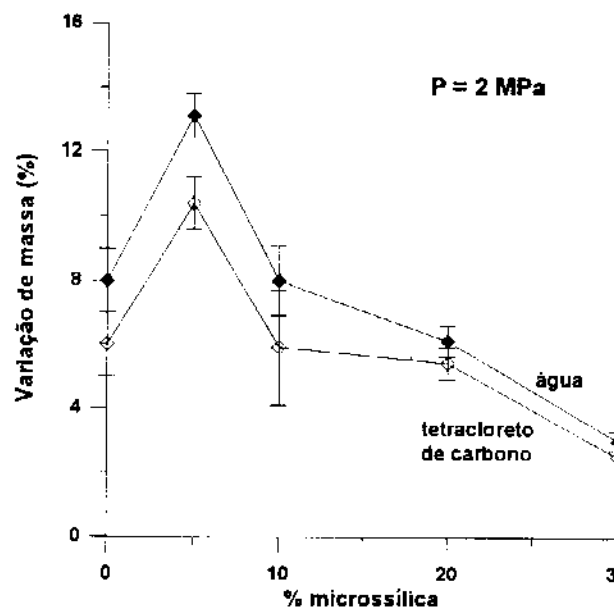


Figura 25: Variação de massa para corpos com diferentes teores de microsilica após imersão em água, a 25°C e tetracloreto de carbono, a 4°C.



Tabela XII - Resultados de absorção de água e tetracloreto de carbono. Relação solução/ sólidos =0,15. Médias de triplicatas.

microssilica (%)	Pressão de Compactação (MPa)	Varição de massa (%) (CCL <sub>4</sub> )	Varição de massa (%) (água)
20	0	10,2 ± 1,3	14,4 ± 0,2
20	1	11,7 ± 0,10	15,5 ± 4,5
20	2	5,4 ± 0,2	7,6 ± 0,9
30	0	10,9 ± 0,3	13,3 ± 0,4
30	1	6,7 ± 1,2	7,5 ± 0,8
30	2	3,7 ± 0,3	4,1 ± 0,4

Os resultados das figuras 23 a 25 e da Tabela XII mostram que efetivamente a utilização de pressões para compactação dos materiais reduz a absorção dos líquidos. Efeito semelhante é observado quando é feita a adição de microssilica. A redução da relação s/s não altera os resultados significativamente.

Da mesma forma, foram realizados ensaios de micro-dureza para estes materiais. Os resultados são apresentados nas Figuras 26 a 28.

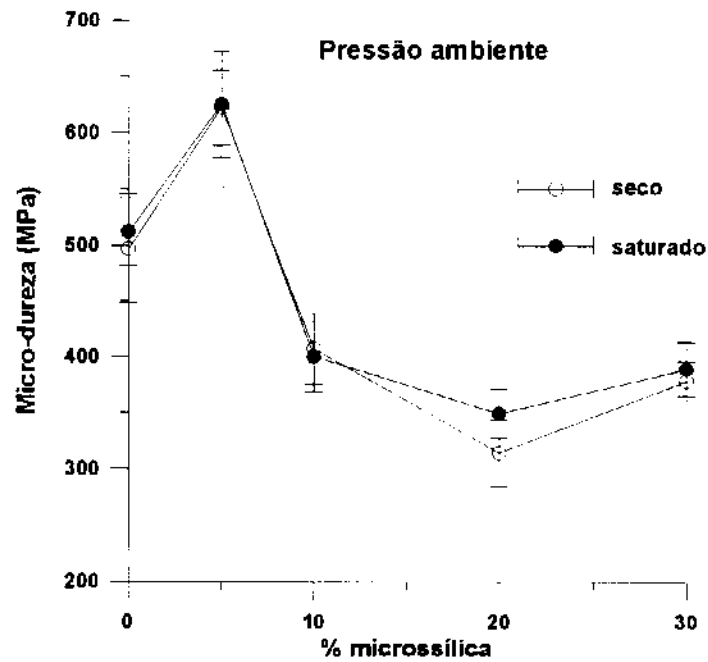


Figura 26: Variação da micro-dureza para materiais a base de cimento, com diferentes teores de microssilica. Ensaio realizado sob duas condições: corpos de prova secos ou saturados. Médias de decuplicatas, pelo menos.

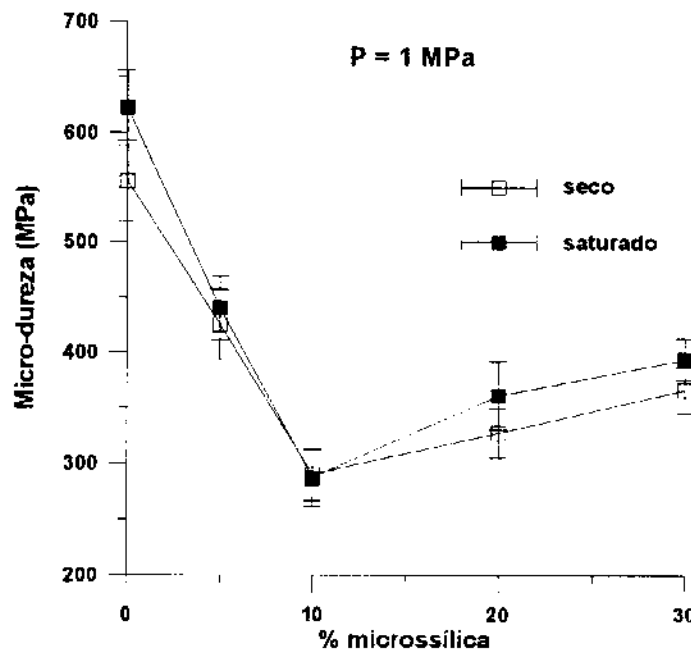


Figura 27: Variação da micro-dureza para materiais a base de cimento, com diferentes teores de microssilica. Ensaio realizado sob duas condições: corpos de prova secos ou saturados. Médias de decuplicatas, pelo menos.

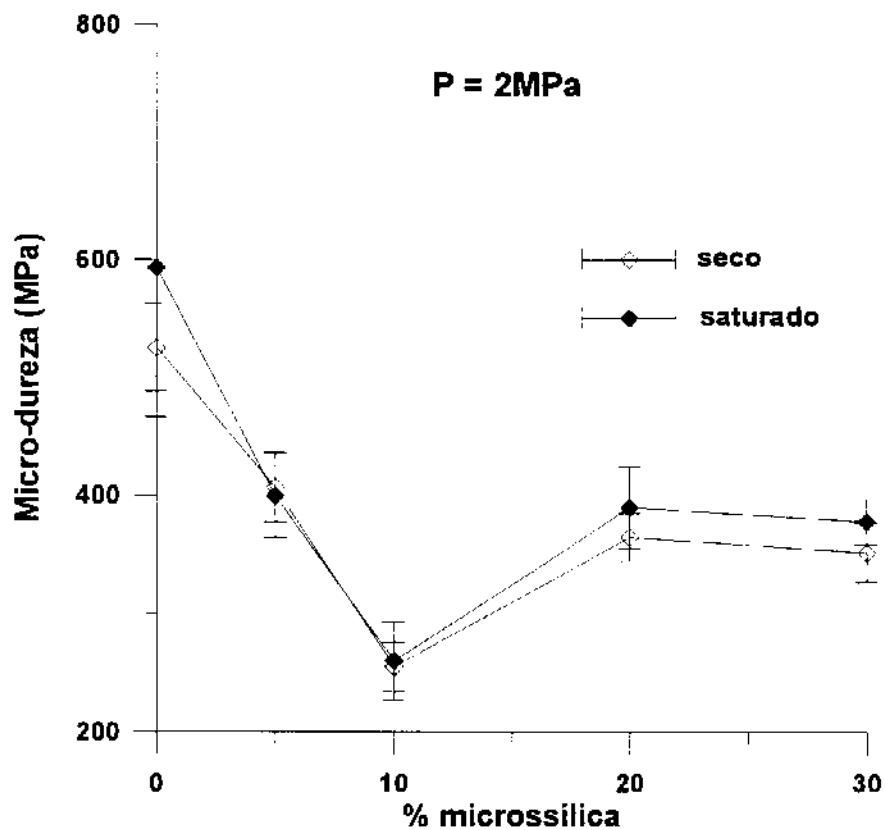


Figura 28: Variação da micro-dureza para materiais a base de cimento, com diferentes teores de microssilica. Ensaio realizado sob duas condições: corpos de prova secos ou saturados. Médias de decuplicatas, pelo menos.

Foram ainda realizados ensaios de determinação de micro-dureza para materiais a base de cimento, empregando-se relação  $s/s=0,15$ . Os resultados são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII - Micro-dureza de materiais a base de cimento com diferentes concentrações de micro-sílica, força aplicada durante compactação e condições de ensaio. Relação solução/sólidos=0,15.

% Micro-sílica	Pressão (MPa)	corpos secos	corpos saturados.
20	0	$0,314 \pm 0,017$	$0,301 \pm 0,021$
30	0	$0,470 \pm 0,035$	$0,461 \pm 0,018$
30	5	$0,327 \pm 0,022$	$0,320 \pm 0,028$
30	10	$0,466 \pm 0,037$	$0,472 \pm 0,032$

Os resultados sugerem que à medida que se aumenta o teor de microssílica, ocorra diminuição de micro-dureza. Observa-se ainda, que a redução da relação  $s/s$  eleva os valores de micro-dureza.

Algumas amostras foram estudadas com relação à distribuição de poros. A técnica de porosimetria de intrusão de mercúrio fornece informações a respeito da distribuição e do tamanho de poros de materiais. Foi utilizada para avaliar o efeito do processamento e adições sobre os materiais a base de cimento preparados. A figura 29 apresenta o gráfico de distribuição de poros para 3 amostras de materiais a base de cimento: 1) 100% cimento,  $s/s=0,30$  e pressão de compactação= 2MPa; 2) 70% de cimento/30% microssólida,  $s/c=0,20$  e pressão de compactação = 2MPa; 3) 70% de cimento/30% microssólida,  $s/c=0,15$  e pressão de compactação = 2MPa

## Distribuição de Tamanho de Poros

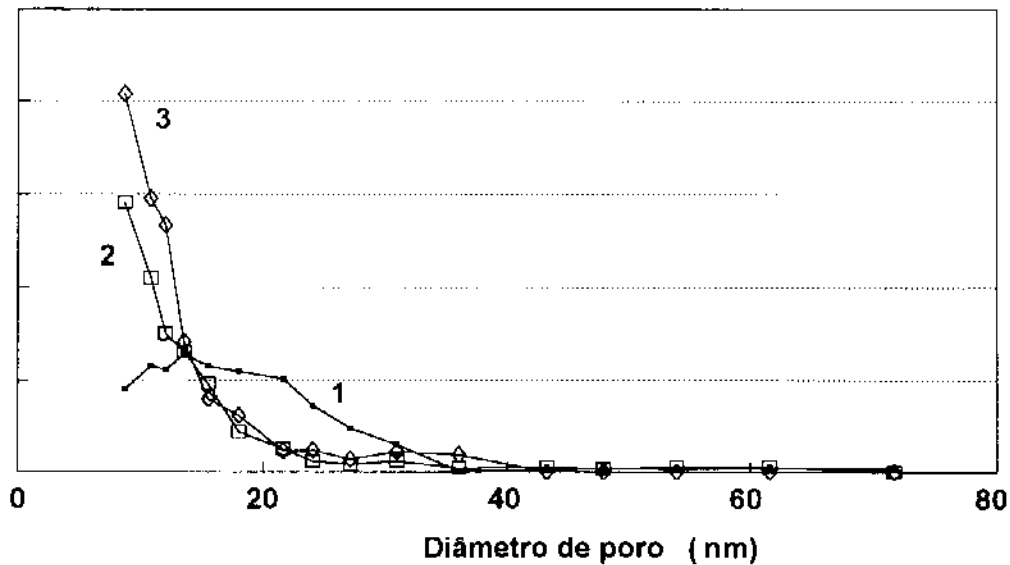


Figura 29: Distribuição do tamanho de poros para materiais a base de cimento e álcool polivinílico. Legenda: 1) 100% cimento,  $s/s=0,30$  e pressão de compactação = 2MPa; 2) 70% de cimento/30% microssólida,  $s/c=0,20$  e pressão de compactação = 2MPa; 3) 70% de cimento/30% microssólida,  $s/c=0,15$  e pressão de compactação = 2MPa

A Tabela XIV resume os resultados obtidos por porosimetria de intrusão de mercúrio.

Tabela XIV - Resultados Obtidos por Porosimetria de Intrusão de Mercúrio para Materiais a base de cimento.

Material			Diâmetro Médio ( $\mu\text{m}$ )	% de Capilaridade	Bulk Density ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )	Densidade Esquelética ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )
% Micro-síllica	Pressão (MPa)	relação s/c				
0	2	0,30	0,0206	6,08	2,61	2,70
30	2	0,20	0,0164	5,28	2,24	2,31
30	2	0,15	0,0155	2,40	2,35	2,44

Pode-se observar que para a amostra com relação  $s/s = 0,15$ , obteve-se o menor diâmetro médio de poros, bem como a menor porcentagem de capilaridade.

Em função do processamento empregado, especialmente no que se refere às baixas relações solução/sólidos foi investigada a taxa de hidratação de alguns materiais com o objetivo de verificar se o cimento poderia hidratar-se como o cimento comum. A Figura 30 apresenta os resultados de taxa de hidratação em função do tempo.

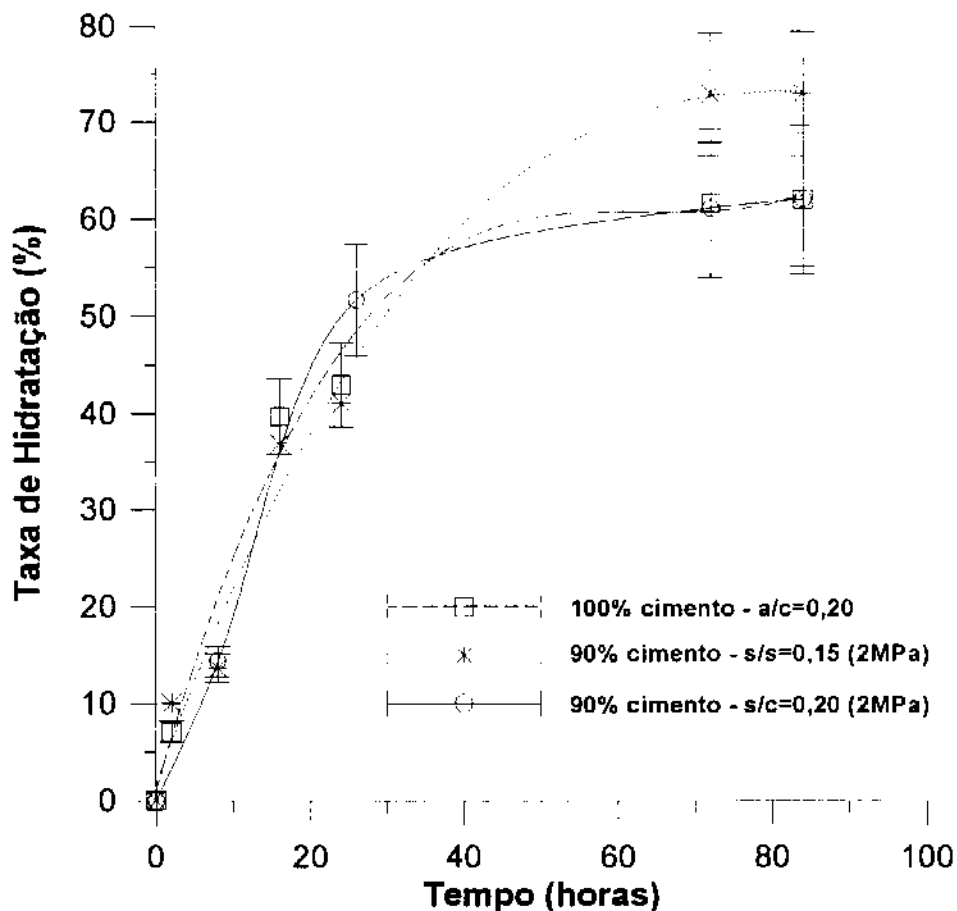


Figura 30- Taxa de hidratação do cimento com solução PVA5%-silicato 5%, ( $s/s=0,20$ ), cimento +10% de micro-sílica ( $s/s=0,20$ , 2MPa) e cimento + 10% de micro-sílica ( $s/s=0,15$ , 2 MPa).

Foram realizados ensaios de resistência a ataque ácido, como descrito no item III.2.2.6. As curvas de variação de massa em função do tempo para materiais compostos por 100% de cimento, relação s/s = 0,20 e diferentes pressões de compactação são apresentadas nas figuras 31 a 33.

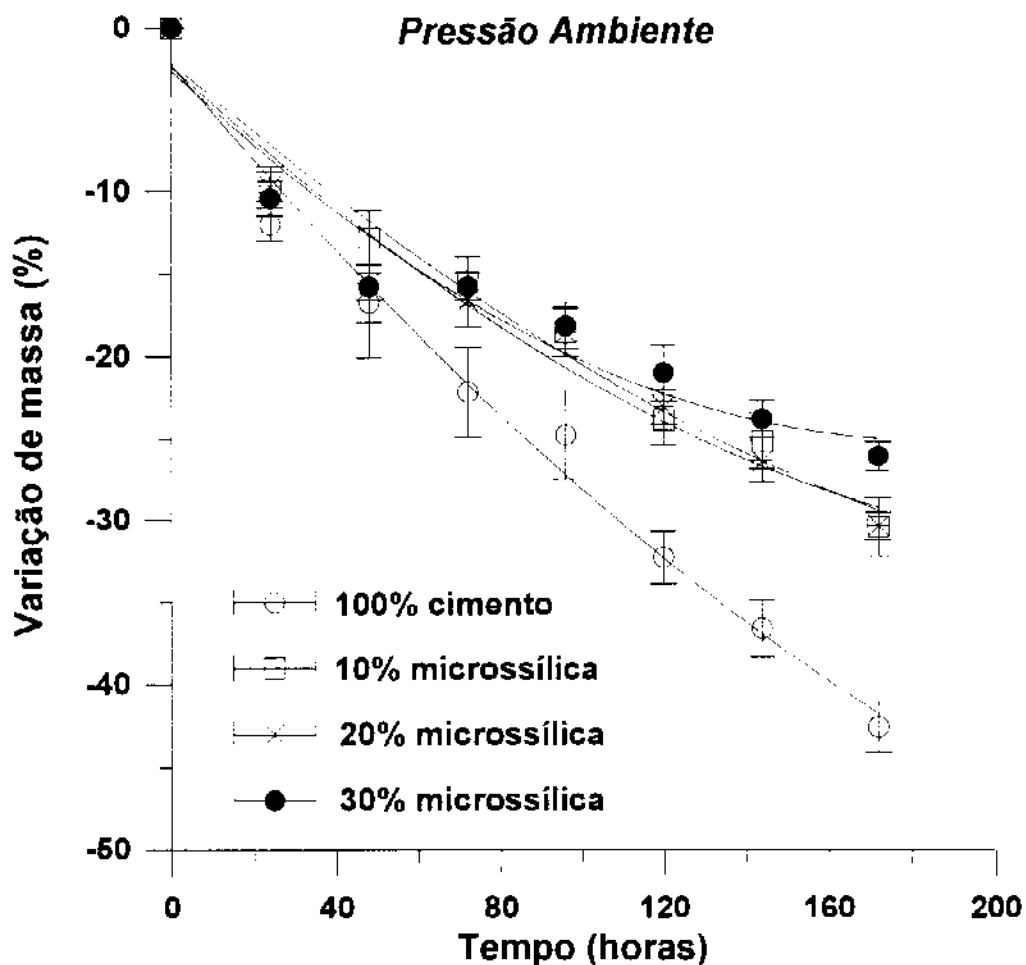


Figura 31 - Variação de massa em função do tempo para materiais a base de cimento, silicato de sódio e PVA, formados por 100% cimento após imersão em solução de HCl 5%. Médias de triplicatas.

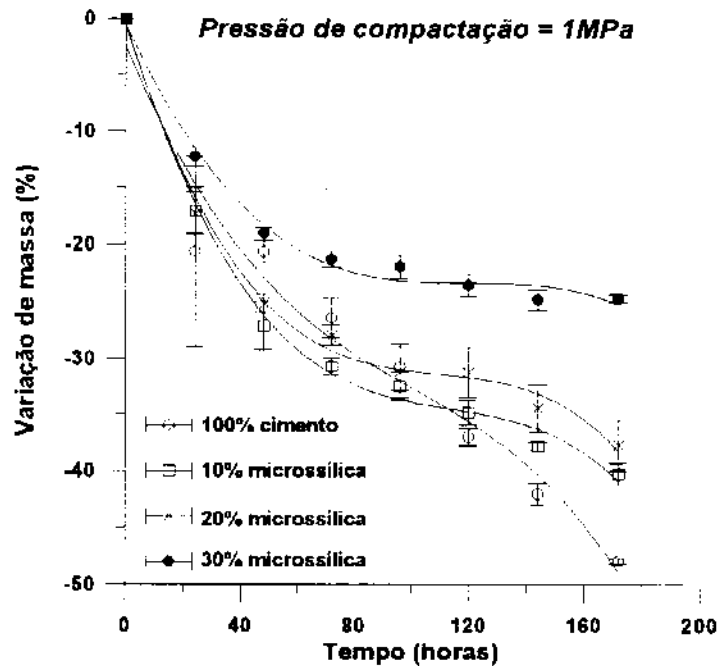


Figura 32 - Variação de massa em função do tempo para materiais a base de cimento, silicato de sódio e PVA, formados por 100% cimento após imersão em solução de HCl 5%. Médias de triplicatas.

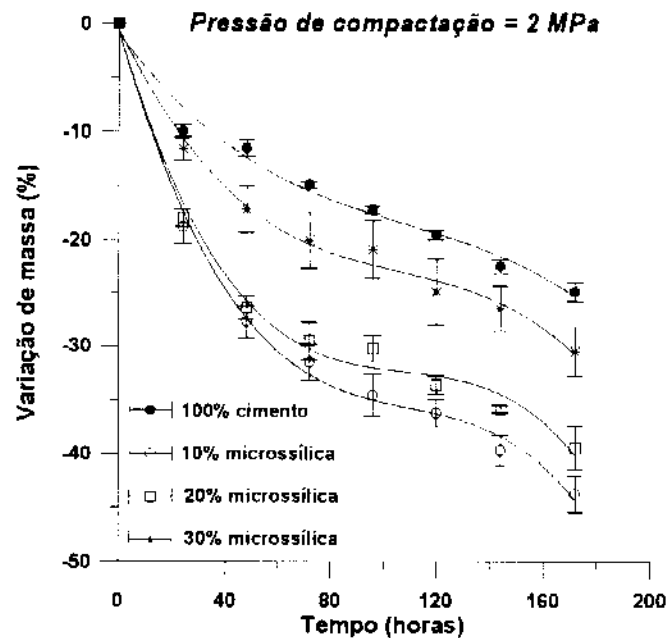


Figura 33 - Variação de massa em função do tempo para materiais a base de cimento, silicato de sódio e PVA, formados por 100% cimento após imersão em solução de HCl 5%. Médias de triplicatas.



Os coeficientes de sortividade, obtidos de acordo com o item III.2.13, foram determinados para corpos de prova com diferentes teores de microssilica e pressões de compactação. Os resultados são apresentados na Figura 34.

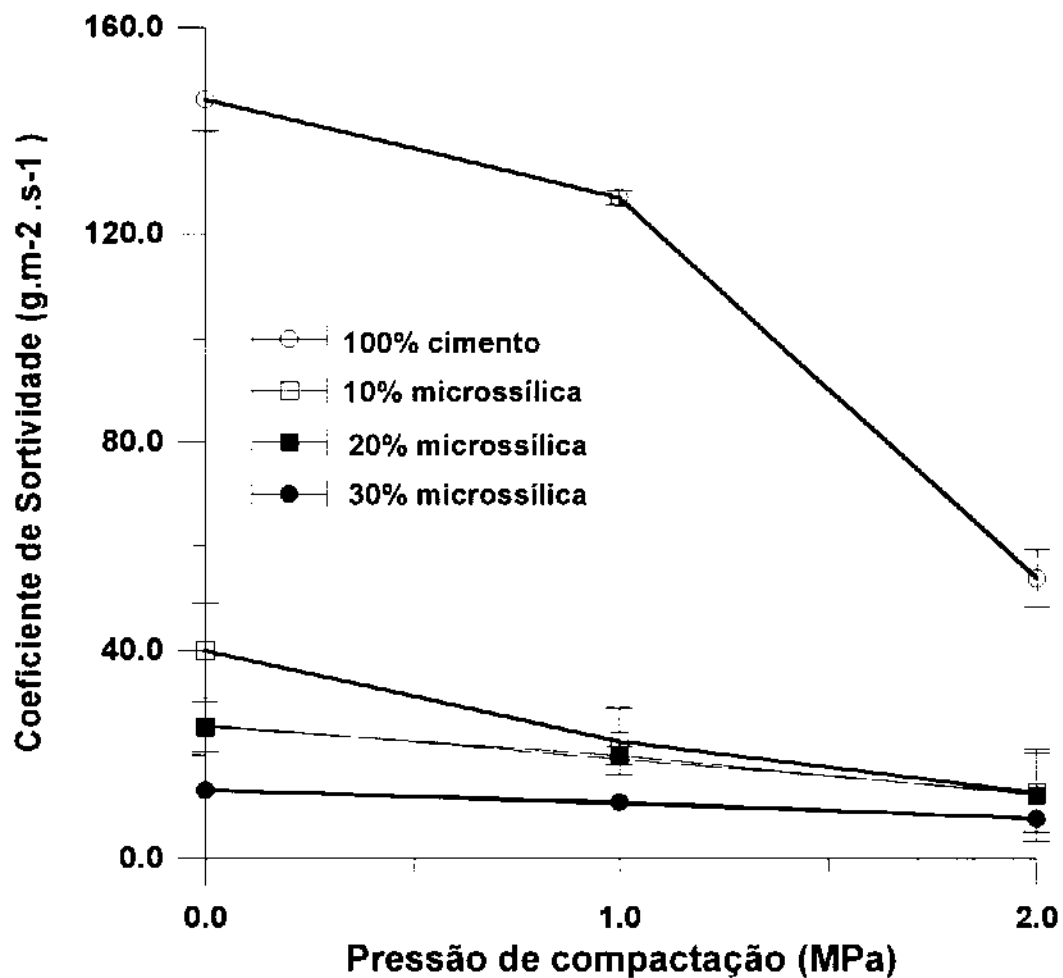


Figura 34 - Coeficientes de Sortividade para materiais a base de cimento, silicato de sódio e álcool polivinílico, com diferentes teores de microssilica e pressões de compactação. Corpos de prova com relação s/s=0,20. Os resultados são médias de triplicatas.

Como etapa final de caracterização destes materiais foram realizados ensaios mecânicos de resistência à flexão.

A Tabela XV apresenta os resultados de resistência à flexão para os corpos de prova preparados a partir de soluções aquosas de PVA 5% (m/v) e silicato de sódio 5% (v/v), ensaiados sob duas condições distintas: secos e saturados com água. Foram ainda preparados corpos de prova sem a adição de silicato de sódio, e ensaiados sob as mesmas condições. Os resultados são médias de quintuplicatas, pelo menos.

Tabela XV- Resultados de Resistência à flexão para corpos de prova preparados a partir de soluções aquosas de PVA 5%(m/v) e silicato de sódio 5% (v/v), ensaiados sob duas condições: secos e saturados com água. Para comparação foram preparados corpos de prova sem a adição de silicato de sódio. Os resultados são médias de quintuplicatas

	Resistência à Flexão (MPa)
corpos secos	31,6 ± 2,2
corpos saturados com água	28,6 ± 1,1
corpos saturados com água sem adição de silicato de sódio	15,6 ± 1,2

Os resultados mostram que a resistência à flexão dos materiais desenvolvidos neste trabalho não são afetados pelas condições de ensaio. Além do mais, a adição de silicato de sódio é fundamental para evitar a degradação das propriedades mecânicas destes materiais quando expostos à umidade.

Foram realizados ensaios à flexão para os materiais adicionados com microssílica. Os resultados são apresentados na Tabela XVI.

Tabela XVI - Resultados de Resistência à flexão, Módulo de Young e Energia de Fratura para materiais a base de cimento. Os corpos de prova foram preparados com relação s/s=0,20 e pressão de compactação de 2 MPa e ensaiados a seco. Os resultados são médias de quintuplicatas, pelo menos.

Teor de microssílica (%)	Resistência à Flexão (MPa)	Módulo de Young (MPa)	Energia de Fratura (J.m <sup>-2</sup> )
0	31,6 ± 2,2	20,6 ± 3,2	58,7 ± 8,7
5	9,47 ± 0,8	4,04 ± 0,67	28,1 ± 5,8
10	17,5 ± 0,9	4,36 ± 1,3	15,5 ± 0,2
20	19,9 ± 1,13	12,8 ± 3,9	14,5 ± 2,9
30	16,3 ± 0,7	8,71 ± 1,9	21,9 ± 3,85

Pode-se verificar que a adição de microssílica diminui sensivelmente a performance destes materiais do ponto de vista mecânico. Além do mais, não se observa uma relação clara entre as propriedades mecânicas e concentração de microssílica.

## V - Discussão

A discussão dos resultados obtidos será dividida em quatro itens, listados abaixo:

1. Interação entre álcool polivinílico e silicato de sódio.
2. Influência do processamento sobre a porosidade.
3. O efeito da microssíllica sobre os materiais obtidos.
4. Propriedades mecânicas dos materiais obtidos.

### V.1- Interação entre álcool polivinílico e silicato de sódio.

Complexos formados por espécies iônicas e polímeros têm sido amplamente estudados devido a seu interesse científico e tecnológico. Para o caso de PVA, diversos complexos são descritos na literatura, como aqueles formados por íons  $\text{Cu}^{+2}$ , boratos, vanadatos, titanatos, entre outros.<sup>(88-92)</sup>

A adição de eletrólitos a uma solução de PVA pode resultar em diversos efeitos, que variam de acordo com a temperatura, concentração de polímero, concentração do eletrólito, etc. Entre as possíveis consequências, pode-se destacar em primeiro lugar, a precipitação do polímero.<sup>(93, 94,95)</sup> A Tabela XVII apresenta a concentração necessária de alguns sais para causar este efeito.

Tabela XVII- Concentração necessária de alguns sais para precipitação de álcool polivinílico a partir de uma solução aquosa 10% (m/v).<sup>(93)</sup>

sal	concentração em água (%)
NaCl	14
KCl	14
$\text{NaNO}_3$	23
$\text{K}_2\text{SO}_4$	4
$\text{CuSO}_4$	8
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	4
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	9
$\text{NH}_4\text{Cl}$	>25
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	8

Quando ocorre precipitação do polímero, via adição de eletrólitos, o efeito é reversível, ou seja, o material assim obtido, pode novamente ser dissolvido em água. Comercialmente,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e  $\text{K}_2\text{SO}_4$  são os precipitantes para PVA mais empregados.<sup>(93)</sup>

Os dados apresentados na Tabela V (efeito de silicato de sódio sobre insolubilização de filmes de PVA), sugerem que não se trate de um simples efeito de precipitação do polímero, uma vez que os filmes, de acordo com as concentrações dos componentes, são insolúveis em água. Além do mais, para uma dada concentração do polímero, à medida que aumenta a concentração de silicato de sódio, ocorre diminuição da perda de solúveis e de absorção de água. Complementando estes resultados, a Tabela VI mostra que a adição de cimento a filmes de PVA e silicato de sódio, acentua os efeitos acima descritos. Neste caso, é preciso considerar ainda, que diversos produtos da hidratação do cimento são solúveis em água, e que para efeito de cálculo, não foram levados em consideração.

A literatura descreve ainda, que para concentrações relativamente pequenas de eletrólitos, são possíveis dois tipos de interação com o PVA: 1) monocomplexação, em que um íon se liga à cadeia do polímero, que passa a atuar como um polieletrólito, e 2) dicomplexação, quando um íon se liga a duas cadeias diferentes do polímero, formando uma ligação cruzada.<sup>(65-66)</sup>

Um exemplo de dicomplexação é a interação entre o ácido bórico e PVA. O ácido bórico,  $\text{B}(\text{OH})_3$ , em solução alcalina, dissocia-se de acordo com o seguinte equilíbrio:<sup>(88)</sup>



O processo de reticulação de PVA por ácido bórico é representado pela figura 37.

Os resultados de insolubilização de filmes de PVA por silicato de sódio, sugerem que esteja ocorrendo a reticulação do polímero. Com o objetivo de tentar elucidar o possível mecanismo de reticulação foi realizado um estudo através de espectroscopia no infravermelho.<sup>(96)</sup>

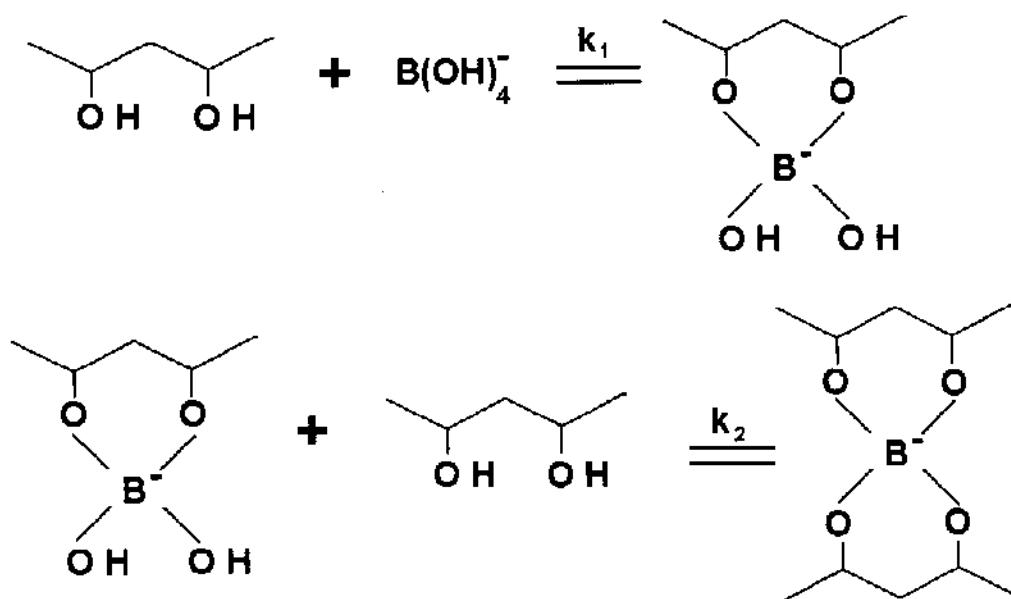


Figura 37: Processo de reticulação de álcool polivinílico por ácido bórico.<sup>(88)</sup>

Para estudar quantitativamente filmes formados por PVA e PVA/silicato de sódio, é preciso garantir que sua preparação seja reprodutível, e que os filmes resultantes apresentem sempre as mesmas características. Muitas vezes pode ocorrer a formação de domínios ao longo do filme, que acabam influenciando nos espectros. Assim, a primeira etapa consistiu em avaliar a homogeneidade dos filmes preparados. Desta forma, foram preparados dois filmes, a partir das soluções aquosas, formados por PVA 1% (m/v) e silicato de sódio 1% (v/v). Os filmes foram preparados a partir de soluções distintas. Para avaliar sua homogeneidade, utilizou-se o microscópio ótico acoplado ao aparelho de infravermelho, que permite a resolução espacial dos espectros. Para cada filme, foram obtidos espectros no infravermelho de 8 diferentes regiões, apresentados nas figuras 13 e 14. O pico a  $2920\text{ cm}^{-1}$ , (estiramento C-H) foi escolhido como padrão interno de referência, uma vez que não é afetado quimicamente durante o processo de obtenção do filme. Dois outros picos foram escolhidos para avaliação da homogeneidade: o pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da carbonila, C=O, devido à presença do acetato) e o pico a  $1580\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao sal carboxílico.

Estes picos foram escolhidos porque são bastante sensíveis à adição de silicato de sódio. É importante notar ainda que este estudo centralizou-se nas alterações induzidas pelo silicato de sódio sobre o grupo acetato do álcool polivinílico. Por outro lado, não se descarta a hipótese que ocorra interações

entre o silicato de sódio e os grupos OH do álcool; no entanto, é praticamente impossível estudar tais interações devido à concentração destes grupos no filme. Qualquer alteração provocada pelo silicato de sódio é "diluída" pela grande quantidade relativa de grupos OH.

A partir dos espectros de infravermelho foram calculadas as áreas e alturas para cada pico, apresentados nas Tabelas VII e VIII; os resultados são apresentados na forma de relações entre as áreas e alturas dos picos, em relação ao pico de referência. Este procedimento foi adotado para que as possíveis diferenças na espessura de cada filme não influam nos resultados. Pode-se observar que tanto no que se refere às relações entre áreas e alturas, para ambos os filmes, os resultados são iguais, dentro do erro experimental, podendo-se afirmar que não se verificou diferenças significativas entre os filmes. Desta forma, pode-se justificar todo o procedimento adotado a seguir.

A figura 15 compara dois espectros de filmes preparados a partir de soluções aquosas de PVA 1% (m/v) e de PVA 1% (m/v) com a adição de silicato de sódio 1% (v/v). Observa-se que com a adição de silicato de sódio ocorrem dois efeitos: a redução da intensidade do pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$  e aumento da intensidade do pico a  $1580\text{ cm}^{-1}$ . Estes efeitos podem ser devidos à interação entre o silicato de sódio e o grupo acetato. Por outro lado, considerando que a adição de silicato de sódio aumenta a concentração de íons hidroxila, as variações nas intensidades de absorção, podem ser devidas apenas à alcalinidade do meio.

Para averiguar o efeito real da adição de silicato de sódio optou-se por fazer um estudo comparativo das intensidades de absorção dos picos a  $1720\text{ cm}^{-1}$  e  $1580\text{ cm}^{-1}$  para dois sistemas: PVA/silicato de sódio e PVA/hidróxido de sódio. A concentração de hidroxilas numa solução aquosa de silicato de sódio 1% é de  $4,3 \times 10^{-3}\text{ M}$ . Assim, foram preparados filmes de PVA com adições de silicato de sódio e hidróxido de sódio, de forma a manter a mesma concentração equivalente de hidroxilas para ambos. As figuras 16 e 17 apresentam os espectros (deslocados no eixo das abcissas) dos filmes assim preparados. As figuras 18 e 19 apresentam os resultados quantitativos da análise dos espectros. Observa-se que na presença de NaOH, ocorre o mesmo tipo de efeito, ou seja: redução da banda de carbonila e aumento da banda atribuída a sal carboxílico. Por outro lado, é fundamental mencionar que na presença de hidróxido de sódio não ocorre insolubilização do PVA, de modo que o efeito de reticulação não está associado apenas à presença da hidroxila. Convém apontar ainda que foram obtidos espectros na região do infravermelho para filmes formados a partir de PVA e

ácido bórico; nestes espectros não foram observadas variações em relação ao filme formado por PVA apenas.

Assim, o efeito reticulante deve estar associado a:

1. complexação do silicato de sódio com os grupos OH do PVA, não detectável no infravermelho. (vide figura 37).
2. complexação do silicato de sódio com os grupos OH formados pela hidrólise dos grupos acetato residuais em alta concentração de  $\text{OH}^-$ .

#### *V.1.1- Comparação Qualitativa entre ácido bórico e silicato de sódio como agentes de reticulação de PVA.*

Como já foi apontado no item 1.6 da Introdução, a caracterização das espécies químicas do silicato de sódio é muito complexa. Algumas informações podem ser extraídas da referência 68, que podem ser utilizadas nesta discussão:

1. o silicato de sódio é formado por espécies iônicas e sílica coloidal.
2. a diluição do silicato de sódio leva à polimerização das espécies iônicas.

O ácido bórico, em solução aquosa, apresenta  $\text{pK}_a = 9,2$ . O ácido silícico  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , apresenta  $\text{pK}_a = 10,6$  sendo portanto um ácido mais fraco.<sup>(97,68)</sup> O efeito da diluição (polimerização) torna as espécies mais ácidas, atingindo  $\text{pK}_a$  de até 7,2. Considerando apenas os valores de  $\text{pK}_a$ , é razoável admitir que as espécies maiores, derivadas do  $\text{Si}(\text{OH})_4$  possam atuar como reticulantes para o PVA. Além do mais, o processo de reticulação envolve a presença de duas cadeias do polímero; para um íon pequeno como  $\text{B}(\text{OH})_4^-$  a ligação entre as duas cadeias é mais difícil que para íons maiores. Por exemplo, de acordo com Shibayama<sup>(67)</sup> e colaboradores, para o sistema PVA/vanadato, o único íon capaz de promover reticulação é o  $(\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{-4}$  embora diversas outras espécies estejam presentes. ( $\text{V}_2\text{O}_7^{-4}$ ,  $\text{HV}_2\text{O}_7^{-3}$ ,  $\text{HVO}_4^{-2}$ ,  $\text{VO}_4^{-3}$ ,  $\text{VO}^{-3}$ ,  $\text{HVO}_3$ ,  $\text{V}_4\text{O}_{12}^{-4}$ ,  $\text{V}_3\text{O}_9^{-3}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{-6}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{HV}_{10}\text{O}_{28}^{-5}$ ,  $\text{VO}^{2+}$ ). Assim, para reticulantes maiores, a probabilidade de ligar-se a duas cadeias distintas é maior.

Por outro lado, a sílica coloidal presente no silicato de sódio também é mais ácida que o ácido bórico. Os valores de  $\text{pK}_a$  determinados experimentalmente variam de 6,8 a 7,1. Iler<sup>(98,99)</sup> descreve a formação de associações entre PVA e sílica coloidal, mostrando que pode ocorrer a formação de material insolúvel, de acordo com as concentrações relativas dos componentes.



A partir das considerações acima pode-se inferir que o silicato de sódio é capaz de reticular o álcool polivinílico, de maneira semelhante ao de outros íons, descritos na literatura.

Finalmente, pode-se utilizar os conceitos de ácidos duros e moles para explicar o comportamento dos sistema PVA/silicato de sódio, comparando-o com o sistema ácido bórico/PVA. (100-102)

De acordo com o princípio de ácidos e bases duros e moles, um ácido duro tende a interagir mais fortemente com bases duras, enquanto que ácidos moles tendem a interagir com bases moles. Um álcool é uma base dura, enquanto o ácido bórico é um ácido mole; a interação no entanto, ocorre. Para comparar este processo com a reticulação de PVA pelo silicato de sódio, é preciso fazer uma aproximação: serão considerados os exemplos de silicatos sólidos, descritos na literatura e que podem ilustrar o problema convenientemente.

Considerando-se a seguinte série de silicatos mistos de Fe e Mg,  
 olivina  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$   
 piroxeno  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$   
 antofilita  $(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$   
 talco  $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

podemos simplificar as estruturas segundo a série abaixo:

$[\text{SiO}_4]^{-4}$  (ânion simples),  
 $[\text{SiO}_3]^{-2}$  (cadeia aniônica infinita),  
 $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{-6}$  (cadeia dupla infinita)  
 $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{-2}$  (cadeia lamelar infinita)

Quando o ânion  $\text{O}^{-2}$  é colocado no campo do cátion  $\text{Si}^{+4}$ , sua nuvem eletrônica é comprimida e sua polarizabilidade diminui. Quando cada um dos átomos de oxigênio do tetraedro  $[\text{SiO}_4]$  é colocado sob o campo de outro  $\text{Si}^{+4}$ , nova redução da polarizabilidade ocorre; assim, à medida que o tamanho da cadeia aumenta, a polarizabilidade dos átomos de  $\text{O}^{-2}$  diminui, ou seja, ocorre aumento de dureza; assim, quanto maior a cadeia, maior a dureza do silicato.

No caso da distribuição de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$ , sabe-se que o  $\text{Fe}^{+2}$  é o menos duro, e portanto deve estar presente em silicatos de cadeia menor (orto e meta-silicatos), enquanto o  $\text{Mg}^{+2}$  por ser mais duro deveria estar associado aos silicatos maiores (filo-silicatos). A distribuição destes íons nos silicatos concorda

com a teoria: a razão Fe/Mg diminui à medida que se passa da olivina para o talco; o talco é o silicato misto com o maior teor de magnésio.

Assim, considerando que a diluição do silicato de sódio leva à sua polimerização, temos que este processo, da mesma forma que ocorre na natureza, deve favorecer a reticulação do PVA, pois aumenta a dureza do ácido.

#### *V.2- Influência do processamento sobre a porosidade.*

Os processamentos envolvidos na preparação de quaisquer materiais é determinante na qualidade final. Neste trabalho, foram feitas diversas tentativas até obtenção de um processamento cujos resultados fossem comparáveis com aqueles apresentados na literatura. (103-106)

Em primeiro lugar, os resultados de taxa de hidratação apresentados na figura 30, mostram que após 80 horas os corpos de prova apresentam taxa de hidratação em torno de 60%, quando curados a 60°C e umidade relativa de 100%. Assim, após este período, os materiais apresentam condições suficientes para serem submetidos aos ensaios e portanto para a avaliação do processamento. (107-111)

Inicialmente foram determinadas as absorções de líquidos (água e tetracloreto de carbono) para corpos de prova preparados de diferentes maneiras, mantendo-se a relação solução/cimento = 0,30. Os resultados são apresentados na Tabela X. Pode-se destacar que o uso de calandra durante o processamento diminui consideravelmente a absorção de líquidos, para os materiais contendo PVA em suas formulações. Provavelmente, a calandragem permite uma distribuição mais homogênea dos sólidos, no interior do material. Este fato pode resultar em vantagens como facilidade de hidratação do cimento, cura mais homogênea e rápida, etc.

Por outro lado, observa-se que para o controle, as porosidades obtidas através de absorção de água e tetracloreto de carbono são similares. Para os materiais contendo PVA, verifica-se que a porosidade medida por absorção de tetracloreto é superior àquela determinada por absorção de água. Nestes materiais a porosidade é ainda muito alta. Quando os poros são formados no interior do material, a parte polar da cadeia orienta-se junto à interface água-cimento, enquanto a cadeia apolar está orientada no sentido da interface água-ar; desta forma, durante a hidratação do cimento, ocorre uma "hidrofobização" dos

poros, responsável pela diferença de porosidade observada experimentalmente. Resultados semelhantes são descritos na literatura.

De qualquer maneira, a porosidade observada é extremamente alta, quando comparada à literatura, sendo que o processamento empregado revelou-se insatisfatório.

Em função destes resultados, optou-se pela utilização de calandragem para o preparo dos materiais a base de cimento e PVA. Além do mais, com o objetivo de reduzir a porosidade destes materiais, utilizou-se a relações solução/cimento de 0,20 e 0,15. Foi avaliada ainda a adição de microssílica e empregadas pressões de compactação para melhorar o desempenho destes materiais.

Desta forma, introduzindo estas alterações, foram realizadas medidas de densidade, através de picnometria de Hélio de materiais tendo como variáveis o teor de microssílica e a pressão de compactação. Nestes experimentos utilizou-se relação solução/cimento=0,20. Estes resultados são apresentados na figura 22. Observa-se que à medida em que a concentração de microssílica aumenta, ocorre diminuição da densidade (a densidade da microssílica é  $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ). Por outro lado, à medida que a pressão de compactação aumenta, ocorre aumento da densidade, de forma linear. A densidade do material formado por 100% de cimento e compactado utilizando-se pressão de 2 MPa é de  $3,45 \text{ g.cm}^{-3}$ . Este valor pode ser comparado ao de outros materiais como: alumina sinterizada:  $4,0 \text{ g.cm}^{-3}$ ; SiC:  $3,19 \text{ g.cm}^{-3}$ ; concreto de alta densidade  $2,8 \text{ g.cm}^{-3}$ ; caulinita sinterizada:  $2,7 \text{ g.cm}^{-3}$ ; whiskers de carbono:  $2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Pode-se considerar que os materiais preparados neste trabalho, utilizando-se apenas cimento, apresentam alta densidade. Por outro lado a adição de microssílica pode ser interessante, do ponto de vista de sua aplicação, em sistemas nos quais seja importante redução de peso; como exemplo, pode-se citar na blindagem de veículos militares. (112-113)

Foi determinada ainda a absorção de líquidos para estes materiais. Os resultados são apresentados nas figuras 23 a 25. De modo geral, pode-se afirmar que o efeito do uso de pressão de compactação é mais intenso do que a adição de microssílica, resultando em menores valores de absorção de líquidos. Os resultados de coeficiente de sortividade, apresentados na figura 36 apontam no mesmo sentido. O efeito da pressão de compactação aplicada, é muito mais importante que a adição de microssílica. Para os materiais submetidos a pressões de compactação, os coeficientes de sortividade variaram aproximadamente entre

40 e 15  $\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . O coeficiente de sortividade de um concreto é da ordem de  $750\text{g.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ . (25)

Foram estudadas 3 amostras através de porosimetria de Hg. Os resultados são apresentados na figura 29 e na tabela XIII. A amostra formada por 100% de cimento e relação solução/sólidos = 0,30, apresentou uma distribuição mais larga de diâmetro de poros, provavelmente devido ao maior teor de água presente. As duas outras amostras contendo 30% de microssilica e diferentes relações solução/sólidos, apresentam uma distribuição de tamanho de poros mais estreita, sendo em ambas muito semelhantes entre si.

A tabela XVIII compara alguns resultados de porosimetria de intrusão de Hg extraídos da literatura.

Tabela XVIII: Diâmetro máximo de poros observados para alguns materiais.

material	diâmetro máximo de poro (nm)	referência
cimento com 30% de microssilica	$\approx 10^5$	114
compósito cimento-wollastonita	$\approx 10^4$	115
pedras calcáreas (período Jurássico)	$\approx 10^5$	116
ZnO sinterizado a 500°C	150	117
MDF	100	118
CaO-SiO <sub>2</sub> -P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -H <sub>2</sub> O (compactação de 276MPa)	40	119

Neste trabalho, observou-se diâmetro máximo de poros de 70 nm, que é ligeiramente inferior ao resultado apresentado por Alford (resultado obtido por microscopia eletrônica). É muito difícil precisar se a diferença observada é significativa no que se refere à resistência mecânica. De qualquer forma, comparando-se estes resultados com outros materiais pode-se afirmar que MDF's apresentam porosidade extremamente baixa, sendo comparáveis a alguns tipos de cerâmicas sinterizadas. (120-124)

De modo geral pode-se dizer que o processamento é o fator determinante para obtenção de materiais a base de cimento, e que as características reológicas

da pasta recém-preparada que permitem aperfeiçoar seu desempenho sem grandes dificuldades. (125-128)

A literatura apresenta alguma controvérsia a este respeito. Existem duas proposições distintas. A primeira delas afirma que para MDF's, as propriedades mecânicas são decorrentes de algum tipo de mecanismo de reforço; são determinadas especialmente pela natureza da interação na interface polímero-cimento; a segunda propõe que as propriedades determinadas experimentalmente decorrem da diminuição da porosidade intrínseca do material. (129)

Os materiais a base de cimento descritos na literatura, utilizam até 15% de polímero em relação à massa de cimento; neste trabalho, para uma relação solução/sólidos de 0,20, equivale uma concentração de polímero de 1%. Estes resultados reforçam a hipótese de que o fator determinante sobre as propriedades mecânicas é a redução da porosidade. Desta forma, o polímero funcionaria como um modificador de reologia, cuja função é propiciar um processamento mais eficiente.

### *V.3- O efeito da microssilica sobre os materiais obtidos.*

A microssilica é uma adição muito utilizada na construção civil. De acordo com Mehta, a adição de microssilica, aumenta a resistência à compressão por pelo menos 2 fatores: 1-preenche os poros entre os grãos de cimento, uma vez que o diâmetro de suas partículas é muito inferior, e 2-reage com o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento. O efeito de microssilica pode ser observado, em condições normais de cura, após 48 horas. Ocorre um grande aumento da resistência à compressão, quando comparado ao concreto sem microssilica. Por estes motivos, foi realizada a adição de microssilica nos materiais desenvolvidos neste trabalho. (31-35)

Em praticamente todos os experimentos realizados, a adição de microssilica ou não altera significativamente os resultados obtidos, ou prejudica o desempenho dos materiais. Nos resultados de micro-dureza (figuras 25 a 28) ocorre redução destes valores. Os coeficientes de sortividade (figura 36), discutidos anteriormente, são muito mais influenciados pelo aumento da pressão de compactação do que pela presença de microssilica. Finalmente, nos ensaios de resistência ao ataque ácido, a adição de microssilica em todas as concentrações, conduz ao aumento da massa perdida durante o experimento.

Sabe-se que o concreto é pouco resistente à presença de soluções ácidas, como ocorre por exemplo, em resíduos industriais ou nas chuvas ácidas dos grandes centros urbanos. Este comportamento é atribuído à lixiviação do hidróxido de cálcio, que leva à formação de grande quantidade de poros no material. Uma vez que a microssilica consome o  $\text{Ca(OH)}_2$ , a resistência ao ataque ácido deveria ser superior aos materiais em que não houve a adição.

Considerando-se os resultados apresentados na figura 30, verifica-se que a taxa de hidratação não é alterada pela adição de microssilica, ou seja, o  $\text{Ca(OH)}_2$  deve ter sido consumido no processo. Com o objetivo de explicar estes dados, é apresentada a seguinte possibilidade.

De acordo com Young, <sup>(130)</sup> para concretos autoclavados, ocorre inicialmente a formação dos silicatos hidratados, como no processo normal de cura do cimento. No entanto, pode ocorrer também a transformação destes hidratos (C-S-H, vide introdução) em outros componentes, especialmente,  $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$  (silicato dicálcico hidratado). Esta transformação é acompanhada por um aumento de densidade do material presente, (diminuição do volume) o que eleva a porosidade total do material. Quando a microssilica é adicionada a estes materiais pode haver alteração do processo global, formando outros hidratados que impedem a formação de poros. No entanto, os aspectos químicos da cura de cimento a altas temperaturas e sob pressão, não são muito conhecidos. Além do mais, neste trabalho, é preciso considerar a presença do álcool polivinílico e silicato de sódio no meio que podem atuar sinergicamente. É possível que durante o processo de cura, a microssilica induza a formação de hidratos que comprometam o desempenho global do material. <sup>(31-35)</sup>

Ainda em relação aos ensaios de resistência ao ataque ácido, é preciso citar o trabalho de Gopinathan e Rao, <sup>(54)</sup> que realizaram um experimento em condições semelhantes aos aqui descritos (imersão de MDF's em solução de HCl 5%, por 10 dias). Neste caso, a variação de massa observada é de apenas 2,67%.

*V.4- Ensaio mecânico de resistência à flexão.*

Foram realizados ensaios de resistência à flexão dos materiais desenvolvidos neste trabalho. Os resultados são apresentados na tabela XV e XVI. Os melhores resultados são obtidos para o material composto apenas pelo cimento, PVA e silicato de sódio. Obteve-se resistência à flexão de  $31,6 \pm 2,2$  MPa. Em todos os casos em que foi adicionada microssilica verificou-se redução destes valores, não havendo no entanto, uma correlação direta entre a concentração adicionada e os resultados obtidos.

O ponto mais importante é que os corpos de prova saturados com água apresentaram a mesma resistência à flexão, quando comparados aos corpos secos. Desta forma, o objetivo central do trabalho foi alcançado, que é justamente a obtenção de materiais cujas propriedades mecânicas são independentes da umidade. Além do mais, quando não é feita a adição de silicato de sódio, observa-se uma drástica redução nos parâmetros estudados.

*V.4.1- Comparação dos resultados mecânicos com a literatura*

Conforme apresentado na Parte Experimental, os corpos de prova ensaiados mecanicamente apresentavam dimensões de 2,0x4,0x0,8 cm. Estas dimensões são muito pequenas, quando se compara a alguns ensaios apresentados na literatura. Por este motivo não é possível comparar os resultados diretamente.<sup>(131-132)</sup>

Existe uma dependência entre os resultados obtidos e as dimensões dos corpos de prova, para materiais cuja deformação não é linearmente elástica, como é o caso de cerâmicas. Este comportamento é assinalado, pelo menos a partir da década de 20, quando a indústria aeronáutica americana necessitava de porcelanas dentro de certas especificações. De acordo com as dimensões do material ensaiado obtém-se determinados resultados. (a necessidade de especificações exatas para estas porcelanas, deu início ao processo de qualidade, hoje denominado ISO 9000).<sup>(133-134)</sup>

A princípio, para uma cerâmica, quanto maiores as dimensões, melhores serão os resultados obtidos. Na verdade, à medida em que as dimensões são aumentadas, os valores de resistência à flexão e módulo de Young, tendem a um

valor determinado. Bailey e Eden<sup>(135)</sup> realizaram um estudo em que foi variada a relação comprimento/altura de corpos de prova de argamassas. À medida que esta relação aumenta, o módulo de Young, é elevado também. por exemplo, para uma relação comprimento/altura igual a 10, foi obtido módulo de Young de 17 GPa, enquanto que para uma relação de 40, obteve-se valor de aproximadamente 66 GPa. Devido às limitações experimentais, a relação comprimento/altura utilizada neste trabalho foi de 5.

É importante notar que nem sempre ocorre esta relação direta entre dimensões dos corpos de prova e melhoria das propriedades mecânicas de uma cerâmica. As excessões estão quase sempre ligadas às cerâmicas sinterizadas. Isto ocorre porque quanto maior o corpo cerâmico a ser sinterizado, mais difícil torna-se a obtenção de um compacto homogêneo e o resultado é a diminuição da qualidade mecânica do material. <sup>(136)</sup>

Além do mais, embora não seja possível comparar diretamente os resultados devido à utilização de corpos de prova de dimensões reduzidas, pode-se prever, devido à distribuição de poros determinada por porosimetria de intrusão de Hg, que os resultados são pelo menos semelhantes aos apresentados na literatura.



## VI - CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho podem ser resumidas nos seguintes pontos:

A adição de silicato de sódio pode insolubilizar filmes de álcool polivinílico, de acordo com as concentrações relativas de cada componente. Filmes preparados a partir de PVA, silicato de sódio e cimento apresentam menor solubilidade e diminuição da absorção de água.

Os filmes de PVA e PVA/silicato de sódio preparados neste trabalho são homogêneos no que se refere às absorções na região do infravermelho.

A análise por espectroscopia no infravermelho mostram que filmes preparados por PVA/silicato de sódio e PVA/NaOH apresentam comportamento similares, ou seja, aumento da intensidade do pico a  $1580\text{ cm}^{-1}$  e diminuição na intensidade de absorção do pico a  $1720\text{ cm}^{-1}$ . A análise quantitativa dos espectros no infravermelho mostrou que para pequenas concentrações, o comportamento dos filmes é idêntico; já para concentrações maiores ambas as bases comportam-se distintamente.

A resistência à flexão de concretos não é alterada pela adição de silicato de sódio. Da mesma forma, o silicato de sódio não altera a taxa de hidratação do cimento quando a cura é realizada à temperatura ambiente (aproximadamente  $25^{\circ}\text{C}$ ).

As medidas de micro-dureza, realizadas em corpos de prova preparados da mesma forma como descrita na literatura, são sensíveis para avaliar a degradação das propriedades mecânicas destes materiais quando expostos a altas umidades relativas.

A micro-dureza de materiais a base de cimento isentos de macro-defeitos, como preparados neste trabalho, aumenta com o aumento da concentração de silicato de sódio adicionado durante seu preparo.

A densidade dos materiais preparados neste trabalho diminui com o aumento da concentração de microssilica; por outro lado, a densidade aumenta com o aumento da pressão de compactação.

A absorção de líquidos dos materiais preparados neste trabalho diminui consideravelmente com o aumento da pressão de compactação. A diminuição da relação solução/sólidos não altera significativamente a absorção de líquidos.

A micro-dureza para os materiais desenvolvidos neste trabalho é independente das condições em que o ensaio é realizado, ou seja, os resultados são idênticos para os corpos de prova secos ou saturados com água.

Os resultados obtidos por porosimetria de intrusão de Mercúrio mostram que o diâmetro máximo de poros é de 70 nm.

A taxa de hidratação do cimento está em torno de 60%, após 80 horas de cura a 60°C e umidade relativa de 100%; após este período estes materiais estão aptos para sua utilização.

A resistência ao ataque ácido destes materiais é menor para os materiais que contém microssilica em sua composição.

Os coeficientes de sortividade diminuem à medida que a pressão de compactação utilizada durante o processamento aumenta.

Os resultados de resistência à flexão mostraram que as propriedades mecânicas dos materiais desenvolvidos neste trabalho não são afetadas pelas condições do ensaio (corpos de prova secos ou úmidos). Além do mais, a adição de silicato de sódio é fundamental para manter esta independência.

**VI - Bibliografia**

1. Frohnsdorff, G. and Skalny, J. "Cement in the 1990's: Challenges and Opportunities" *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 310**, 2, pp.17-30 (1983).
2. Metha, K. M. "Concrete: Structure, Properties and Materials" Prentice-Hall Inc., New Jersey (1986).
3. Taylor, H. F. W., "Cement Chemistry", Academic Press, London (1990)
4. Lea, F. M. "The Chemistry of Cement and Concrete", Chemical Publishing Company, New York, (1971).
5. Beadouni, J.J. and Brown, P. W. "The Structure of Hardened Cement Paste" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, pp. 485-525 (1992).
6. Diamond, S. and Bonen, D. "Microstructure of Hardened Cement Paste-A New Interpretation" *J. Am. Cer. Soc.*, **76**, 12, pp. 2993-2999 (1993)
7. Young, J. F. "Physical Mechanisms and Their Mathematical Descriptions" in "Mathematical Modeling of Creep and Shrinkage of Concrete" (Bazant, Z. - editor), pp. 63-98, John Wiley & Sons, New York (1988).
8. Dalgleish, P. L., Pratt, P. L. and Dolch, W. L. "Fractographic Studies of Microstructural Development in Hydrated Portland Cement" *J. Mat. Sci.*, **17**, 4, pp. 2199-2207 (1982)
9. Rodrigues, F. A. "Influência de Superplastificantes, Ultra-Som e Revestimentos a Base de Silicato de Sódio Sobre Propriedades de Concreto" - Dissertação de Mestrado - Instituto de Química - UNICAMP (1991).
10. Kendall, K., Howard, A. J. and Birchall, J. D. "The Relation Between Porosity, Microstructure and Strength and the Approach to Advanced Cement Materials" *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **A 310**, 1, pp.31-37 (1983).
11. Hirljac, J., Wu, Z. Q. and Young, J. F. "Silicate Polymerization During Hydration of Alite" *Cem. Concr. Res.*, **13**, 6, pp.877-886 (1983)
12. Ansari, F. "Mechanism of Microcrack Formation in Concrete" *ACI Mat. J.*, **86**, 4, pp. 459-464 (1989).
13. Young, J. F. "Electrical Properties of Chemically Bonded Ceramic Insulators" *J. Am. Cer. Soc.*, **73**, 9, pp.2775-2778 (1990).
14. Hajjouji, A. E. and Mutar, M. "Strength Development and Hydrate Formation Rate. Investigation on Anhydrite Binders" *Cem. Concr. Res.*, **17**, 5, pp. 814-822 (1987).

15. Papo, A. and Caufin, B. "A Study of the Hydration Process of Cement Pastes by Means of Oscillatory Rheological Techniques" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 6, pp.1111-1117 (1991).
16. Prokopski, G. "Influence of Water-Cement Ratio on Micro-Cracking of Ordinary Concrete" *J. Mat. Sci.*, **26**, pp. 6352-6356 (1991).
17. Powers, T. C. "Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste" *J. Am. Cer. Soc.*, **41**, 1, pp.1-6 (1958).
18. Shakra, Z. M. E. and Gopalaratnam, V. S. "Deflection Measurements and Toughness Evaluation for FRC" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 6, pp. 1455-1466 (1993).
19. Low, N. M. P. and Beadouin, J. J. "Flexural Strength and Microstructure of Cement Binders Reinforced With Wollatonite Micro-fibers" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 4, pp. 905-916 (1993).
20. Low, N. M. P. and Beadouin, J. J. "Mechanical Properties and Microstructure of Cement Binders Reinforced With Synthesized Xonotlite Micro-Fibers" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 5, pp. 1016-1028 (1993).
21. Segre, N. "Degradação de Fibras de Polipropileno em Materiais a Base de Cimento" - Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP -(1995).
22. Peled, A., Guttman, H. and Bentur, A. "Treatments of Polypropylene Fibers to Optimize Their Reinforcing Efficiency in Cement Composites" , *Cem. Concr. Composites*, **14**, 8, pp. 277-285 (1992).
23. Prakash, D. and Kholly, S. A. "Lightweigth Fiber-Reinforced Ferrocement in Tension" *Cem. Concr. Composites*, **13**, 6, pp. 37-48 (1991).
24. Said, S. and Mandel, J. A. "Micromechanical Studies of Crack Growth in Steel Fiber Reinforced Mortar" *ACI Mat. J.*, **86**, 3, pp.225-235 (1989).
- 25- Rodrigues, F. A. and Joekes, I. "Water Reducing Agents of Low Molecular Weight: Supression of Air Entrapment and Slump Loss By Addition of An Organic Solvent" *Cem. Concr. Res.*, **24**, 5, pp.987-992 (1994).
- 26- Atzeni, C., Massadda, L. and Sanna, U. "Dimensional Variations, Cappillary Absorption and Freeze-Thaw Resistance of Repair Mortars Admixed With Polymers" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 2, pp.301-308 (1993).
27. Plante, P., Pigeon, M. and Foy, C. "The Influence of Water-Reducers on the Production and Stability of the Air Void System in Concrete" *Cem. Concr. Res.*, **19**, 4, pp.621-633 (1989).
28. Singh, N. B., Sarvahi, R. and Singh, N. P. "Effect of Superplasticizers on the Hydration of Cement" *Cem. Concr. Res.*, **22**, 5, pp.725-735 (1992).

29. Chemical Admixtures for Concrete - ACI Committee 212, *ACI Mat. J.*, **2**, pp. 297-327 (1989).

30. Aignesberger, A. and Kern, A. "Use of Melamine-Based Superplasticizer as a Water Reducer" in "Developments in the Use of Superplasticizers", V. M. Malhotra-editor, ACI Publication SP-68, American Concrete Institute, Detroit (1981).

31. Detwiler, R. J. and Mehta, P. K. "Chemical and Physical Effects of Silica Fume on the Mechanical Behavior of Concrete" *ACI Mat. J.*, **86**, 6, pp.609-614 (1989)

32. Khan, M. S. and Ayers, M. E. "Curing Requirements of Silica Fume and Fly Ash Mortars" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 6, pp.1480-1490 (1993).

33. Horiguchi, T., saeki, N. and Fujita, Y. "Evaluation of Pullout Test for Estimating Shear, Flexural, and Compressive Strength of Fiber Reinforced Silica Fume Concrete" *ACI Mat. J.*, **89**, 2, pp. 126-132 (1988).

34. Kong, Y. and Sethi, M. "Shear Strength of Plain High-Strength Concrete Beams With Silica Fume Under Uniaxial Compression" *ACI Mat. J.*, **89**, 2, pp. 75-81 (1988)

35. Maage, M. and Sellevold, E. J. "Effect of Microsilica On the Durability of Concrete Structures" *Concr. Int.*, **2**, pp.39-43 (1987).

36. Hutchison, R. G., Chang, J. T., Jennings, H. M. and Brodwin, M. E. "Thermal Acceleration of Portland Cement With Microwaves Energy" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 5, pp.795-799 (1991).

37. Attiogbe, E. and Darwin, D. "Strain Due to Submicrocracking in Cement Paste and Mortar" *ACI Mat. J.*, **1**, pp. 3-11 (1987).

38. Sarkar, S. L. and Aitcin, P. C. "Dissolution Rate of Silica Fume in Very High Strenfth Concrete" *Cem. Concr. Res.*, **17**, 4, pp.591-601 (1987).

39. Yong, Y. K. and Sethi, M. "Shear Strength of Plain High-Strength Concrete Beams With Silica Fume Under Axial Compression" *ACI Mat. J.*, **2**, pp.75-81 (1988).

40. Prokopski, G. "Influence of Water-Cement Ratio on Micro-Cracking of Ordinary Concrete" *J. Mat. Sci.*, **26**,pp.6352-6356 (1991).

41.Najjar, W. S. and Hover, K. C. "Neutron Radiografy for Microcrack Studies of Concrete Cylinders Subjected to Concentric and Eccentric Compressive Loads" *ACI Mat. J.*, **86**, 4, pp.354-359 (1989).

42.Viney, C. "Processing and Microstructural Control: Lessons From Natural Materials" *Mat. Sci.Engineering*, **10**, 2, pp.187-236 (1993).

43. Birchall, J. D., Howard, A. J. and Kendall, K. "Flexural Strength and Porosity of Cements" *Nature*, **289**, 29, pp. 388-390 (1981).
44. Sinclair, W. and Groves, G. W. "High Strength Cement Pastes. Part 1: Microstructure" *J. Mat. Sci*, **20**, 12, pp.2846-2852 (1985)
45. Sinclair, W. and Groves, G. W. "High Strength Cement Pastes. Part 2: Reactions During Setting" *J. Mat. Sci*, **20**, 12, pp. 2853-2857 (1985)
46. Birchall, J. D.. "Cements in the Context of New Materials for an Energy-Expansive Future" *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A 310**, 1, pp.139-145 (1983).
47. Young, J. F. and Shah, S. "Current Research at the NSF Science and Technology Center for Advanced Cement Based Materials" *Cer. Bull.*, **69**, 8, pp.1319-1331 (1990).
48. Chatterjee, A. K. "Special and New Cements" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, pp. 177-212 (1992).
49. Shuguang, H. "The Increasing Strength Mechanism of the Role of Interfacial Bond in MDF Cement" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, pp. 393-399 (1992).
50. Drábik, M., Kristofik, M., Gálíková, L. and Sahu, S. "Chemistry and Porosity in Modelled MDF Cement Minerals" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp. 386-392 (1992)
51. Malek, R. I. and Uchiyama, M. "Numerical Simulation of MDF Composite Materials" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp. 400-405 (1992).
52. Koblischek, P. "The Applications of Polymer Concrete Based on Methylmethacrylate for the Machine Tool Industry" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp. 531-537 (1992).
53. Popoola, O. O., Kriven, W. M. and Young, J. F. "Microstructural and Microchemical Characterization of a Calcium Aluminate-Polymer Composite" *J. Am. Cer. Soc.*, **74**, 8, pp. 1928-1933 (1991).
54. Gopinatahn, K. and Rao, R. "Influence of Some Water Soluble Polymers on the Mechanical properties of Cement Polymer Composites" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, pp. 538-543 (1992).
55. Briggs, G. A. "Elastic and Viscoelastic Adhesion" in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, vol. II (K. L. Mittal-editor) - Plenum Press, New York, pp. 637-657 (1983).

56. Adamson, W. and Nayar, B. C. "Adsorption and Contact Angle II - Water and Organic Substances on Polished Polytetrafluorethylene", *J. Colloid Interface Sci.*, **59**, 3, pp.605-614 (1976).

57. Adamson, W. and Nayar, B. C. "Adsorption and Contact Angle IV - Alcohols and Water on Polypropylene and Polycarbonate" in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, vol. II (K. L. Mittal-editor) - Plenum Press, New York, pp. 613-623 (1983).

58. Fowkes, F. M., Dwight, W., Cole, D. A. and Huang, T. C. "Acid-Base Properties of Glass Surfaces" *J. Non-Cryst. Sol.*, **120**, 9, pp.47-60 (1990).

59. Carre, A., Roger, F. and Varinot, C. "Study of Acid/Base of Oxide, Oxide Glass and Glass-Ceramic Surfaces", *J. Colloid. Interface Sci.*, **154**, 1, pp.174-183 (1982).

60. Mouritz, A. P. and John, D. "The Wear of Some Commercial Epoxy Resin/Ceramic Particle Composites by Sliding and Impact Abrasion" *Mat. Forum*, **16**, 9, pp. 9-18 (1992).

61. Mallick, P. K. "Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing and Design", Marcel Dekker Inc., New York (1988).

62. Fowkes, F. M. "Acid-Base Interactions in Polymer Adhesion" in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, vol. II (K. L. Mittal-editor) - Plenum Press, New York, pp. 583-603 (1983).

63. Derjaguin, B. V. and Toporov, P. "Role of the Molecular and Electrostatic Forces in the Adhesion of Polymers" in Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces, vol. II (K. L. Mittal-editor) - Plenum Press, New York, pp. 605-612 (1983).

64. Derjaguin, B. V. and Smilga, V. P. "Electronic Theory of Adhesion" *J. Appl. Phys.*, **38**, 12, pp.4609-4616 (1967).

65. Shibayama, M., Moriwaki, R. and Ikkai, F. "Viscosity Behavior of Weakly Charged Polymer-Ion Complexes Comprising Poly(Vinyl Alcohol) and Congo Red" *Polymer*, **35**, 26, pp. 5716-5721 (1994)

66. Shibayama, M., Adachi, M., Ikkai, F., Kurokawa, M., Sakurai, S. and Nomura, S. "Gelation of Poly(Vinyl Alcohol)-Vanadate Aqueous Solution" *Macromolecules*, **26**, 4, pp. 623-627 (1993).

67. Benmouna, M. and Bouyed, Y. "Microphase Separation Transition of Weakly Charged Copolymers in Solution" *Macromolecules*, **25**, 20, pp. 5318-5325 (1992).

68. Iler, R. K. "The Chemistry of Silica - Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry" John Wiley & Sons, New York (1979).

69. Tandon, R. and Cook, R. E. "Indentation Crack Initiation and Propagation in Tempered Glass" *J. Am. Cer. Soc.*, **76**, 4, pp. 885-889 (1993).

70. Srinivasan, S. R. and Blau, P. J. "Effect of Relative Humidity on Repetitive Impact Behavior of machined Silicon Nitride" *J. Am. Cer. Soc.*, **77**, 3, pp. 683-688 (1994).

71. Buija, M. "Erosion of Glass Modeled by Indentation Theory" *J. Am. Cer. Soc.*, **77**, 6, pp. 1676-1678 (1994).

72. Mumm, D. R. and Faber, K. T. "High-Temperature Hardness of Chemically Vapor-Deposited Diamond" *J. Am. Cer. Soc.*, **76**, 1, pp. 238-240 (1993).

73. Baskaran, S., Numm, S. D. Popovic, D. and Halloran, J. W. "Fibrous Monolithic Ceramics: I, Fabrication, Microstructure and Indentation Behavior" *J. Am. Cer. Soc.*, **76**, 9, pp. 2209-2216 (1993).

74. Keulen, N. M. "Indentation Creep of hydrated-Lime Silicate Glass Determined by Nanoindentation" *J. Am. Cer. Soc.*, **76**, 4, pp. 904-912 (1993).

75. Ash, J. E., Hall, M. G. Langdorf, J. I. and Mellas, M. "Estimations of Degree of Hydration of Portland Cement Pastes" , *Cem. Concr. Res.*, **23**, 2, pp. 399-407 (1993).

76. Parrot, L. J., Geiker, M., Gutteridge, W. A. and Killoh, D. "Monitoring portland Cement Hydration: Comparison of Methods" , *Cem. Concr. Res.*, **20**, 6, pp. 919-926 (1990). *Cem. Concr. Res.*, **23**, 2, pp. 399-407 (1993).

77. Hall., C. "Water Sorptivity of Mortars and Concrete" *Mag. Concr. Res.*, **41**, 147, pp.51-61 (1989).

78. Chandra, S. and Flodin, P. "Interactions of Polymers and Organic Admixtures On Portland Cement Hydration" *Cem. Concr. Res.*, **17**, 6, pp. 875-890 (1987).

79. Su, Z., Bijen, J. M. J. M. and Larbi, J. A. "The Influence of Polymer Modification On the Adhesion of Cement Pastes to Aggregates" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 1, pp. 169-178 (1991).

80. Balewski, L., Judek, M. W. and Zuk, A. "Increasing of Adhesion of Aggregate To Matrix In PIC" *Cem. Concr. Res.*, **17**, 4, pp. 539-543 (1987).

81. Chandra, S., Berntsson, L. and Flodin, P. "Behavior of Calcium Hydroxide With Styrene-Methacrylate Polymer Dispersion" *Cem. Concr. Res.*, **11**, 1, pp. 125-129 (1987).



82. Nakayama, M. and Beaudoin, J. J. "Bond Strength Development Between Latex-Modified Cement Paste and Steel" *Cem. Concr. Res.*, **17**, 4, pp. 562-572 (1987).

83. Bursill, L. A. and Thomas, J. M. "High-Resolution Electron Microscopy of Microcrystalline, Partially Crystalline and Amorphous Silicates" *J. Phys. Chem.*, **85**, 20, pp. 3007-3010 (1981).

84. Diamond, S., Mindess, S. and Lovell, J. "Use of a Robinson Backscatter Detector and "Wet Cell" for Examination of Wet Cement Paste and Mortar Specimens Under Load" *Cem. Concr. Res.*, **13**, 1, pp. 107-113 (1983).

85. Mindess, S. and Diamond, S. "A Device for Direct Observation of Cracking of Cement Paste or Mortars Under Compressive Loading Within a Scanning Electron Microscope" *Cem. Concr. Res.*, **12**, 5, pp. 569-576 (1982)

86. Mindess, S. and Diamond, S. "A Preliminary SEM Study of Crack Propagation in Mortar" *Cem. Concr. Res.*, **10**, 4, pp. 509-519 (1980).

87. Hsu, T. T. C., Slate, F. O., Sturman, G. M. and Winter, G. "Microcracking of Plain Concrete and the Shape of the Stress-Strain Curve" *ACI Mat. J.*, **60**, 2, pp. 209-224 (1963).

88. Kurokawa, H., Shibayama, M., Isimaru, T., Nomura, S. and Wu, W. "Phase Behavior and Sol-Gel Transition of Poly (Vinyl Alcohol)-Borate Complex in Aqueous Solution" *Polymer*, **33**, 10, pp. 2182-2188 (1992).

89. Borsali, R., Vilgis, T. A. and Benmouna, M. "Viscosity of Weakly Charged Polyelectrolyte Solutions: The Mode-Mode Coupling Approach" *Macromolecules*, **25**, 20, pp.5313-5317 (1992).

90. Shibayama, M., Kurokawa, H., Nomura, S., Roy, S., Stein, S. and Wu, W. "Small-Angle neutron Scattering Studies On Chain Asymetry of Coextruded Poly(Vinyl Alcohol) Film" *Macromolecules*, **23**, 5, pp. 1438-1443 (1990).

91. Sinton, S. W. "Complexation Chemistry of Sodium Borate With Poly(vinyl alcohol) and Small Dioxis. A  $^{11}\text{B}$  NMR Study" *Macromolecules*, **20**, 10, pp. 2430-2441 (1987).

92. Shibayama, M., Kurokawa, H., Nomura, S., Muthukumar, M., Stein, S. and Roy, S. "Small-Angle Neutron Scattering From Poly(Vinyl Alcohol)-Borate Gels" *Polymer*, **33**, 14, pp.2883-2890 (1992).

93. Modi, T. W. in "Handbook of Water Soluble Gums and Resin"-chapter 20 (Robert L. Davidson-editor), Mc Graw Hill, New York (1980).

94. Mark, Bikales, Overberger and Megues, J. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering" 2<sup>nd</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons, 17, pp 167-201 (1988).
95. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> Edition, New York, John Wiley & Sons, 23, pp. 848-891 (1981).
96. Danno, A. "Effects of Ionizing Radiation on Polyvinyl Alcohol II. Changes of Physical Properties of the Irradiated Specimen Caused by Heat Treatment" *J. Phys. Soc. Japan*, 13, 6, pp. 614-617 (1958)
97. Muetterties, E. L., 'The Chemistry of Boron and its Compounds', John Wiley and Sons, Inc., New York (1984)
98. Iler, R. K. "Coarcesates of Polyvinyl Alcohol and Colloidal Silica" *J. Colloid Interface Sci.*, 51, 3, pp.388-393 (1975).
99. Iler, R. K. "Association Between Polysilicic Acid and Polar Organic Compounds" *J. Phys. Chem.*, 56, 6, pp. 673-677 (1952).
100. Tanabe, K., Misono, M. and Hattori, H. "New Acids and Bases Solids: Their Catalytic Properties" in Studies in Surface science and Catalyses (Delmon, B. and Yates, J. T. - editores) - Elsevier, Amsterdam (1989).
- 101- Jensen, W. B. "The Lewis Acid-Base Concepts: An Overview" John Wiley & Sons, New York (1985).
- 102- Teppen, B. J., Miller, D. M., Newton, S. Q. and Schafer, L. "Choice of Computational Techniques and Molecular Models for ab Initio Calculations Pertaining to Solid Silicates" *J. Phys. Chem.*, 98, 48, pp. 12545-12557 (1994).
103. Yamabe, S., Hirao, K. and Wasada, H. "A Correlation Between Proton Affinities and Intramolecular Hydrogen Bonds In Bifunctional Organic Compounds" *J. Phys. Chem.*, 96, 25, pp. 10261-10264 (1992).
104. Ranogajec, J., Neducin, R. M., Kasas, K. and Zivanovic, B. "Correlation Between Atomized Powder Composition and Final Floor Tile Texture" *Cer. Bull.*, 71, 2, pp. 208-212 (1992).
105. Omatete, O. O., Janney, M. A. and Strehlow, R. A. "Gelcasting-A New Ceramic Forming Process" *Cer. Bull.*, 70, 10, pp. 1641-1649 (1991).
106. Crisp, S., Merson, S., Wilson, A. D., Elliott, J. H. and Hornsby, P. R. "The Formations and Properties of Mineral-Polyacid Cements. Part 1: Ortho- and Pyro-Silicates" *J. Mat. Sci.*, 14, pp. 2941-2958 (1979).
107. Lipowitz, J. "Polymer-Derived Ceramic Fibers" *Cer. Bull.*, 70, 12, pp. 1888-1894 (1991).

108. Tong, Y., Du, H. and Fei, L. "Comparison Between the Hydration Process of Tricalcium Silicate and Beta-Dicalcium Silicate" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 4, pp. 509-514 (1991).

109. Cong, X. and Kirkpatrick, J. "<sup>17</sup>O and <sup>29</sup>Si MAS NMR Study of  $\beta$ -C<sub>2</sub>S Hydration and the Structure of Calcium-Silicate Hydrates" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 54, pp. 1065-1077 (1993).

110. Hirljac, J., Wu, Z. Q. and Young, J. F. "Silicate Polymerization During the Hydration of Alite" *Cem. Concr. Res.*, **13**, 6, pp. 877-886 (1983).

111. Yilmaz, V. T. and Glasser, F. P. "Early Hydration of Tricalcium Aluminate-Gypsum Mixtures in the Presence of Sulphonated Melamine Formaldehyde Superplasticizer" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 5, pp. 765-776 (1991).

114. Beaudoin, J. J. and Brown, P. W. "The Structure of Hardened Cement Paste" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp. 485-525 (1992).

115. Beaudoin, J. J. and Low, N. M. "Flexural Strength and Microstructure of Cement Binders Reinforced With Wollastonite Micro-Fibres" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 4, pp. 905-916 (1993).

116. Collins, R. J. "Microstructural Studies of Jurassic Limestone Aggregates With Reference to Durability in Concrete" *Mag. Concr. Res.*, **40**, 142, pp. 35-42 (1988).

117. Varela, J. A. and Whittemore, O. J. "Uso de Porosimetria de Mercúrio Para Caracterização Física Durante A Sinterização de Compactos Cerâmicos" *Cerâmica*, **28**, 152, pp.337-342 (1982).

118. Steinke, R. A., Silsbee, M. R., Agrawal, D. K., Roy, R. and Roy, D. M. "Development of Chemically Bonded Ceramics In the CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-H<sub>2</sub>O System" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 1, pp.66-72 (1991).

119. Alford, N. M., Groves, G. W. and Double, D. D. "Physical Properties of High Strength Cement Pastes" *Cem. Concr. Res.*, **12**, 3, pp. 349-358 (1982).

120. Feldman, R. F. and Beaudoin, J. J. "Pretreatment of Hardened Hydrated Cement Pastes for Mercury Intrusion Measurements" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 2/3, pp. 297-308 (1991).

121. Palmer, G. B. and Baker, G. "Analysis of Thermally Induced Fracture of Low-Cement Refractory Rings" *Cer. Bull.*, **69**, 6, pp. 1035-1038 (1990).

122. Hampton, J. H. and Thomas, D. A. "Modelling Relationships Between Permeability and Cement Paste Pore Microstructures" *Cem. Concr. Res.*, **23**, 6, pp. 1317-1330 (1993).

123. Geiger, G. "Advancements in Mechanical Testing of Advanced Ceramics" *Cer. Bull.*, **69**, 11, pp. 1794-1800 (1990).

124. Baalbaki, W., Aitcin, P. C. and Ballivy, G. "On Predicting Modulus of Elasticity in High-Strength Concrete" *ACI Mat. J.*, **89**, 5, pp. 517-520 (1992).

125. Ferraris, C. F. and Gaidis, J. M. "Connection Between the Rheology of Concrete and Rheology of Cement Paste" *ACI Mat. J.*, **89**, 4, pp.388-393 (1992).

126. Murata, J. and Kikukawa, H. "Viscosity Equation for Fresh Concrete" *ACI Mat. J.*, **89**, 2, pp. 230-237 (1992).

127. Sawaide, M. and Iketani, J. "Rheological Analyses of the Behavior of Bleed Water From Freshly Cast Mortar and Concrete" *ACI Mat. J.*, **89**, 4, pp. 323-327 (1992).

128. Saasen, A., Marken, C., Dawson, J. and Rogera, M. "Oscilating Rheometer Measurements On Oilfield Cement Slurries" *Cem. Concr. Res.*, **21**, 1, pp. 109-119 (1991).

129. Efen, N. B. and Bailey, J. E. "The Mechanical Properties and Tensile Failure Mechanism of A High Strength Polymer Modified Portland Cement" *J. Mat. Sci.*, **6**, pp. 2677-2690 (1984).

130. Young, J. F. and Mindess, S. "Concrete", Prentice-Hall, Inc., New Jersey (1981).

131. Geiger, G. "Advancements in Mechanical Testing of Advanced Ceramics" *Cer. Bull.*, **69**, 11, pp.1794-1800 (1990).

132. Jiang, W. and Roy, D. M. "Mechanical Behavior of Advanced Cimentitious Materials" 9<sup>th</sup> International Congress on Chemistry of Cement, Nova Delhi, India, Proceedings, pp. 268-274 (1992).

133. Palmer, G. B. and Baker, G. "Analyses of Thermally Induced Fracture of Low-Cement refractory Rings" *Cer. Bull.*, **69**, 6, pp.1035-1038 (1990).

134. baalbaki, W., Aitcin, P. C. and Ballivy, G. "On Predicting Modulus of Elasticity in High-Strength Concrete" *ACI Mat. J.*, **89**, 5, pp. 517-520 (1992).

135. Eden, N. B. and Bailey, J. E. "On the Factors Affecting Strength of Portland Cement" *J. Mat. Sci.*, **19**, pp. 150-158 (1984).

136. Tatsa, E. Z. "Limit States Design of Ferrocement Components in Bending" *Cem. Concr. Composites*, **13**, pp. 49-59 (1991).