



MODIFICAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE C-S-H SOB DIFERENTES TEMPERATURAS

Herman Camilo Pedrosa Consición

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia da Nanotecnologia, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia da Nanotecnologia.

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales

Rio de Janeiro
Maio de 2019

MODIFICAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE
C-S-H SOB DIFERENTES TEMPERATURAS

Herman Camilo Pedrosa Consición

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA DA NANOTECNOLOGIA.

Examinada por:

Prof. Eduardo de Moraes Rego Fairbairn, Dr..Ing.

Prof. Oscar Aurelio Mendoza Reales, D.Sc.

Prof. Vera Maria Martins Salim, Ph.D.

Prof. Emanuel Santos Junior. D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2019

Pedrosa Consición, Herman Camilo

Modificação de pastas de cimentação com nanopartículas de C-S-H sob diferentes temperaturas/
Herman Camilo Pedrosa Consición. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

X, 68 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador (es): Eduardo de Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia da Nanotecnologia, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 63-68.

1. Nanopartículas de C-S-H. 2. Cimento Portland tipo G. 3. Hidratação do cimento. I. Fairbairn, Eduardo Moraes Rego *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa da Engenharia da Nanotecnologia. III. Título.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

MODIFICAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTAÇÃO COM NANOPARTÍCULAS DE C-S-H SOB DIFERENTES TEMPERATURAS

Herman Camilo Pedrosa Consición

Maio/2019

Orientadores: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn

Oscar Aurelio Mendoza Reales

Programa: Engenharia da Nanotecnologia

Este trabalho analisa a viabilidade de adicionar um produto comercial baseado em nanopartículas de C-S-H utilizado na indústria da construção civil, como fonte de pontos de nucleação nas pastas de cimento utilizadas nos poços de petróleo e gás, com o objetivo de acelerar e melhorar o desempenho mecânico das mesmas. O efeito das nanopartículas na cinética da reação de hidratação e nas propriedades mecânicas das pastas foi estudado em matrizes de cimento Portland tipo G, sob as condições de temperatura que podem se encontrar nos reservatórios de petróleo e gás. Foram identificadas a aceleração da reação de hidratação do cimento e a modificação das propriedades mecânicas das pastas. Resultados de caracterização nanomecânica permitiram concluir que as nanopartículas de C-S-H adicionadas na matriz de cimento atuam como precursoras na geração do C-S-H de baixa densidade e diminuem a produção do C-S-H de alta densidade.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MODIFICATION OF OIL-WELL CEMENT PASTES WITH C-S-H NANO PARTICLES
UNDER DIFFERENT TEMPERATURES

Herman Camilo Pedrosa Consición

May/2019

Advisors: Eduardo de Moraes Rego Fairbairn
Oscar Aurelio Mendoza Reales

Department: Nanotechnology Engineering

This work analyzes the feasibility of adding a commercial product based on C-S-H nanoparticles used in the construction industry, as nucleation points source, in cement pastes used in oil and gas wells, with the objective of improving their mechanical performance. The effects of the nanoparticles on the hydration reaction kinetics and the mechanical properties of the pastes were studied in Portland cement Class G matrices under temperature conditions that can be found in oil and gas reservoirs. Acceleration of the cement hydration reaction and modification of the mechanical properties of the pastes were identified. Nanomechanical characterization results allowed concluding that the addition of C-S-H nanoparticles promotes the generation of low-density C-S-H and decreases the production of high-density C-S-H.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS	X
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 MOTIVAÇÃO	3
1.2 OBJETIVO GERAL.....	4
1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. NANOTECNOLOGIA.....	5
2.2. SILICATO DE CÁLCICO HIDRATADO (C-S-H).....	7
2.2.1 Estrutura cristalina do C-S-H	9
2.2.2 Relação molar Ca/Si no C-S-H	11
2.2.3 Classificação do C-S-H por morfologia	11
2.2.4 Classificação do C-S-H por comportamento mecânico.	12
2.2.5 Influência da temperatura na estrutura do C-S-H.....	14
2.3 FORMAÇÃO DO C-S-H NO CIMENTO	15
2.4 ACELERADORES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO.....	18
2.4.1 Aceleração da hidratação por efeito de nucleação	19
2.4.2 Dispersão de nanopartículas na matriz de cimento	20
2.4.3 Aceleração da hidratação devido a ambientes alcalinos	20
2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.5.1 Hipótese	22
2.6 ALCANCE	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
3.1 MATERIAIS	24
3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	24
3.2.1 Caracterização textural.....	25
3.2.2 Caracterização de composição química e mineralógica	26
3.3 AVALIAÇÃO EM PASTA DE CIMENTO	29
3.3.1 Cinética de reação.....	30
3.3.2 Propriedades mecânicas	31
4 RESULTADOS.....	36
4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO COM NANOC-S-H	36
4.1.1 Caracterização textural.....	36
4.1.2 Caracterização de composição química e mineralógica	37
4.2 AVALIAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO	44
4.2.1 Cinética da reação de hidratação	44
4.2.2 Propriedades mecânicas	50
5 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES	61
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Quantidades de publicações com os termos “Nanotechnology” e “cement” nos últimos 15 anos (levantamento feito em dezembro de 2018).	6
Figura 2.2 – Diagrama de nanopartículas de C-S-H (modificado de ALLEN et al, 2007)	9
Figura 2.3 – a) Diagrama de uma cadeia de Dreiekette da 1.4 tobermorita. B) Estrutura do C-S-H formado por várias cadeias de Dreiekette (adaptado de RICHARDSON, 2004)	10
Figura 2.4 – a) Diagrama esquemático mostrando duas cadeias de dreierkette presentes na tobermorita de 1,4nm. Note que os dois conjuntos de cadeias na parte central da figura estão ligados por moléculas de água (RICHARDSON, 2008).....	10
Figura 2.5 – Histograma da frequência da relação Ca/Si do C-S-H no cimento Portland (RICHARDSON, 1999)	11
Figura 2.6 - (a) Micrografia de TEM mostrando os tipos de C-S-H IP e OP presentes em uma pasta hidratada. Setas brancas indicam o limite IP – OP. (b) Detalhe de uma região de C-S-H IP. (c) Alargamento de uma fibrila de C-S-H OP (RICHARDSON, 2004).	12
Figura 2.7 – Relação volumétrica das fases de C-S-H para diferentes relações água/cimento (Adaptado de VANDAMME et al., 2010).....	14
Figura 2.8 - Diagrama de fase do C-S-H (HONG e GLASSER, 2004)	15
Figura 2.9 - Esquema do processo de hidratação. (a) Pasta normal alguns minutos após a mistura. O produto de hidratação nucleia na superfície das partículas. (b) crescimento dos núcleos após várias horas de reação (Adaptado de THOMAS et al., 2009).	15
Figura 2.10 - Curva típica da evolução do fluxo de calor do cimento (ZHANG et al. 2014)	16
Figura 2.11 - Esquema da relação entre o pico principal da evolução do calor e o crescimento do C – S – H (SCRIVENER et al. 2015).....	17
Figura 2.12 - Hidratação do cimento puro (A) e com adição de nanopartículas (B) em diferentes tempos após a mistura (adaptado de LAND e STEPHAN, 2015)	19
Figura 2.13 - Redistribuição esquemática da carga balanceando o cálcio da camada intermédia para a camada principal de óxido de cálcio. Círculos escuros: cálcio; círculos claros: K ou Na; triângulos: sílica (adaptado L´HOPITAL et al., 2016)	21
Figura 3.1- Esquema de métodos de caracterização.	25
Figura 3.2 - Teste de decantação visual. a) Pasta sem adição de goma chantam.b) Pasta com adição de 0.05% goma chantam.	29
Figura 3.3 - Esquema dos métodos de avaliação das pastas de cimento.	30
Figura 3.4 - Amostras de 28 dias depois do polimento.....	33
Figura 3.5 - Esquema da carga de vs a penetração durante uma indentação nos testes.....	34
Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partícula de solução de nanopartículas de C-S-H	36

Figura 4.2 – MEV de amostra de solução com nanopartículas de C-S-H. a) aumento 7000x, 1µm. b) aumento 2700x, 10µm. c) aumento 2500x, 10µm.; d) aumento 6500x, 2µm.	37
Figura 4.3 – Pontos selecionados para análise de EDS no MEV.	38
Figura 4.4 – Espectro pontos (a) 1 e (b) 2 da figura 4.4.	38
Figura 4.5 – Mapa de elementos químicos de uma imagem do MEV.	39
Figura 4.6 – Espectro de transmitância da amostra solução com nanopartículas liofilizada.	41
Figura 4.7 – Comparativo do espectro de transmitância da amostra contra a do C-S-H da literatura (TAYLOR, 1976).	41
Figura 4.8 – Comparativo do espectro da absorbância da amostra (azul) contra a do nitrato de sódio da biblioteca do software Omnic (vermelho).	41
Figura 4.9 – Difractograma de difração por raio-X, com os picos característicos do NaNO ₃ segundo a base de dados Jade.	42
Figura 4.10 – Análise termogravimétrica da solução liofilizada.	43
Figura 4.11 - Calorimetria das diferentes formulações. (a) Fluxo de calor com base de cálculo das nanopartículas como aditivo da pasta (a/c), (b) Fluxo de calor calculo como material cimentante (a/mc), (c) Calor liberado com base de cálculo como aditivo da pasta (a/c), (d) Calor liberado com base de cálculo como material cimentante,.....	45
Figura 4.12 – Fluxo de calor das diferentes formulações e temperaturas a) 25°C b) 40°C c) 60°C.	46
Figura 4.13– Calor das diferentes formulações e temperaturas a) 25°C b) 40°C c) 60°C.	47
Figura 4.14 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 25°C. .	48
Figura 4.15 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 40°C. .	49
Figura 4.16 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 60°C. .	49
Figura 4.17 – Comparativo da resistência à compressão com as diferentes temperaturas (azul claro - 25°C; azul – 40°C; azul escuro – 60°C) aos 7 dias.	50
Figura 4.18 – Comparativo da resistência à compressão com as diferentes temperaturas (azul claro - 25°C; azul – 40°C; azul escuro – 60°C) aos 28 dias.	51
Figura 4.19 – Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 25°C.	52
Figura 4.20 – Mapa de contorno do modulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 25°C.	53
Figura 4-21 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), Ca(OH) ₂ (CH), CaCO ₃ e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 25°C.	54
Figura 4.22 – Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 40°C.	55
Figura 4.23 – Mapa de contorno do modulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 40°C.	56
Figura 4.24 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), Ca(OH) ₂ (CH), CaCO ₃ e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 40°C.	57
Figura 4.25 – Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 60°C.	58
Figura 4.26 – Mapa de contorno do modulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 60°C.	58

Figura 4.27 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH), CaCO_3 e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 60°C 59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1– Propriedades das fases do C-S-H (Adaptado de VANDAMME et al., 2010)	11
Tabela 4.1 – Área superficial C-S-H.....	37
Tabela 4.2 – Composição elementar do EDS do MEV.....	39
Tabela 4.3 – Dados de caracterização por FRX (PPC: perda por calcinação)	40
Tabela 4.4 – Picos dos espectros de transmitância do FTIR (tipos de enlaces obtidos de MILLER, 1952 e SHI et al., 2018).....	42
Tabela 4.5 – Resumo frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 25°C.....	54
Tabela 4.6 – Resumo frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 40°C.....	57
Tabela 4.7 – Resumo frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 60°C.....	57

1 INTRODUÇÃO

A nanociência na indústria cimenteira lida com a medição e caracterização da estrutura de nano e microescala de materiais cimentícios para entender melhor como essa estrutura afeta propriedades e seu desempenho na macroescala (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010).

Análises do comportamento do material mais importante no cimento, o silicato de cálcico hidratado (C-S-H) na escala nanométrica, e seus efeitos nas propriedades na escala macroscópica, têm sido pouco estudados para pastas de cimento petrolífero, possibilitando uma ampla área de estudo como, por exemplo, a influência das condições de fundo de poço na cinética da reação dos produtos principais do cimento e sua influência no desempenho mecânico do mesmo.

O cimento Portland é um material ligante comumente utilizado para formar a argamassa ou matriz de concreto na construção civil, mas também apresenta um papel muito importante na indústria de petróleo e gás, tendo sua utilização como pasta de cimento. O cimento Portland classe G ou classe H puro é o mais adequado para conseguir atingir as necessidades no fundo dos poços. As pastas de cimento têm sido usadas amplamente – por mais de cem anos – para a construção de poços, procurando sempre o melhor desempenho mecânico para o isolamento zonal entre o revestimento e a formação sedimentar (BALZER et al., 2011) com o objetivo de prevenir a movimentação indesejada de fluidos ou gases de formação entre zonas, sendo necessário analisar diferentes propriedades mecânicas para, assim, obter e manter este isolamento zonal ao longo da vida do poço.

Assim que um poço de petróleo é cimentado, é necessário descontinuar todas as atividades na sonda de perfuração para dar tempo para o cimento se fixar. Isso é chamado de tempo de espera no cimento ou WOC, pelas siglas em inglês de “*Wait-On-Cement*”. Esse tempo de espera significa um custo econômico muito alto para as companhias operadoras, pois nenhuma operação pode ser feita no poço para evitar qualquer tipo movimentação das tubulações e, conseqüentemente, correr o risco de perder o isolamento hidráulico proporcionado pelo cimento. O tempo de espera pode variar entre 6 horas até mais de 24 horas. Este tempo é considerado desde o momento que se inicia o processo de mistura do cimento com água até que o material atinja uma resistência à compressão mínima de 3.45Mpa, segundo as recomendações da regulamentação API RP 65 (American Petroleum Institute, 2002).

Para os casos precisassem que é necessário diminuir o tempo de espera em poços petrolíferos, agentes aceleradores são utilizados como aditivos da pasta de cimento, sendo o mais comum o cloreto de cálcio (NELSON, 1990), mas também são utilizados outros tipos de sais. Outros compostos têm sido estudados como as nanopartículas de silício. Porém estas nanopartículas podem apresentar risco para a saúde, dado que há estudos classificando-as como agentes cancerígenos (BITTNAR, 2009).

No cimento, o principal componente ligante, o qual governa a maioria e mais importantes propriedades, é o silicato cálcico hidratado $((\text{CaO})_x \cdot \text{SiO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_y)$, geralmente conhecido na indústria cimenteira como C-S-H, formando cerca de 50 - 60% em volume da pasta de cimento endurecido e tornando-se uma das substâncias antropogênicas mais comuns do mundo moderno (PETERSEN et al., 2018). Este C-S-H é uma precipitação de partículas de tamanho nanométrico, as quais se aglomeram para se densificarem durante o curso de reação de hidratação.

Devido à criticidade do isolamento zonal, atualmente, a indústria de petróleo e gás está focada no desenvolvimento e uso da nanotecnologia, uma vez que tem mostrado que alguns materiais nanoparticulados podem ser usados com sucesso em misturas de cimento Portland como materiais que exerçam características únicas ou melhoras substanciais na pasta final, incluindo o desenvolvimento de resistência à compressão inicial, o aumento da relação tração-resistência da resistência à compressão ao longo prazo, o aumento de viscosidade e o aumento geral no estágio inicial da resistência à compressão (ASHOK et al, 2012). Devido às reações físico-químicas singulares oferecidas pela sua grande área superficial, estas nanopartículas têm uma alta reatividade, oferecendo melhoras em propriedades mecânicas e permeabilidade, alterando a cinética da reação de hidratação, o que se vê evidenciado no WOC, entre várias outras, oferecendo possíveis soluções para desafios da indústria petrolífera (POURAFSHARY et al., 2009).

O objetivo da adição de nanopartículas de C-S-H em cimentos é a estimulação da energia de ativação para a hidratação inicial do cimento (LAND, 2014) e o incremento na resistência à compressão. O mecanismo de reação de nanopartículas do C-S-H nas pastas apresenta muitas ambiguidades, embora o silicato de cálcico hidratado seja essencial na resistência e durabilidade da pasta de cimento (SKINNER et al., 2010), considerando que os estudos na escala nanométrica são muito recentes e pouco concludentes.

As propriedades que, normalmente, têm sido analisadas para as pastas de cimento, que são misturadas com nanopartículas, são propriedades mecânicas na escala macrométrica como dureza, resistência à compressão, módulo de Young, coeficiente de Poisson, entre outras, e análises na escala micrométrica como caracterização de microscopia eletrônica, permeabilidade e tamanho de poro. Estas propriedades, entretanto, têm sido medidas com a pasta sob condições ambientes de cura.

Devido às propriedades mecânicas, as tensões internas iniciais e a microestrutura são criticamente dependentes da distribuição do C-S-H em suas duas diferentes fases: a de baixa densidade (LD), formada durante os primeiros estágios da hidratação, e a de alta densidade (HD), que é formada conforme o processo de hidratação avança (IBARRA et al., 2006). Técnicas como a nanoindentação fornecerão detalhes destas propriedades micromecânicas (CONSTANTINIDES et al. 2003), mostrando como a mistura binária dos grãos de clínquer e espaço de poros saturados evoluem para uma pasta hidratada porosa devido ao crescimento dos diferentes tipos de C-S-H, portlandita e etringita, como os principais produtos.

Sendo assim, neste trabalho serão realizadas análises da cinética da reação de hidratação, dos tipos e das quantidades totais de C-S-H. Será analisada também a resistência à compressão das pastas de cimento curadas sob condições de temperaturas típicas dos poços petrolíferos situados na área de Libra com adição de nanopartículas de C-S-H. Desta forma, serão analisados sua influência na reação de hidratação e o favorecimento da formação ou crescimento de algum tipo de C-S-H específico assim como os efeitos que estes componentes exercem na pasta de cimento.

1.1 MOTIVAÇÃO

A grande necessidade de acelerar a reação de hidratação do cimento, para assim diminuir o tempo de espera no cimento nas operações de cimentação de poços petrolíferos, tem sido enfrentado historicamente adicionando sais na matriz de cimento. Porém as condições atuais exigem que seja diminuído ainda mais aquele tempo de espera, sendo necessário que a indústria de petróleo e gás procure soluções em áreas anteriormente não muito exploradas, como a nanotecnologia.

Uma abordagem para esta problemática é utilizar produtos de nanoengenharia que já existem comercialmente para a indústria da construção civil. Entretanto, para que este objetivo seja atingido é fundamental compreender o impacto que pode ocorrer devido às diferenças nas operações de cimentação de poços como, por exemplo, a

diferença do tipo de cimento e as condições específicas de temperatura de hidratação da pasta de cimento.

Nesse sentido, este trabalho foi motivado pela necessidade de ampliar os conhecimentos sobre uma das soluções que utiliza nanomateriais comercialmente disponíveis para acelerar a reação de hidratação, para determinar a viabilidade de homologar tecnicamente esta solução na indústria de petróleo e gás.

1.2 OBJETIVO GERAL

Analisar o efeito multiescala da adição de um produto comercial de nanopartículas de silicato de cálcico hidratado (C-S-H) em pastas de cimento de alto desempenho utilizadas em poços de petróleo sob diferentes temperaturas de cura.

1.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Verificar a viabilidade do uso de um aditivo de nanopartículas de C-S-H comercial utilizado para a construção civil na indústria do petróleo.
- Caracterizar a influência de um produto comercial de nanopartículas de C-S-H na cinética da reação de hidratação do cimento Portland tipo G sob diferentes condições de temperatura.
- Estudar o efeito de um produto comercial de nanopartículas de C-S-H na resistência à compressão de pastas de cimento curadas em diferentes temperaturas.
- Identificar se a adição de um produto comercial de nanopartículas de C-S-H favorece a formação de um dos tipos de C-S-H produzido durante a hidratação do cimento.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Diversas referências apresentam diferentes aplicações de nanomateriais na indústria do petróleo e gás ou na indústria da construção civil. Esta revisão está focada no uso de materiais nanoparticulados nas pastas de cimento e a possibilidade de utilizar estes nanomateriais sob as condições de temperatura dos poços petrolíferos.

2.1. NANOTECNOLOGIA

A nanotecnologia é a manipulação de matéria na escala da milionésima parte de um milímetro, combinando, artificialmente, partículas ou moléculas para produzir estruturas que apresentam características e funções diferentes das encontradas na matéria em escala micro ou macro (FOLADORI e INVERZZINI, 2012).

Os materiais nanoestruturados são materiais com uma estrutura cuja escala de comprimento é da ordem de alguns nanômetros, tipicamente de 1nm até 100nm (GLEITER, 2000). Entretanto, a definição de nanomateriais também pode ser utilizada para dimensões de até centenas de nanômetros, dependendo das alterações das propriedades dos materiais sintetizados relacionada à maior relação superfície específica/volume.

Desde que a nanotecnologia foi introduzida na famosa palestra "Há muito espaço no fundo: um convite para entrar em um novo campo da física" (FEYNMAN, 1959) pelo ganhador do Prêmio Nobel de física, houve muitos desenvolvimentos revolucionários na física, química e biologia que demonstraram estas ideias sobre a manipulação da matéria em uma escala extremamente pequena, no nível de moléculas e átomos.

Os métodos de manipulação de nanopartículas estão divididos principalmente em dois, chamados de "*Top-Down*", que é baseado na quebra de material e partículas maiores em partículas mais finas. E o método de "*Bottom-Up*", o qual se baseia na formação de nanopartículas, pela aglomeração de átomos ou moléculas (KAUR et al, 2012).

Estudos no campo da nanotecnologia têm-se intensificado nos últimos anos em todas as áreas, incluindo a aplicação no cimento para construção civil, e vêm aumentando a cada ano. Esse aumento pode ser observado com a estatística de publicações por ano relacionadas com os termos "*Nanotechnology*" e "*cement*" juntos nas bases referenciais do Sistema de Bibliotecas e Informação (SiBI), a qual inclui a

Sciencedirect Journals e a Materials Science & Engineering Database. Na Figura 2.1, é apresentada a quantidade de publicações por ano destes termos nos últimos quinze anos.



Figura 2.1 – Quantidades de publicações com os termos “Nanotechnology” e “cement” nos últimos 15 anos (levantamento feito em dezembro de 2018).

A nanociência e a nanoengenharia de compósitos de construção são termos que descrevem duas direções principais relacionadas à nanotecnologia. Nanociência lida com a medição e caracterização da estrutura de materiais nas escalas nanométrica e micrométrica usando-as para entender como essa estrutura afeta as propriedades e o desempenho na macroescala através do uso de técnicas avançadas de caracterização e modelagem atômica. A nanoengenharia engloba as técnicas de manipulação em escala nanométrica para desenvolver novos compostos multifuncionais com desempenho mecânico e durabilidade superiores (SOBOLEV, 2015).

A nanoengenharia, ou nanomodificação, de cimento é um campo que tem emergido rapidamente. A síntese e a montagem de materiais em escala nanométrica oferecem a possibilidade de desenvolvimento de novos aditivos para as pastas de cimento (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010), como novos nanoreforços ou nanopartículas para melhorar a resistência mecânica, aumentar a ductilidade, diminuir a resistividade elétrica, conferir capacidades de auto-limpeza, auto-cura, e autocontrole de fissuras.

As nanopartículas que mais têm sido estudadas como aditivos na pasta de cimento são: i.) nanopartículas de SiO_2 , apresentando grandes melhoras na aceleração da reação de hidratação, na resistência à compressão, diminuição da porosidade e da lixiviação do cálcio (SHAH et al, 2015); ii.) Nanopartículas de TiO_2 , gerando

características autolimpantes e acelerando a hidratação inicial das pastas de cimento (SANCHES e SOBOLEV, 2010); iii.) Nanopartículas de argilas, apresentam grandes benefícios, principalmente devido ao baixo custo. Estas também aumentam a resistência à flexão e à compressão; iv.) Nanotubos de carbono, tanto de parede simples como de parede múltipla, apresentam melhoras substanciais nas propriedades elásticas e na estabilidade volumétrica do cimento, contudo, apresentam complicações na sua dispersão devido à sua hidrofobicidade (NORHASRI et al, 2017).

Apesar de existirem uma grande quantidade de avanços na nanociência e nanotecnologia em muitas áreas de aplicação como biomédica, espacial, informática e de catálises, e também na construção civil, como foi anteriormente apresentado, a nanotecnologia é considerada relativamente nova. Na indústria de petróleo e gás, a nanotecnologia é um facilitador que tem provado ser uma fonte revolucionária para a exploração de combustíveis fósseis (KRISHNAMOORTI et al, 2006), que já está sendo implementada no refinamento do petróleo e nos próximos 30 anos será um componente crítico no desenvolvimento de tecnologias para a exploração, perfuração e produção de poços de petróleo e gás.

A cimentação de poços é uma operação muito importante durante a perfuração e completação dos poços de petróleo. A bainha de cimento deve manter a integridade do poço por trás da tubulação e fornecer isolamento zonal de longo prazo (JAFARIESFAD et al, 2017) suportando as duras condições circundantes como altas pressões, temperaturas e ataques químicos, para garantir segurança e evitar problemas ambientais.

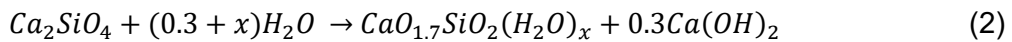
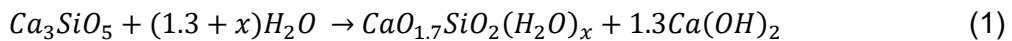
Na indústria de petróleo e gás, as aplicações mais pesquisadas da nanotecnologia são: a produção de equipamentos e ferramentas mais leves e resistentes; o desenvolvimento de técnicas de medição com o uso de sensores minúsculos que possam obter informações precisas e mais detalhadas; a formulação de fluidos mais eficientes com características melhoradas para perfuração do poço (EVDOKIMOV et al. 2006); e fluidos inteligentes usados para o recobro melhorado do petróleo de difícil extração, porém, ainda deixando muito campo de estudo para as aplicações com o intuito de melhorar as pastas de cimento utilizadas nos poços petrolíferos.

2.2. SILICATO DE CÁLCICO HIDRATADO (C-S-H)

O cimento Portland é um ligante hidráulico que é formado principalmente por quatro componentes anídeos: i) silicato tricálcico (Ca_3SiO_5 ou C_3S), o encarregado do

desenvolvimento da resistência inicial; ii) silicato dicálcico (Ca_2SiO_4 ou C_2S) o encarregado da dureza tardia; iii) aluminato tricálcico ($3\text{CaOAl}_2\text{O}_3$ ou C_3A), o material mais reativo responsável pelo calor de hidratação inicial; e iv) ferro aluminato tetracálcico ($4\text{CaOAl}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_3$ ou C_4AF), utilizado comumente para controlar a quantidade de aluminato tricálcico (TAYLOR, 1990).

Estes componentes reagem com água para formar o cimento hidratado, sendo o C-S-H o produto mais importante do cimento endurecido e o encarregado de fazer a ligação, definir a dureza e a elasticidade do mesmo. Este é um dos produtos da reação química do silicato dicálcico e do silicato tricálcico com água, como é apresentado nas equações (1) e (2):



Devido a sua grande complexidade estrutural, a abreviação de C-S-H é muito utilizada na indústria cimenteira para simplificar a estequiometria $\text{CaO}_{1.7}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x$, dado que são conhecidas mais de 30 tipos de fases cristalinas com esta composição (CHEN et al, 2004), sendo a notação de C-S-H aproveitada para fazer referência a qualquer tipo de silicato cálcico hidratado amorfo ou semicristalino (TAYLOR, 1990). Assim, denota-se que a composição química, especificamente, não é definida. No momento atual, a fórmula empírica para o C-S-H melhor aceita é a descrita pelo Allen et al (2007); $\text{CaO}_{1.7}\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_{1.8}$.

O C-S-H pode ser considerado um cimento naturalmente nanoestruturado (MENDOZA e TOLEDO, 2016), uma vez que é formado por uma rede de nanopartículas, onde a interação entre elas é causada pela força de ligação de Van der Waals em conjunto com as forças iônicas, ligando à dupla camada iônica (NONAT, 2010). Este é um claro exemplo do processo de “*bottom-up*” (SANCHEZ e SOBOLEV, 2010), que ocorre quando um grupo de átomos de silício, cálcio e água se aglomeram para formar nanopartículas (KAUR et al, 2012), as quais são as responsáveis pelas propriedades físicas e mecânicas mais importantes da pasta do cimento hidratado, tais como as características de resistência, de elasticidade e de retração.

No cimento endurecido, o C-S-H forma parte de até 50% - 60% do volume total, fazendo com que seja um dos materiais antropogênicos mais abundantes dos tempos atuais. Este é um material nanométrico, cuja descrição completa da estrutura molecular

ainda está em debate (KUMAR et al. 2017). A descrição mais utilizada diz que o C-S-H são blocos básicos, em que cada unidade é esférica, de aproximadamente 5nm de diâmetro, com uma área superficial específica de cerca de 1000 m²/g, como é ilustrado na Figura 2.2. Esses blocos floculam para formar unidades maiores (JENNINGS, 2000), as quais têm aparência de aglomerações de material quase-amorfo (KLUR et al, 1998). Este material não tem uma composição específica definida e tende a se aglomerar naturalmente. Em vista disso, resulta ser muito desafiador atribuir-lhe uma caracterização correta.

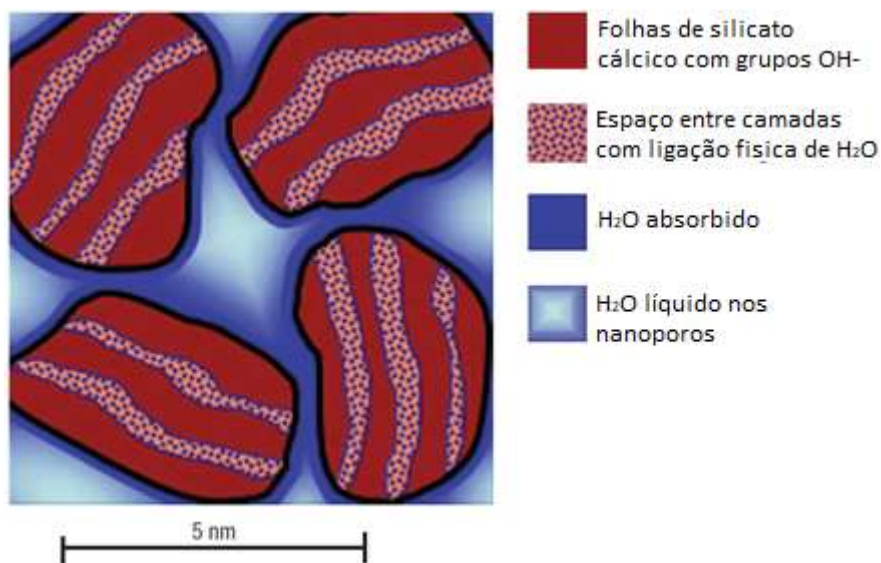


Figura 2.2 – Diagrama de nanopartículas de C-S-H (modificado de ALLEN et al, 2007)

Devido a sua complexidade, existem duas grandes classificações para o silicato cálcico hidratado: por morfologia e por propriedades mecânicas.

2.2.1 Estrutura cristalina do C-S-H

A compreensão da estrutura cristalina do C-S-H tem evoluído desde que BERNAL et al.(1952) propôs que o C-S-H era composto por camadas de cadeias lineares de silicato, sendo duas estruturas cristalinas de C-S-H as mais importantes e abundantes: tobermorita (C₅S₆H₁₆) e jennita (C₉S₆H₁₈). Estas estruturas são formadas pela hidratação dos grãos de cimento sob condições de temperatura menor que 100°C (SHAHSAVARI e HWANG, 2018). Elas possuem tetraedros condensados em cadeias lineares que formam nós de modo que se repetem em intervalos de três tetraedros de SiO₂ (TAYLOR, 1990). Tal arranjo é chamado de Dreierkette ou cadeias de Dereikette (HEWLETT et al, 2004). Este tipo de arranjo encontra-se representado na figura 2.3. Os tipos de C-S-H dependem de como os tetraedros de SiO₂ se coordenam com a camada

de Ca-O. Eles são do tipo de emparelhamento, se compartilharem arestas O-O com a camada central Ca-O, ou do tipo de ponte, se não os compartilharem (RICHARDSON, 2004).

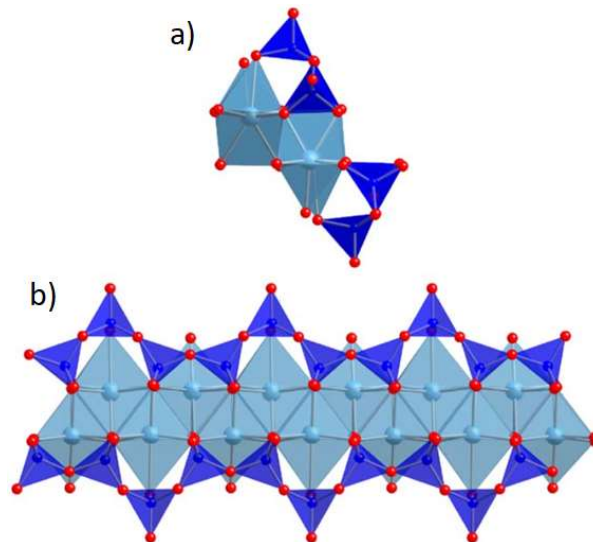


Figura 2.3 – a) Diagrama de uma cadeia de Dreiekette da 1.4 tobermorita. B) Estrutura do C-S-H formado por várias cadeias de Dreiekette (adaptado de RICHARDSON, 2004)

Na figura 2.4, encontra-se representado o diagrama mais completo de duas cadeias de Dreiekette, incluindo as moléculas de água no espaçamento destas.

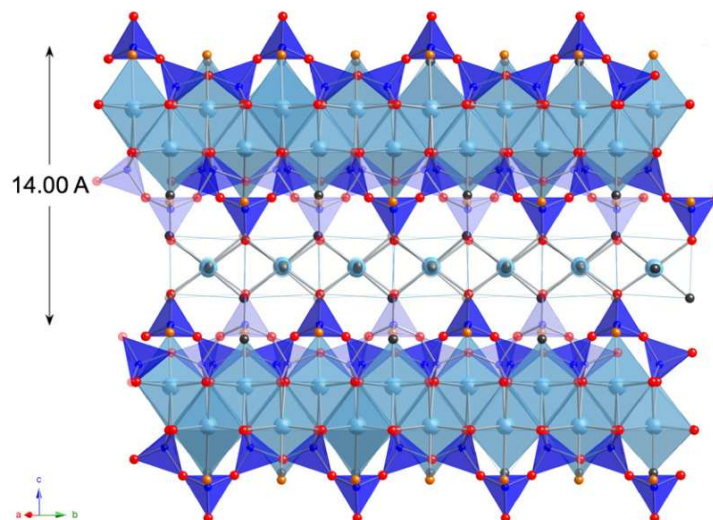


Figura 2.4 – a) Diagrama esquemático mostrando duas cadeias de dreierkette presentes na tobermorita de 1,4nm. Note que os dois conjuntos de cadeias na parte central da figura estão ligados por moléculas de água (RICHARDSON, 2008)

Outras estruturas definidas de cadeias de Dreiekette que fazem parte dos tipos de C-S-H, porém em menor quantidade ou produzidas sob condições específicas, são

a afwilita ($C_3S_2H_3$), metajennita ($C_9S_6H_7$), xonoloita ($C_6S_6H_{17}$) (BERNSTEIN, 2011) e wollastonita (CS_3). Nestas também a coordenação dos tetraedros varia dentro do arranjo.

2.2.2 Relação molar Ca/Si no C-S-H

Outra característica muito importante utilizada para estudar o comportamento e as características do C-S-H é a relação molar dos elementos Ca/Si presente na pasta hidratada, a qual varia desde 0.8 até 2.0 (RICHARDSON, 1999). A relação mais comum para o C-S-H das primeiras etapas de endurecimento é maior que 1.75 no cimento Portland ou sob condições de pH elevadas para C-S-H sintético (KUMAR et al, 2017).

No cimento Portland, a relação molar Ca/Si mais abundante corresponde à faixa de 1.5 até 1.75, sendo esta a relação da tobermorita 1.4nm (CHEN et al, 2004). Os C-S-H com relações ≤ 1 são considerados desordens da tobermorita (TAYLOR, 1986). Sendo difícil sua obtenção com cimento Portland. Aqueles com relações ≥ 1.5 são combinações de tobermorita com jennita e/ou $Ca(OH)_2$ (ALIZADEH et al, 2007). Pode-se encontrar o histograma para pastas de cimento Portland puras, curadas a 20°C, com relação água/cimento de 0.4 na Figura 2.5, apresentado melhor a frequência em que aparecem as diferentes relações Ca/Si na hidratação do cimento Portland. A relação Ca/Si foi obtida utilizando a técnica do MET.

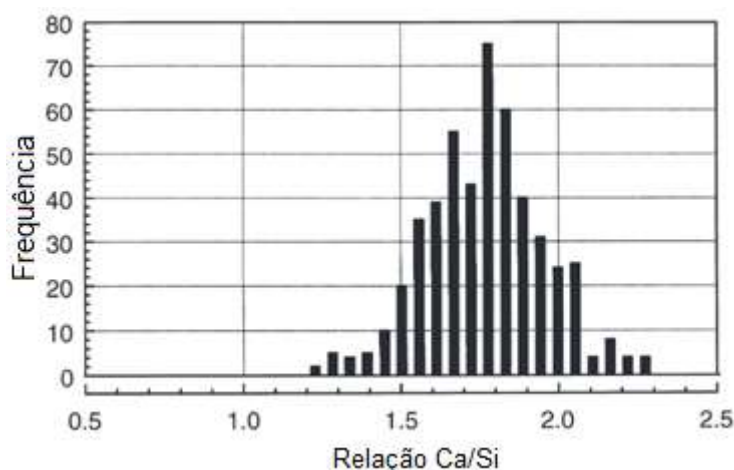


Figura 2.5 – Histograma da frequência da relação Ca/Si do C-S-H no cimento Portland (RICHARDSON, 1999)

2.2.3 Classificação do C-S-H por morfologia

A classificação do C-S-H por morfologia depende do lugar de crescimento com respeito à superfície do grão de cimento sem hidratar e está dividida em dois conjuntos: o IP, pelas siglas em inglês de “*Inner Product*”, o qual é gerado desde a superfície para

o espaço onde anteriormente existiam os grãos de cimento, e o OP, pelas siglas em inglês de “*Outer Product*”, o qual é gerado desde a superfície para o espaço onde anteriormente estava preenchido com água. Uma micrografia destes dois tipos de C-S-H é apresentada na Figura 2.6. A morfologia exata de cada uma destas duas fases vai depender da relação água/cimento da pasta (CONSTANTINIDES e ULM, 2004).

O C-S-H IP nucleia na superfície dos grãos de cimento para logo crescer nos grãos do cimento, que possui uma morfologia fina homogênea e compacta. Este tipo de C-S-H, que se apresenta de forma granular, tem um tamanho de 4-6nm (RICHARDSON, 2004), formando espaços de poros pequenos, de aproximadamente 10nm.

O C-S-H OP também nucleia na superfície. Por outro lado seu crescimento vai se dar no espaço ocupado pela água (IBARRA et al, 2006). Este C-S-H possui uma morfologia direcional fibrilar grossa (QIN, 2015), que forma grandes espaços de poros. As fibras deste tipo de C-S-H podem ter comprimentos de até 100nm.

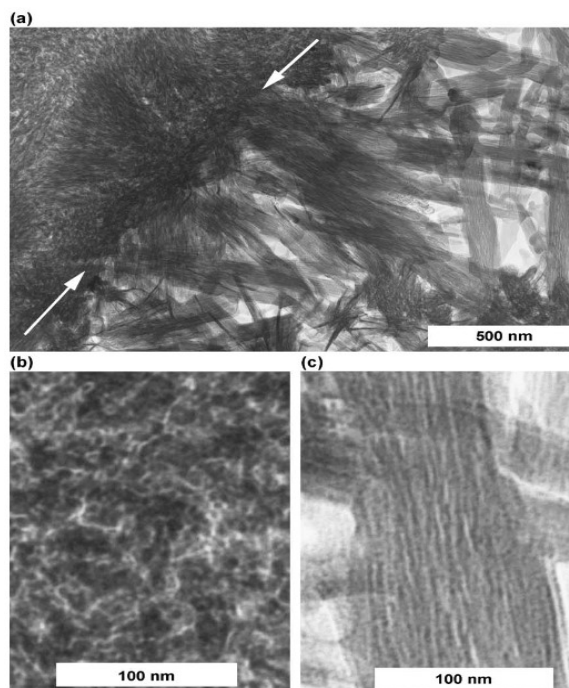


Figura 2.6 - (a) Micrografia de TEM mostrando os tipos de C-S-H IP e OP presentes em uma pasta hidratada. Setas brancas indicam o limite IP – OP. (b) Detalhe de uma região de C-S-H IP. (c) Alargamento de uma fibrila de C-S-H OP (RICHARDSON, 2004).

2.2.4 Classificação do C-S-H por comportamento mecânico.

O segundo tipo de classificação é por comportamento nanomecânico obtido através de nanoindentações nas diferentes pastas de cimento hidratadas, existindo três tipos de fases para o silicato cálcico hidratado: o C-S-H de baixa densidade LD, pelas suas siglas em inglês “*Low-Density*”, com uma densidade de empacotamento

aproximada $n \approx 0.64$, e o C-S-H de alta densidade HD, pelas suas siglas em inglês “*High-Density*” (IBARRA et al, 2006), com uma densidade de empacotamento aproximada $n \approx 0.74$ (VANDAMME et al, 2010). Estas duas fases têm sido historicamente relacionadas com o C-S-H IP para o C-S-H de alta densidade e o OP para aquele de baixa densidade (CONSTANTINIDES e ULM, 2004), Entretanto, uma terceira fase é encontrada chamada de C-S-H de ultra alta densidade UHD, pelas siglas em inglês “*Ultra-High-Density*”, com densidade de empacotamento aproximada $n \approx 0.83$, sendo produzido nas etapas mais avançadas da hidratação (AQUINO, 2012). Um resumo destas três fases encontra-se na tabela 2.1.

A fase UHD é encontrada em pastas de cimento com relação água/cimento baixas e muito difícil de ser encontrada em pastas com relação água/cimento altas, nas quais o C-S-H dominante é aquele de baixa densidade. No que diz respeito ao tema referente ao C-S-H de ultra alta densidade, existem alguns estudos que indicam que o UHD pode ser um nanocompósito de C-S-H HD com portlandita, como é apresentado por HU e LI, 2015.

Tabela 2.1– Propriedades das fases do C-S-H (Adaptado de VANDAMME et al., 2010)

Fase	Modulo de elasticidade (GPa)	Densidade empacotamento
LD	22.5 ±5	0.64
HD	30.4±2.9	0.74
UHD	40.9±7.7	0.83

A relação percentual de cada uma destas fases no cimento hidratado depende bastante da relação água/cimento, como é apresentado na Figura 2.7. É muito importante levar em consideração a alta heterogeneidade de materiais presentes no cimento hidratado, notabilizando a relevância de definir bem a área que será indentada para poder obter dados representativos das fases que o compõem, como é indicado por CONSTANTINIDES e ULM (2004) pois se for escolhida uma área muito pequena, pode-se encontrar só uma fase de C-S-H ou ter uma tendência errada na quantidade de cada uma destas fases presentes no cimento.

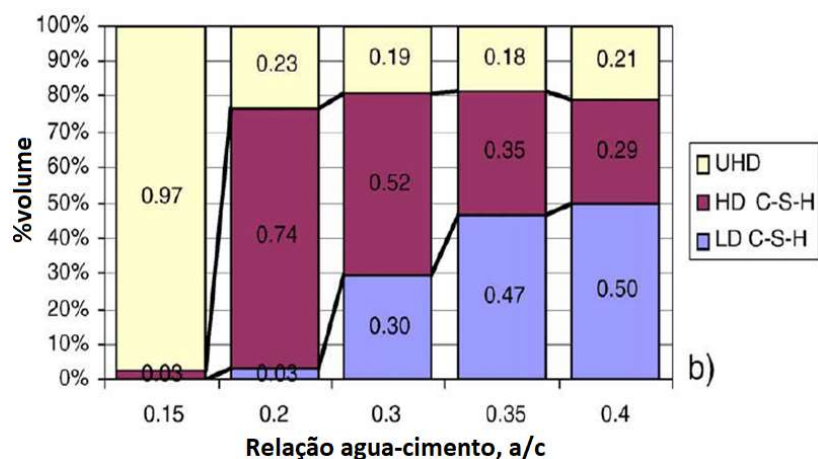


Figura 2.7 – Relação volumétrica das fases de C-S-H para diferentes relações água/cimento (Adaptado de VANDAMME et al., 2010)

2.2.5 Influência da temperatura na estrutura do C-S-H

Diversos estudos têm apresentado a influência da temperatura na reação de hidratação do cimento e a energia de ativação deste processo, principalmente na aceleração da reação, devido ao fato de esta reação obedecer à equação de Arrhenius (HEWLETT, 2004). Todavia, não existem muito estudos sobre a influência da temperatura na estrutura do C-S-H. Isso foi evidenciado fazendo uma pesquisa na mesma base de dados que foi revisado o número de publicações anterior, encontrando só 1216 publicações para a pesquisa dos termos “*Temperature*”, “*Cement*” e C-S-H.

Além de corresponder com a cinética de reação da equação de Arrhenius, a hidratação do cimento é afetada pela temperatura, modificando o produto final, fazendo que o C-S-H IP e OP gerado no processo de hidratação tenha um tamanho de partícula menor (RICHARDSON, 2008). Além disto, faz com que sejam favorecidas as fases de alta e ultra alta densidade de C-S-H (VANDAMME et al, 2010).

A temperatura também afeta desde a perspectiva da estrutura cristalina. A geração de C-S-H com outros tipos de estequiometria é favorecida junto com as principais estequiometrias de tobermorita e jennita, tais como a xonolita quando o cimento é curado em temperaturas maiores de 100°C ou afwillita, entre 98° e 160°C (HONG e GLASSER, 2004). Um resumo mais completo pode ser observado no diagrama de fase do C-S-H apresentado na Figura 2.8.

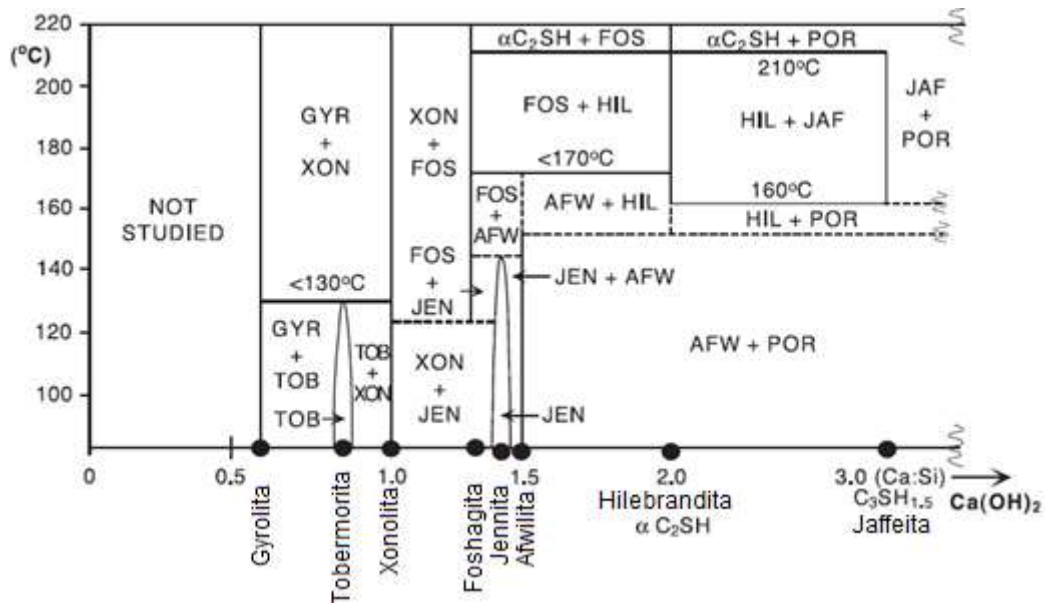


Figura 2.8 - Diagrama de fase do C-S-H (HONG e GLASSER, 2004)

2.3 FORMAÇÃO DO C-S-H NO CIMENTO

O processo normal de hidratação do cimento acontece quando o material cimentício anidro entra em contato com água. Esta hidratação é um processo de dissolução-precipitação que gera uma reação altamente exotérmica (POOLE et al, 2014). A velocidade desta reação de dissolução vai depender do grau de subsaturação da solução com relação à fase de dissolução. Esta dissolução de Ca^{+2} e Si^{+4} origina núcleos de pequenos aglomerados de vários centos de nanômetros de silicato cálcico hidratado na superfície dos grãos do cimento (FENG et al, 2013). Esses núcleos vão servir como precursores de crescimento do silicato de cálcico hidratado, tanto de baixa como de alta e ultra alta densidade, aumentando assim a força da pasta de cimento durante o processo de hidratação devido ao aumento do número de pontos de contato entre os grãos de cimento e a multiplicação de partículas de C-S-H (PLASSARD et al, 2005). Na figura 2.9 é apresentado um esquema do processo de hidratação do cimento demonstrando os poros e os espaços com água.

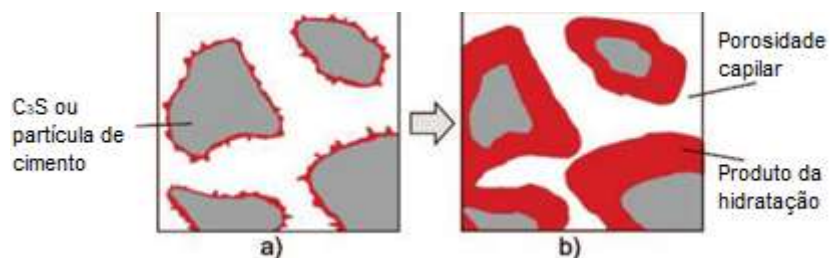


Figura 2.9 - Esquema do processo de hidratação. (a) Pasta normal alguns minutos após a mistura. O produto de hidratação nucleia na superfície das partículas. (b) crescimento dos núcleos após várias horas de reação (Adaptado de THOMAS et al., 2009).

Este processo de hidratação exotérmico, baseado na formação, nucleação e crescimento do C-S-H, tem sido amplamente estudado utilizando a técnica de calorimetria isotérmica. Esta técnica analisa o conjunto das reações envolvidas no processo da hidratação por meio da evolução do fluxo de calor (ZHANG et al., 2014) e, normalmente, é dividido em 5 etapas: I. Etapa inicial de reação - nesta etapa começa o processo de dissolução, que normalmente acontece de 0 até 20 minutos; II. Etapa de indução - começa a etapa de nucleação do C-S-H (KUMAR et al, 2012) e vai de 20 até 70 minutos; III. Etapa de aceleração, nesta etapa a taxa de crescimento do C-S-H incrementa (SCRIVENER et al., 2015), acontece de 70 minutos até 9 horas; IV. Etapa de desaceleração - ocorre quando as regiões de crescimento do produto começam a colidir e a superfície disponível para o crescimento diminui (MASOERO et al., 2014), esta etapa vai até, aproximadamente, 36 horas e, por fim, V. Etapa de estabilização - acontece depois das 36 horas.

Na Figura 2.10 é apresentada uma curva típica da evolução do fluxo de calor para uma pasta de cimento hidratado.

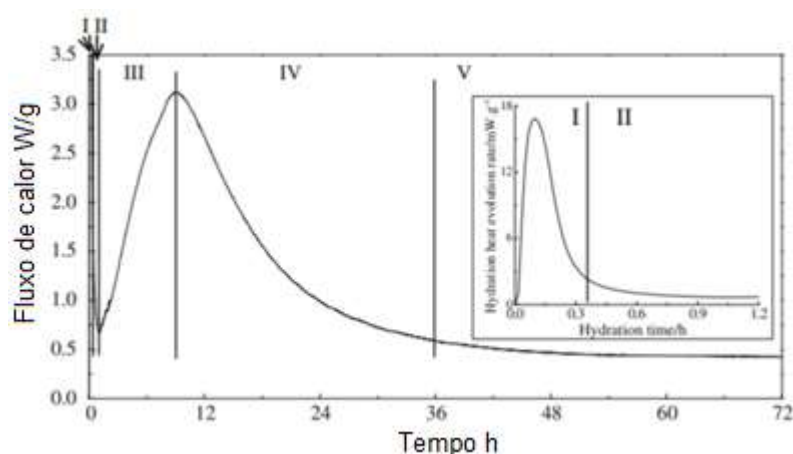


Figura 2.10 - Curva típica da evolução do fluxo de calor do cimento (ZHANG et al. 2014)

Este processo de hidratação, representado com a curva da evolução do fluxo de calor, está diretamente relacionado com o crescimento do C-S-H nos grãos de cimento. Durante a etapa de aceleração inicia-se o crescimento dos grãos para fora, sobre a superfície – no espaço que era ocupado pela água. Em seguida, quando chega no pico, começa a etapa de desaceleração. É o momento quando a superfície do grão é saturada com o C-S-H. Na etapa de estabilização, o C-S-H realiza o crescimento para dentro do grão, como é apresentado na figura 2.11.

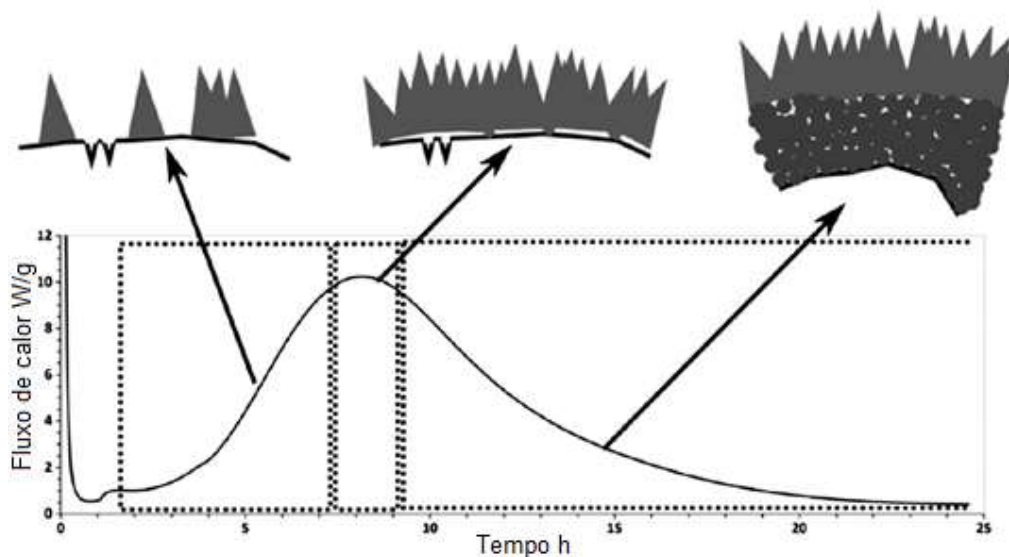


Figura 2.11 - Esquema da relação entre o pico principal da evolução do calor e o crescimento do C – S – H (SCRIVENER et al. 2015)

Os resultados de fluxo de calor têm demonstrado que algumas nanopartículas alteram a hidratação do cimento (GERRIT et al. 2015) e que junto com a temperatura esse processo é mais acelerado. Tem sido amplamente estudado e identificado segundo a equação de Arrhenius do cimento, que a temperatura exerce um efeito importante no grau de hidratação e o desenvolvimento de resistência à compressão precoce.

Estudos têm demonstrado a contribuição das nanopartículas em sistemas cimentícios. Esses estabeleceram que o tamanho das partículas tem uma grande influência no processo de hidratação do cimento e na formação dos silicatos de cálcio hidratados (C-S-H). Isto se deve ao fato que a adição das nanopartículas favorece a formação de pequenos aglomerados de silicato de cálcio hidratado sobre as superfícies e nos espaços vazios (DEL BOSQUE et al, 2013). Desta forma, são criados mais núcleos e maiores áreas de superfície para que possa acontecer a reação, preenchendo os poros, tornando o esqueleto sólido mais denso e compacto.

A influência de nanopartículas tem sido estudada nas pastas de cimento e os resultados experimentais mostram que a velocidade de hidratação aumenta quando aumentam os núcleos de C-S-H (MASOERO et al. 2014) ou a área superficial contendo o mesmo, pois estes servem como precursores de crescimento. Isto mostra que o processo de formação do C-S-H é um processo autocatalítico (THOMAS et al., 2009) devido ao fato que a cinética da reação tem um período com uma grande taxa de reação de hidratação, o que significa que enquanto o C-S-H vai se formando e precipitando, o

mesmo funciona como precursor para a formação de mais C-S-H, o que ajuda no crescimento do núcleo do material já formado.

Considerando que o C-S-H é um nanomaterial, a originalidade deste trabalho é a manipulação deste nanomaterial como agregado para modificar a cinética da reação de hidratação da pasta de cimento.

2.4 ACELERADORES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

O cimento possui uma velocidade de reação de hidratação definida, que pode ser modificada mediante as seguintes condições: o incremento ou diminuição da temperatura do ambiente; a utilização de compostos químicos para alterar a reação de dissolução/precipitação do cimento ou, como é apresentada neste trabalho, a utilização de agentes geradores de pontos de nucleação. No caso dos poços petrolíferos, a necessidade de utilizar agentes aceleradores vai depender de diversos fatores: a temperatura da formação, o volume do cimento para ser bombeado e a taxa de bombeio do mesmo.

Quando a formação geológica possui temperaturas muito baixas, como as seções superficiais dos poços de águas ultra profundas, o tempo de espera no cimento é bastante longo (PANG et al., 2014) devido à diminuição na reação da hidratação pelo efeito da temperatura. Nesse caso, é de suma importância o uso de agentes aceleradores para apressar a reação de hidratação da pasta de cimento.

Os aceleradores mais efetivos são sais de ácidos fortes. Nesse sentido, é de grande pertinência ter alta solubilidade e conter cátions bivalentes ou trivalentes, tais como o cloreto, o magnésio, o ferro e o bário entre outros. Os cátions monovalentes, como o sódio ou o potássio, também podem ser utilizados, porém o efeito será menor. O sal mais usado comumente na indústria de petróleo e gás é o cloreto de cálcio (CaCl_2), considerando sua condição altamente solúvel em água. Tanto os cátions como os ânions contribuem na reação de hidratação do cimento (HEWLETT, 2004). Outros agentes aceleradores como o nitrato de sódio (NaNO_3) têm sido usados, mas não são muito recomendados, tendo em vista que, como efeito secundário, o nitrato de sódio acrescenta a formação de etringita tardia, afetando negativamente o resultado final na resistência à compressão (ROYCHAND et al., 2015).

2.4.1 Aceleração da hidratação por efeito de nucleação

Como já foi mencionado anteriormente, a reação de hidratação consiste em formar núcleos de C-S-H em seguida à dissolução dos componentes do cimento anidro. Tais componentes precipitam na superfície dos grãos de cimento para continuar com o crescimento (LAND e STEPHAN, 2015). Tradicionalmente, o modelo de Avrami era utilizado para explicar este fenômeno, onde a nucleação acontece aleatória e homoganeamente, e o crescimento não depende da extensão onde ocorrerá a transformação. Este modelo foi debatido por THOMAS (2007) que, por meio de simulações, explica que a área superficial do grão de cimento anidro exerce um efeito muito importante na cinética da reação.

Para acelerar este processo de reação de hidratação, foi demonstrado por GARRAULT e NONAT (2001) que é possível adicionar núcleos já formados de nanopartículas de C-S-H, acrescentando, assim, tanto os pontos de nucleação na pasta original como a taxa de crescimento dos mesmos (THOMAS et al, 2009). Outros nanomateriais tais como SiO_2 e TiO_2 podem ser agregados para serem precursores de pontos de nucleação (FENG et al., 2013), ajudando assim que o crescimento do C-S-H comece desde outros pontos além da superfície dos grãos, acelerando o processo de hidratação, como é exemplificado na figura 2.12.

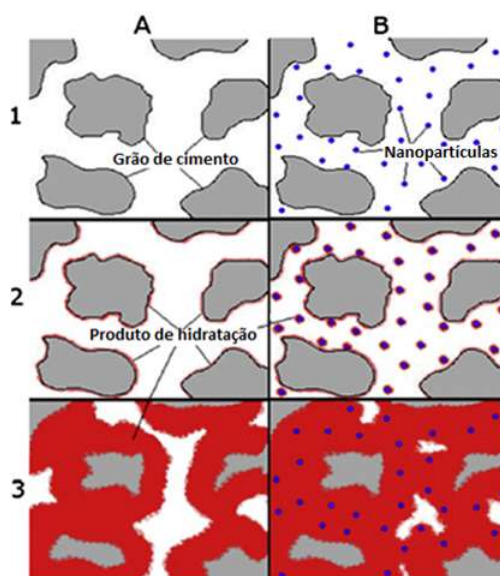


Figura 2.12 - Hidratação do cimento puro (A) e com adição de nanopartículas (B) em diferentes tempos após a mistura (adaptado de LAND e STEPHAN, 2015)

2.4.2 Dispersão de nanopartículas na matriz de cimento

Uma das propriedades mais importantes para assegurar a efetividade na nucleação dos nanomateriais é a sua capacidade de dispersão. Geralmente, a capacidade dispersiva das nanopartículas é analisada em meios aquosos. Entretanto, no cimento, o problema é um pouco mais complexo. Estudos iniciais sugeriam que, para garantir uma boa dispersão das nanopartículas na matriz de cimento, era preciso submeter o sistema a excitação no ultrassom (LAND e STEPHAN, 2015).

Inicialmente, para que seja atingida uma boa dispersão de nanopartículas na matriz de cimento é necessário que se tenha uma boa dispersão das mesmas na solução fonte. Desta forma, evita-se a aglomeração, diminuindo os pontos de nucleação. Isto é feito utilizando uma combinação de métodos de dispersão mecânica ou eletroestática, além de modificações químicas (LASFARGUES et al, 2015). Uma das melhores opções para dispersar pode ser o uso de sais para aumentar o pH e obter espécies iônicas, já que esses dois fatores determinam a carga superficial das nanopartículas (ZHANG, 2014), evitando, portanto, a sua aglomeração. Outra opção tecnicamente mais efetiva é o uso de superplastificantes de policarboxilato. Contudo, o custo se resulta mais elevado.

Além disto, métodos mecânicos, incluindo mistura de alto cisalhamento, agitação mecânica ou ultrassom, são recomendados para facilitar a dispersão das nanopartículas e os demais compostos na solução aquosa da matriz de cimento (KORAYEM et al., 2017).

2.4.3 Aceleração da hidratação devido a ambientes alcalinos

Devido ao alto conteúdo de substâncias alcalinas, a pasta de cimento torna-se uma solução de pH elevado (L'HOPITAL et al., 2016), que afeta em proporção direta a taxa de dissolução dos silicatos cálcicos no sistema (MENDOZA et al., 2015) e, conseqüentemente, as concentrações de outros elementos na solução, acelerando, dessa forma, o processo de hidratação. A diferença de pH na matriz do cimento em ambientes alcalinos é maior no caso do cloreto do que do brometo, sendo ainda maior do que no caso do nitrato (PLUSQUELLEC e NONAT, 2016).

Quando a matriz de cimento torna-se alcalina devido à adição de sais na mistura, os mesmos vão se solubilizar na fase aquosa, aumentando o pH, como supracitado, e deixando os íons solúveis na matriz, para o caso de íons de cálcio ou silício. Esses últimos vão exercer um efeito no C-S-H por estarem presentes nele. Contudo, foi

demonstrado que cátions diferentes como sódio e potássio, não apresentam ligações que afetem ou modifiquem significativamente o C-S-H. Ainda que os cátions de sódio possuam ligações mais fortes que o potássio (HONG e GLASSER, 1999), estes simplesmente trocam algum íon de cálcio na estrutura Dreieckette, fazendo a cadeia um pouco mais curta, como apresentado na figura 2.13.

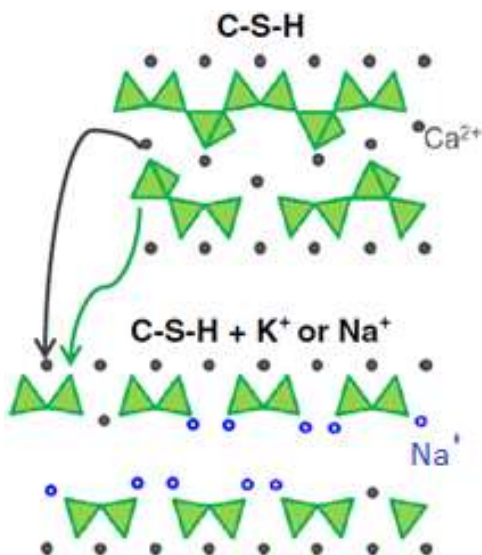


Figura 2.13 - Redistribuição esquemática da carga balanceando o cálcio da camada intermédia para a camada principal de óxido de cálcio. Círculos escuros: cálcio; círculos claros: K ou Na; triângulos: sílica (adaptado L'HOPITAL et al., 2016)

O comportamento dos ânions nos ambientes alcalinos das matrizes de cimento também têm sido foco de pesquisas, deixando como conclusão que os cloretos, brometos e nitratos não são adsorvidos nas partículas de C-S-H (PLUSQUELLEC e NONAT, 2016), embora eles tendam a se acumular na camada difusa.

2.5 CONCLUSÕES DA REVISÃO DA LITERATURA

Para concluir a revisão da literatura, podemos afirmar que quando o cimento anidro entra em contato com a água começa o processo de hidratação. O início deste processo é caracterizado como uma reação de dissolução/precipitação, seguido da formação de núcleos nanométricos do material mais importante no cimento hidratado, o C-S-H. Originam-se, em seguida estes núcleos na superfície do grão do cimento anidro e finalmente, crescem para o exterior do grão e logo para o interior do grão.

Esta reação de hidratação pode ser modificada de diversas formas: mudando o pH da solução, aumentando a temperatura e originando mais pontos de nucleação.

Neste caso, a nanotecnologia e o uso de nanomateriais no cimento têm se focado na criação de pontos de nucleação, utilizando diversos tipos de nanopartículas e até inserindo núcleos já formados de C-S-H, como é o caso das pesquisas apresentadas na presente dissertação de mestrado.

O C-S-H produzido durante a reação de hidratação do cimento é um material ainda não conhecido totalmente. Existem muitas teorias sobre seu funcionamento e estrutura, mas algumas estão ainda inconclusas ou sendo debatidas. As classificações melhor aceitas do silicato cálcico hidratado são: por morfologia, existindo duas fases, “*outer product*” (OP) e “*inner product*” (IP); e por comportamento mecânico, existindo três fases, “*low-density*” (LD), “*high-density*” (HD), as quais eram relacionadas com as fases de OP e IP. Mais recentemente considera-se também a existência da terceira fase “*ultra-high-density*” (UHD).

Com esta revisão da literatura foi possível identificar as seguintes lacunas no conhecimento:

- Nos casos relatados na literatura, as análises foram realizadas com nanopartículas de C-S-H sintetizadas em laboratório, obtendo material de maior pureza, podendo ser observado o efeito total das nanopartículas. No entanto, os produtos comerciais não têm sido estudados para que possam ser conhecidos os efeitos das impurezas neles presentes.
- Já foram demonstradas quais eram as fases do C-S-H que se formam no cimento Portland convencional durante a sua hidratação. Porém esta análise ainda não foi realizada especificamente para o cimento Portland tipo G, utilizado para os poços de petróleo e gás.
- Já foi demonstrado que as nanopartículas de C-S-H e a temperatura elevada durante a cura do cimento influenciam tanto no processo de hidratação do cimento, quanto no tipo e quantidade de produtos de hidratação. No entanto, a interação entre os dois ainda não foi estudada. De igual forma, o efeito sobre a reação de hidratação causado pela sua combinação não é conhecido.

2.5.1 Hipótese

Historicamente tem se acelerado a reação de hidratação adicionando sais para modificar o pH. Todavia, este tipo de aceleração não é tão eficiente quanto o aumento

dos pontos de nucleação. Além disso, os sais apresentam efeitos colaterais, como o cloreto de cálcio que faz com que a matriz do cimento fique corrosiva para os metais que entrarem em contato.

2.6 ALCANCE

Neste trabalho estuda-se a influência de uma solução comercial de nanopartículas de C-S-H na reação de hidratação do cimento Portland tipo G. É analisada a influência na cinética de hidratação por meio de calorimetria isotérmica, e na resistência à compressão, com métodos destrutivos e não destrutivos. Adicionalmente, observam-se quais destes efeitos podem ser atribuídos às nanopartículas de C-S-H e quais as outras substâncias que também fazem parte do produto comercial.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os materiais e técnicas utilizadas para realizar as análises da influência de nanopartículas de C-S-H como agregado na pasta de cimento. As técnicas de caracterização desta solução comercial com nanopartículas de C-S-H também serão descritas neste capítulo. As referidas nanopartículas não foram sintetizadas como parte do escopo do trabalho e é de grande importância caracterizá-las para poder entender melhor o seu comportamento e conhecer que outros materiais podem interferir nos resultados. Em sequência, apresentam-se os ensaios e as condições de trabalho dos mesmos, descrevendo se a análise é de caracterização do material, ou se são análises de propriedades mecânicas da pasta de cimento com suas formulações, temperaturas, procedimentos e tempo de execução do ensaio.

3.1 MATERIAIS

O material utilizado como fonte de nanopartículas de silicato de cálcico hidratado (C-S-H) foi um produto comercial utilizado na indústria da construção civil, o qual é apresentado como solução líquida de livre comercialização. O cimento Portland utilizado foi Lafarge-Holcim classe G para poços petrolíferos e goma chantam do tipo industrial como estabilizante, ambos materiais também de livre comercialização.

3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

O processo de caracterização foi dividido em dois: a caracterização textural, que compreende a área superficial específica, a distribuição do tamanho de partícula e a microscopia eletrônica de varredura (MEV); e a caracterização de composição química, que compreende a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) do MEV a espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de Raios-X (DRX), espectrometria por fluorescência de Raio-X (FRX) e por último análise termogravimétrica (TGA).

Para as análises de caracterização da solução com nanopartículas de C-S-H, esta foi seca utilizando o processo de liofilização. Sendo imersa em nitrogênio líquido e, em seguida, trazida para condições de vácuo e temperatura de -50°C durante um período de 5 dias. Assim, pode-se preservar melhor o material caso exista algum composto que possa ser afetado devido às temperaturas maiores ao ambiente.

Na figura 3.1 encontram-se resumidos os métodos de caracterização utilizados neste trabalho.

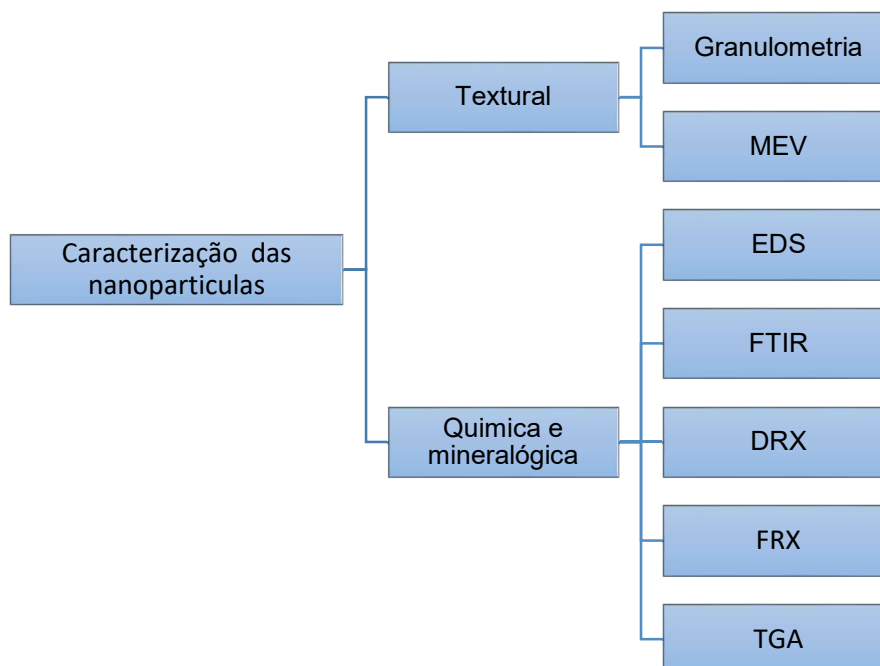


Figura 3.1- Esquema de métodos de caracterização.

3.2.1 Caracterização textural

A caracterização textural é realizada para que se tenha uma melhor compreensão do produto comercial utilizado como fonte de nanopartículas de C-S-H. Verifica-se se estas nanopartículas estão presentes como nanomateriais de 0D, 1D, 2D ou 3D e quais são o tamanho e a área superficial destas.

Área superficial específica

Para a determinação da área superficial específica, utilizou-se o método de difração laser em via úmida para analisar a solução com nanopartículas, este método envolve a detecção e análise da distribuição angular de luz difusa produzida por um laser que passa por uma dispersão diluída de partículas, assumindo que todas as partículas são esféricas.

Esta análise foi realizada no equipamento Malvern, modelo Mastersizer 3000, adicionando a solução sem tratamento prévio no coletor previamente preenchido com água deionizada.

Distribuição de tamanho de partícula (PSD)

Esta propriedade foi testada junto com as análises de área superficial específica no equipamento Malvern, Mastersizer 3000 por difração laser via úmida, o qual possui uma faixa de medição de 10nm até 3500µm. Para esta análise é preciso conhecer o índice de refractância do solvente da solução, que é 1.33 (água). A amostra de nanopartículas de C-S-H em solução, nesse caso, é adicionada no coletor do sistema que utiliza água deionizada como material dispersante. Para este teste, a agitação foi aplicada com velocidade de 1000RPM. Logo, a medição foi efetuada em cinco repetições para obter-se maior confiabilidade.

Morfologia por microscopia eletrônica

A morfologia dos sólidos liofilizados da solução com nanopartículas de C-S-H, foi estudada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-7001. A tensão utilizada para as análises dos materiais estudados foi de 15kV em baixo vácuo. A solução foi dissolvida em álcool isopropílico e, logo, uma gotícula de amostra diluída foi seca sobre um substrato de cobre. As ampliações variaram de 750x a 7000x. Os detalhes sobre as condições de operação para a aquisição das imagens, tais como tamanho de "spot" e distância de trabalho (WD), bem como sobre as ampliações das regiões observadas estão disponíveis na barra de escala das micrografias. As imagens da microscopia foram usadas para avaliar a morfologia dos materiais que compõem a solução e também para obter uma indicação da composição química.

3.2.2 Caracterização de composição química e mineralógica

A caracterização de composição química e mineralógica requer-se para conhecer com exatidão que materiais compõem o produto comercial utilizado como fonte de nanopartículas de C-S-H, para assim conhecer que outros compostos estão presentes, e poder entender os efeitos secundários produzidos por estes.

Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

O pó da amostra liofilizada com nanopartículas de C-S-H foi submetido a análise de espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier para sua caracterização, onde foi utilizado um equipamento de marca Nicolet modelo 6700 com montagem de acessório de Refletância Total Atenuada ou ATR, pelas suas siglas em inglês. Tendo em vista que a análise é realizada com ATR não é preciso preparar a amostra com KBr.

Por meio desta análise, realiza-se a caracterização de diferentes compostos para identificar os grupos funcionais presentes nas amostras. Através da análise dos difratogramas com ajuda do software OMINC é possível comparar os dados obtidos com as bases de dados e assim obter uma noção dos compostos presentes na amostra.

A comparação do espectro obtido da amostra liofilizada com o espectro do C-S-H, foi efetuada com os dados obtidos na revisão literária dos grupos funcionais e o difratograma típico do C-S-H (TAYLOR, 1976), pois este espectro não existe na base de dados OMINIC.

Essa técnica é sensível à estrutura e à heterogeneidade do material, pois reflete as vibrações características dos grupos de átomos, e é por isso que eles são usados para identificar especialmente os grupos orgânicos. Por este motivo, esta análise não é completamente concludente e, por isso, precisa-se realizar outras técnicas de caracterização para complementar e poder ter total certeza da composição do produto comercial utilizado como fonte de nanopartículas de C-S-H.

Difração de Raio-X (DRX)

Neste trabalho, os difratogramas foram obtidos em um aparelho Bruker D8 Focus equipado com uma fonte de raios-x de cobre. Os valores de 2θ variaram de 10° a 80° com uma taxa de $2^\circ/\text{min}$, passo de $0,05^\circ$ e tempo de contagem de 1 segundo. Através da análise dos difratogramas, é possível avaliar as fases cristalinas presentes no material, sendo identificadas com auxílio do software Jade, comparando os dados obtidos com o banco de dados. Uma vez obtidos todos os resultados das técnicas de caracterização, foi possível estabelecer, com maior certeza, os materiais que fazem parte da solução junto com as nanopartículas de C-S-H.

Para um determinado comprimento de onda, a rede cristalina fornece um máximo de intensidade em ângulos de incidência específicos, segundo a lei de Bragg. Dessa maneira, não é possível observar materiais amorfos nem nanométricos.

Espectroscopia de fluorescência de Raio-X (FRX)

Esta análise foi realizada utilizando o equipamento Shimadzu EDX-720, um espectrômetro de fluorescência de raio-X por energia dispersiva, com detectores de titânio-urânio e sódio-escândio, que possui a capacidade de identificar elementos com número atômico Z em torno de, no mínimo, 12.

Esta técnica baseia-se no estudo das emissões de fluorescência geradas após a excitação de uma amostra por meio de uma fonte de raios X. A radiação incide sobre a amostra excitando os átomos presentes nela, que por sua vez emitem radiação característica. Essa radiação afeta um cristal analisador que difrata em um ângulo (θ) dependendo do seu comprimento de onda (λ) pela lei de Bragg.

Esta técnica de análise é elementar da composição “bulk” para caracterizar a composição de elementos químicos de algum material, mas não é preciso para caracterizar as fases individuais de materiais heterogêneos, sendo necessário realizar outras técnicas complementares para este fim.

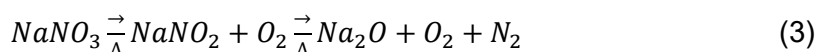
Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

Esta técnica é utilizada em conjunto com a morfologia por microscopia eletrônica no microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL modelo JSM-7001, para que se obtenha uma indicação da composição química dos compostos presentes na solução, identificados na análise morfológica. Também foi realizado o mapeamento de distribuição de elementos químicos para assim ter-se uma maior certeza dos compostos que poderiam existir na amostra.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da amostra liofilizada fornece a curva de termogravimetria (TG), que apresenta a variação mássica das amostras, expressa em %, e sua derivada (DTG). Esta análise foi realizada no equipamento SDT Q600 da TA Instruments, elevando a temperatura até 1000°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em uma atmosfera inerte de N₂. A derivada expressa a presença de picos definidos que representam a perda de constituintes da amostra devido à elevação da temperatura.

A equação 3, apresenta a reação de combustão do nitrato de sódio até o estágio final, obtendo oxido de sódio sólido, oxigênio gasoso e nitrogênio gasoso. Esta equação é utilizada para obter o teor do nitrato de sódio na solução comercial com nanopartículas de C-S-H.



3.3 AVALIAÇÃO EM PASTA DE CIMENTO

As pastas de cimento a serem utilizadas foram definidas com relação água-cimento de 0.44. Tal relação é a recomendada pelas normativas API 10A para cimento Portland Classe G, que foi o utilizado para todos os ensaios.

Para definir a formulação da pasta base foi preciso, primeiramente, controlar a decantação da mesma com goma chantam, um material amplamente utilizado na indústria petrolífera, que reduz a decantação ao incrementar a viscosidade intersticial da água (NELSON, 1990), estabilizando, assim, os grãos do cimento em suspensão.

Para identificar a concentração a ser utilizada realizou-se um teste de decantação visual, descrito na regulamentação API 10B, incrementando a quantidade de goma até obter 0% de decantação. Entretanto, esta goma não exerce nenhum efeito sobre a cinética da hidratação ou dureza final da pasta, concluindo que a melhor concentração é de 0.05% em base à massa do cimento.

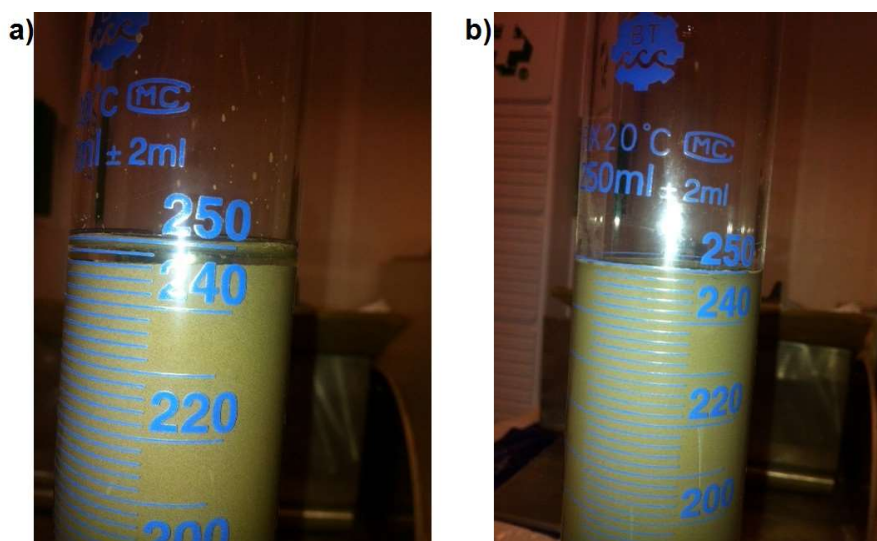


Figura 3.2 - Teste de decantação visual. a) Pasta sem adição de goma chantam. b) Pasta com adição de 0.05% goma chantam.

Uma vez estabelecida a formulação base da pasta de cimento, foram definidas as seguintes concentrações para a adição da solução com nanopartículas de C-S-H em porcentagem massa/massa com relação ao cimento anidro: 0%, 0.5%, 2% e 5%. Foram então realizadas as análises comparativas do efeito das nanopartículas, levando em consideração que 6% m/m é a concentração máxima recomendada pelo fabricante.

As pastas foram misturadas conforme as formulações descritas no início do capítulo e foram avaliadas sob três tipos de condições de temperatura nos diferentes ensaios como segue na tabela embaixo.

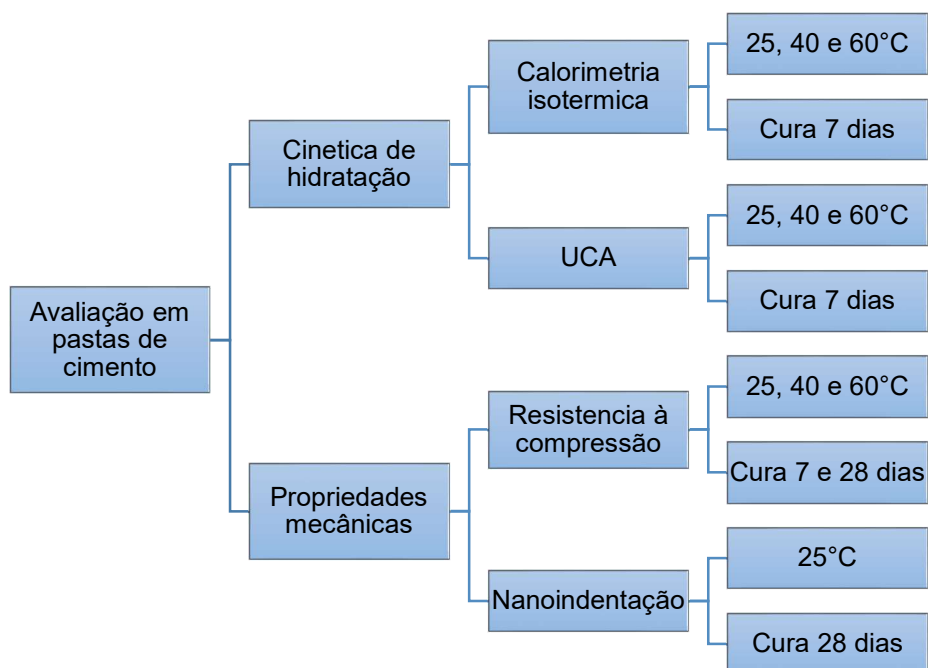


Figura 3.3 - Esquema dos métodos de avaliação das pastas de cimento.

3.3.1 Cinética de reação

Calorimetria isotérmica

Esta é uma técnica que mede as variações de calor liberado ou absorvido por um corpo de prova, sendo possível conhecer o fluxo de calor e a energia liberada pela amostra originada pela reação de hidratação. Neste ensaio, foram misturadas as pastas com as formulações acima descritas e mantidas no calorímetro durante 7 dias para que a reação de hidratação estivesse completa.

O procedimento de mistura foi realizado em beakers de vidro para 40 gramas de pasta de cimento hidratado, adicionando primeiro a goma chantam na água e, posteriormente, adicionando a solução com nanopartículas de C-S-H, misturando com bastão de vidro até à homogeneização, para, em seguida, adicionar o cimento anidro nesta solução líquida, misturando então com o bastão de vidro por 90 segundos para obter a pasta de cimento hidratado homogênea. Desta mistura tomavam-se 5 gramas aproximadamente de pasta e adicionavam-se em uma ampola de vidro, selando-a e transferindo-a ao calorímetro para começar o teste. O tempo médio desde o início da

hidratação do cimento com a solução até o início do ensaio foi de 3 minutos, aproximadamente.

Para estes ensaios foi utilizado o equipamento TAM Air, o qual era estabilizado na temperatura de ensaio antes de serem inseridas as amostras. O material usado como referência para o controle de calor foi água em uma quantidade de 2.24 gramas, a qual tem um calor específico equivalente a aproximadamente 5 gramas de pasta de cimento. Os valores de calor e de fluxo de calor foram normalizados pela massa de cimento na mistura para poder realizar uma comparação mais adequada.

Com esta técnica é possível observar a evolução do fluxo de calor nas cinco etapas (TAYLOR, 1990) descritas no item 2.3. Porém, a primeira etapa ocorre em faixas de tempo muito rápidas durante o processo de mistura e transferência no calorímetro mascarando os valores com o equilíbrio da temperatura no início do teste quando a ampola entra no calorímetro, e a etapa II não vai ser analisada neste trabalho, pois o escopo está focado na aceleração.

Velocidade de pulso ultrassônico (UCA)

As análises de evolução da resistência à compressão não destrutivas foram realizadas nos equipamentos conhecidos como UCA, pelas siglas em inglês de *Ultrasonic Cement Analyzer*. Esses consistem em enviar um pulso ultrassônico através de um corpo de prova para, de acordo com a velocidade do mesmo, calcular a resistência à compressão que estes teriam. Esta é uma forma indireta de avaliar a cinética de hidratação das pastas de cimento através do seu processo de endurecimento e pega durante os primeiros 7 dias de hidratação. O equipamento utilizado para estes testes foi um Chandler modelo 4265.

3.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas são analisadas para que se conheça qual pode ser o diferencial da adição de nanopartículas de C-S-H aplicado na indústria de petróleo e gás, nos parâmetros de interesse nas operações de cimentação de poços, como são a resistência à compressão no curto e longo prazo. Mas neste trabalho busca-se entender o comportamento na escala nanométrica que justifique o comportamento da resistência à compressão na escala macrométrica.

Resistência à compressão

Para a realização deste ensaio, seguiu-se a metodologia do Instituto Americano do Petróleo (API)-10A. Para tal pesa-se cada material com tolerância máxima de 0,1%, e adiciona-se a goma chantam na água dentro de um misturador de vidro de capacidade máxima de 1L. Em seguida adiciona-se a solução com nanopartículas de C-S-H e mistura-se por 10 segundos a 1000RPM. Em seguida, se adiciona o cimento anidro durante 15 segundos a 4000RPM, para finalmente aumentar a rotação a 12000RPM ai deixando a pasta por 35 segundos. Posteriormente, a pasta misturada é vertida em cilindros de 70mm de comprimento e 25mm de diâmetro, selando-os com membranas de parafina plástica para evitar infiltração de água. Os cilindros são então deixados em banho-maria nas temperaturas dos ensaios durante 7 e 28 dias. Foram realizados 3 corpos de prova para cada formulação em cada temperatura por idade. Posteriormente à cura do cimento, os cilindros foram desmoldados, cortados e faceados para obtenção de corpos de prova cilíndricos de 25mm de diâmetro por 50mm de altura. Esses cilindros foram submersos em álcool etílico por 3 dias para interromper o processo de hidratação logo após o faceamento.

Ensaio de compressão uniaxial foram realizados em uma prensa hidráulica servo-controlada Wykeham Ferrance com célula de carga de 250 KN e velocidade de carregamento constante de 0,3 mm/min até suas respectivas rupturas, obtendo-se a resistência à compressão por meio destrutivo da pasta para as idades de 7 e 28 dias, nas temperaturas de 25°C, 40°C e 60°C.

Nanoindentação

Esta técnica serve para medir as propriedades mecânicas na escala nanométrica dos compostos fundamentais de algum material. No caso específico deste trabalho procura-se utilizá-la para conhecer a distribuição das fases heterogêneas do cimento hidratado, especificamente as fases do C-S-H de baixa, alta e ultra alta densidade. O ensaio foi realizado utilizando o equipamento da MTS, modelo nanoindenter G200. As pastas utilizadas foram curadas sob condições de temperatura descritas anteriormente no item 3.3.1 durante 28 dias, sendo então interrompido o processo de hidratação com álcool etílico durante 3 dias.

Antes de realizar este ensaio é preciso preparar as amostras, já que estas precisam ser as mais planas possíveis, evitando todo tipo de rugosidade e diferenças de alturas. Para tal, cada uma das amostras hidratadas por 28 dias foi colocada em resina epóxi, deixando-a endurecer por 5 dias, para depois fazer o polimento utilizando

uma politriz automática Struers modelo Tergamin 20, com rotação de 150RPM tanto do disco como das amostras, utilizando discos com gramatura de 125, 70, 40, 15, 9 e 6 micrómetros, consecutivamente, para ter um polimento final com panos com pó de diamante de 3 e 1 micrómetro, deixando cada amostra 20 minutos por cada tipo de disco.



Figura 3.4 - Amostras de 28 dias depois do polimento

Esta técnica consiste em estabelecer contato entre um indentador de diamante de propriedades mecânicas conhecidas, e o material indentado para o qual as propriedades mecânicas são de interesse e, posteriormente, medir a profundidade de penetração h como função da carga P e a rigidez S . As propriedades obtidas são a dureza H e o módulo de elasticidade de indentação E , definido pelas equações (OLIVER e PHARR, 1992):

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (4)$$

$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{S}{\sqrt{A_c}} \quad (5)$$

$$h_a = \left\{ \frac{(\pi-2)2}{\pi} \right\} \frac{P_{max}}{dP/dH} \quad (6)$$

A ponta do indentador, tipo Berkovich, foi calibrada utilizando uma amostra padrão de sílica fundida, seguindo o método da ISO 14577, para determinar a área de contato da ponta em cada profundidade.

Um teste típico de indentação é composto por uma carga e uma resposta de descarga, como é apresentado na figura 3.5. A inclinação da descarga pode ser usada como uma medida das propriedades elásticas do material. O comportamento do material durante a descarga é assumido como puramente elástico. A partir da curva obtem-se os parâmetros de carga P e com as equações calcula-se o módulo de elasticidade E e a dureza H .

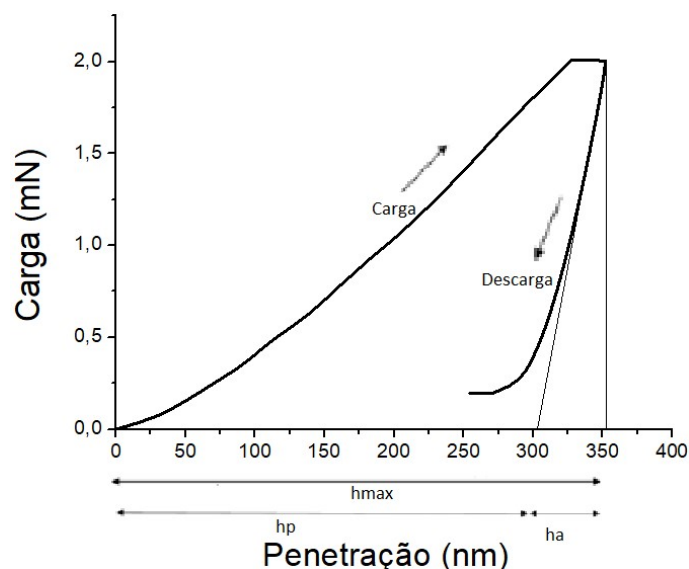


Figura 3.5 - Esquema da carga de vs a penetração durante uma indentação nos testes.

Os parâmetros utilizados para estas análises foram tomados de MENDOZA et al., 2015: carga máxima aplicada 2 mN, carga aplicada por 10 segundos, mantida por 5 segundos e finalmente liberada em 5s. Estes testes de nanoindentação foram realizados em uma matriz por amostra de tamanho 10x10, considerando um coeficiente de Poisson do cimento de 0,15. O espaçamento entre indentações foi tomado como sendo de 15 μ m. Tal espaçamento foi utilizado devido à composição heterogênea do cimento hidratado, para evitar assim, uma alta penetração e indentar várias fases ao mesmo tempo, mascarando o resultado real de cada uma das fases do C-S-H presentes nos corpos de prova.

Com os dados obtidos pelas nanoindentações foram feitos mapas de contorno do módulo elástico, separando cada fase do cimento por cores. Análises estatísticas foram realizadas para estudar a frequência de formação de cada uma das fases presentes do C-S-H no cimento hidratado, de acordo com o método de CONSTANTINIDES et al., 2003.

4 RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÃO DA SOLUÇÃO COM NANOC-S-H

Nesta seção apresentam-se os resultados obtidos dos dois tipos de caracterizações: a caracterização textural e a caracterização química e mineralógica, para conhecer na totalidade a composição do produto comercial utilizado e as propriedades das nanopartículas de C-S-H nele presentes.

4.1.1 Caracterização textural

A distribuição do tamanho de partícula na solução é apresentada na figura 4.1. Verifica-se que estas nanopartículas não possuem um diâmetro definido, mas uma faixa de tamanhos. Nesta análise, encontrou-se que 10% das partículas possuem tamanho de diâmetro menor que 12.4nm (d10). O diâmetro médio das partículas (d50) é de 21.4nm e o diâmetro máximo de 90% das partículas vale 52.3nm (d90). Nesta mesma análise, foi possível estimar o valor da área superficial específica das partículas em solução.

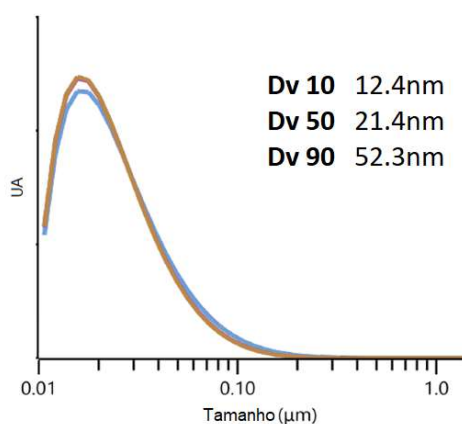


Figura 4.1 – Distribuição do tamanho de partícula de solução de nanopartículas de C-S-H

O valor obtido da área superficial específica das nanopartículas de C-S-H em solução, é apresentado na Tabela 4.1, junto com os valores teóricos.

Tabela 4.2– Área superficial específica do C-S-H.

Área superficial específica (m ² /g)	
Via úmida	289
C-S-H teórica	80-320 (THOMAS et al, 1999)

Realizou-se a microscopia eletrônica de varredura na solução com nanopartículas de C-S-H. com aumentos de 2500x até 7000x, enxergando tamanhos de até 1 μ m, não conseguindo ter maiores aumentos pela capacidade do equipamento.

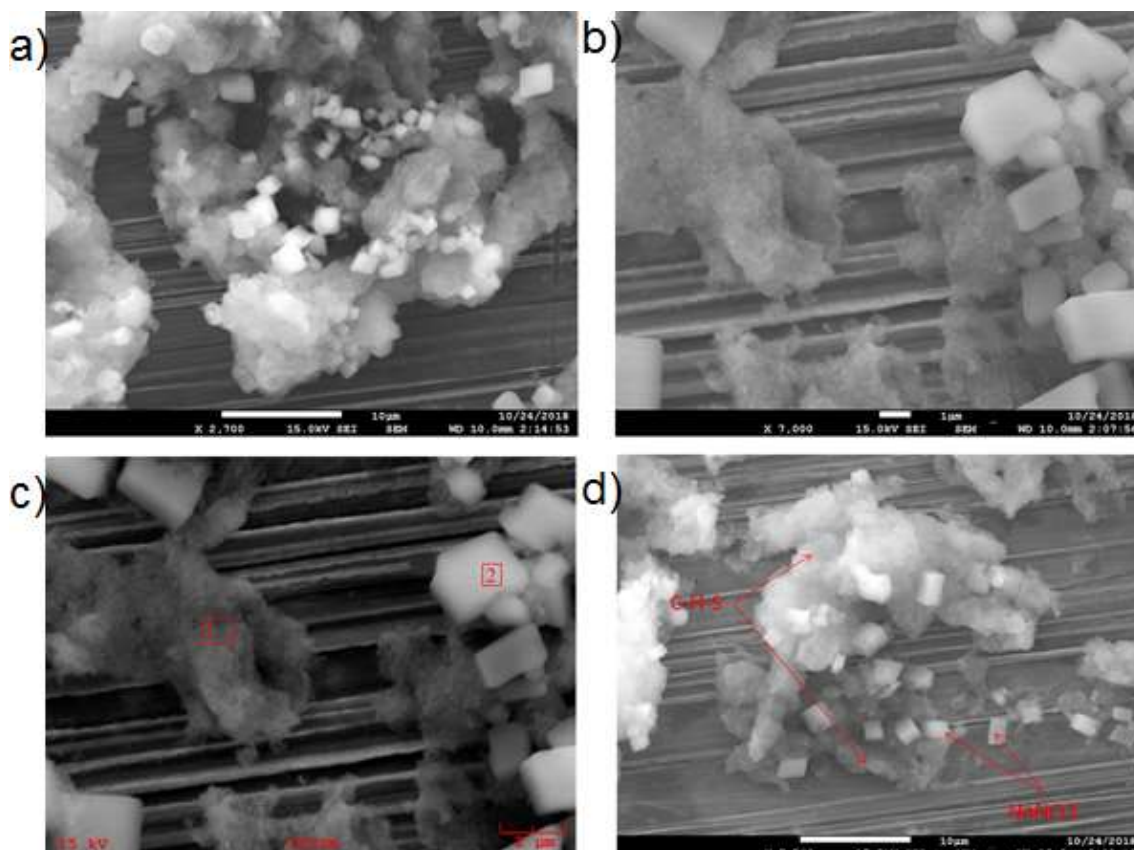


Figura 4.2 – MEV de amostra de solução com nanopartículas de C-S-H. a) aumento 7000x, 1 μ m. b) aumento 2700x, 10 μ m. c) aumento 2500x, 10 μ m.; d) aumento 6500x, 2 μ m.

As imagens do MEV na figura 4.2 apresentam dois tipos de morfologias de diferentes tamanhos presentes na solução com nanopartículas: uma aparentemente cúbica e outra com aglomerações de partículas gerando uma estrutura amorfa.

Para tentar conhecer melhor a composição química destes materiais de morfologias diferentes, realizou-se a análise de espectroscopia de EDS nos pontos marcados como 1 e 2 na imagem figura 4.2 (c).

4.1.2 Caracterização de composição química e mineralógica

Para fazer a caracterização de composição, foi realizada a análise de EDS nos pontos apresentados na figura 4.3. O ponto 1 correspondente às morfologias associadas com aglomerações de C-S-H, e o ponto 2 correspondente às morfologias cúbicas. Os espectros são expostos nas figuras 4.4 (a) e (b) respectivamente e os elementos

apresentados na tabela 4.4. Devido ao fato de o analito do EDS ser de sódio, não aparecem elementos menores do que ele na tabela.

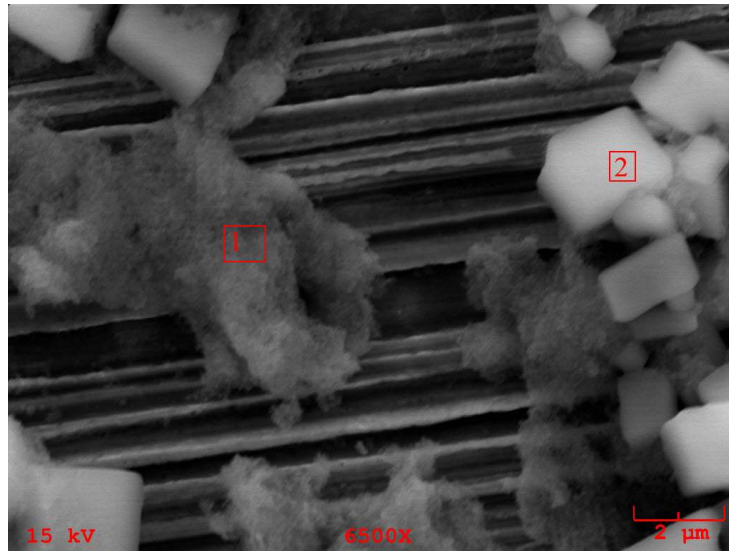


Figura 4.3 – Pontos selecionados para análise de EDS no MEV.

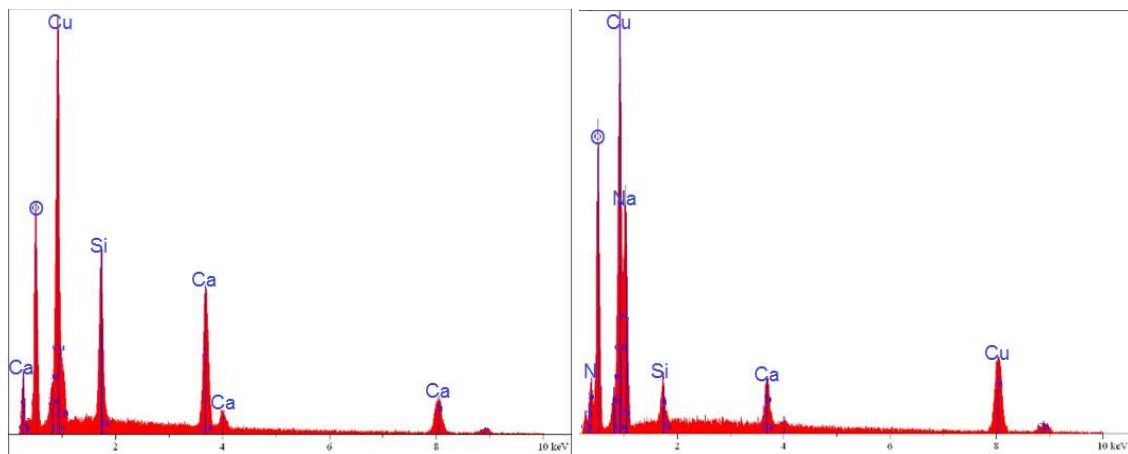


Figura 4.4 – Espectro pontos (a) 1 e (b) 2 da figura 4.4.

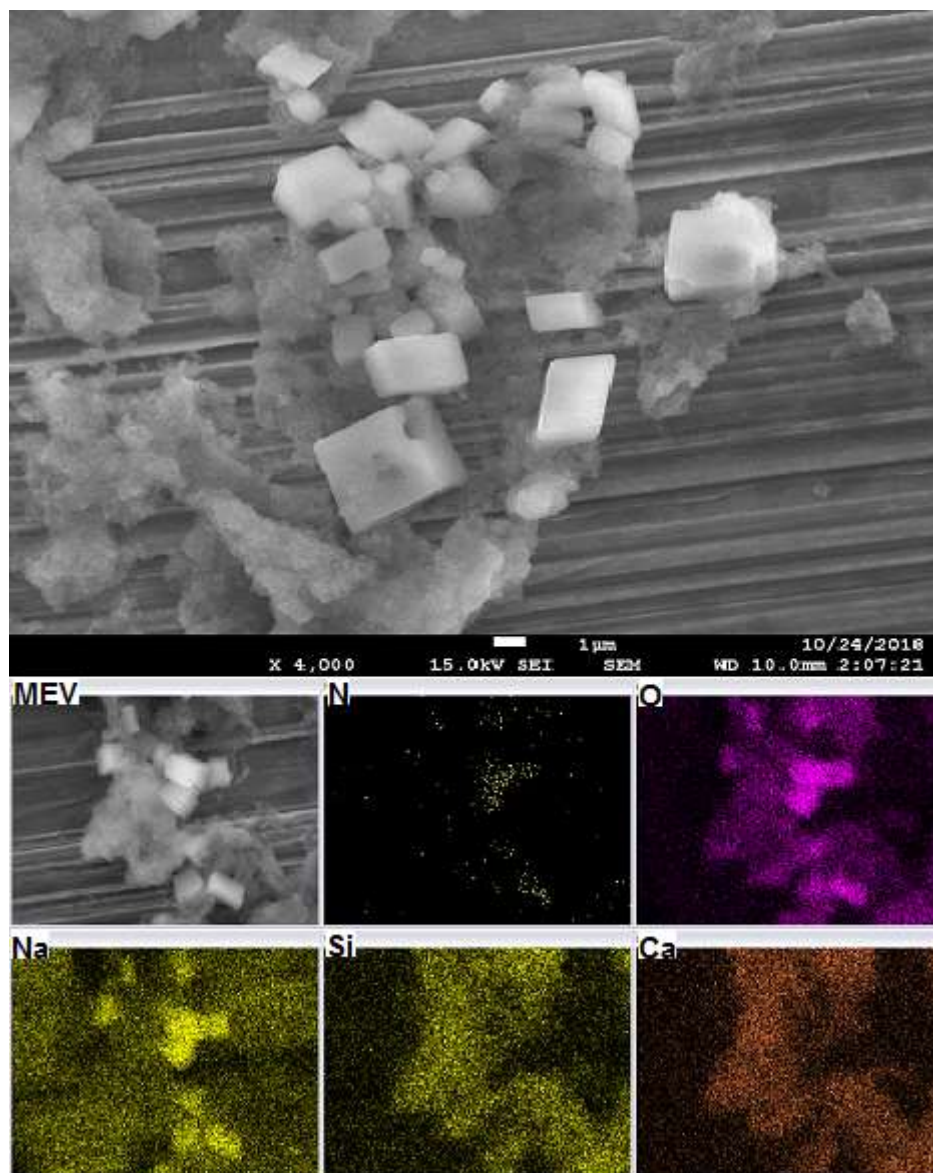


Figura 4.5 – Mapa de elementos químicos de uma imagem do MEV.

Tabela 4.2 – Composição elementar do EDS do MEV.

Elemento	Porcentagem
Si	49.58
Ca	50.42

A composição elementar do EDS do MEV indica a presença de Ca e Si com relação Ca/Si de aproximadamente 1, sendo compatível com valores típicos da tobermorita (TAYLOR, 1986). Os outros elementos que aparecem no espectro como sódio e nitrogênio não podem ser quantificados devido ao detector do equipamento. Mas com ajuda do espectro apresentado na figura 4.4 e o contraste químico da figura 4.5, pode-se concluir que, além de Ca e Si, a solução tem presença de elementos como

nitrogênio e sódio. No espectro da figura 4.4 aparece o cobre, mas este é do substrato onde foi colocada a amostra.

Para corroborar estes resultados, análises de espectroscopia de fluorescência de raio-X (FRX) foram realizadas na amostra liofilizada, verificando que os elementos de maior presença na solução são Ca e Si, como pode ser observado na tabela 4.3. É importante esclarecer que devido ao fato de que o equipamento funciona por EDS com analitos de Na-Sc os elementos de número atômico Z menores a 11 não são detectados na análise.

Tabela 4.3 – Dados de caracterização por FRX (PPC: perda por calcinação)

Formula	Porcentagem
CaO	34.601
SiO₂	10.405
SO₃	0.824
K₂O	0.242
SrO	0.017
PPC	53.91

Tanto a caracterização por EDS como a espectroscopia por fluorescência de raios-X indicam que há presença de cálcio e silício, sendo as estequiometrias obtidas pela análise de FRX. Pode-se concluir pela existência do silicato cálcico hidratado, sendo que não foi possível caracterizar qual o segundo material que compõe a solução.

Visto que ainda não se conseguiram evidências conclusivas sobre a natureza das morfologias cúbicas, foi realizada uma análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier na amostra da solução com nanopartículas de C-S-H liofilizada. O bjetivo desta análise foi conhecer quais possíveis composições químicas estão presentes na solução, tendo sido obtido o espectro de transmitância da figura 4.6. Foram identificadas as bandas de transmitância associadas com as vibrações de enlaces característicos.

Uma busca na base de dados do Software Omnic identificou a presença de bandas de absorbância similares às do nitrato de sódio, assim como enlaces de moléculas hidratadas compatíveis com o C-S-H. Comparando os picos obtidos no laboratório das figuras 4.7 e 4.8 com os picos característicos do C-S-H obtidos na literatura (TAYLOR, 1976) e os picos de nitrato de sódio obtidos a partir da base de dados do software Omnic, respetivamente, encontrando que eles correspondiam muito bem. Os picos principais foram resumidos na tabela 4.4 para uma melhor compreensão.

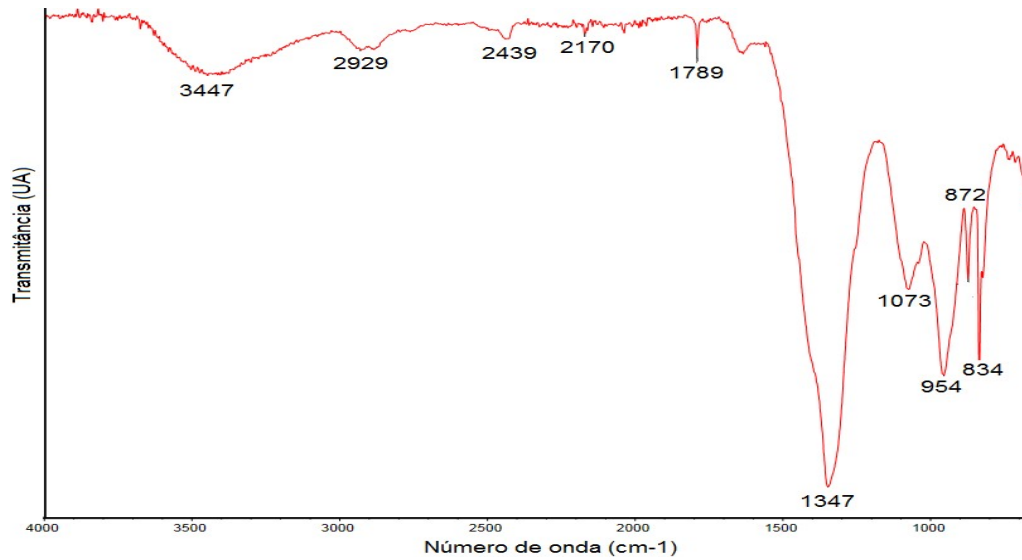


Figura 4.6 – Espectro de transmitância da amostra solução com nanopartículas liofilizada.

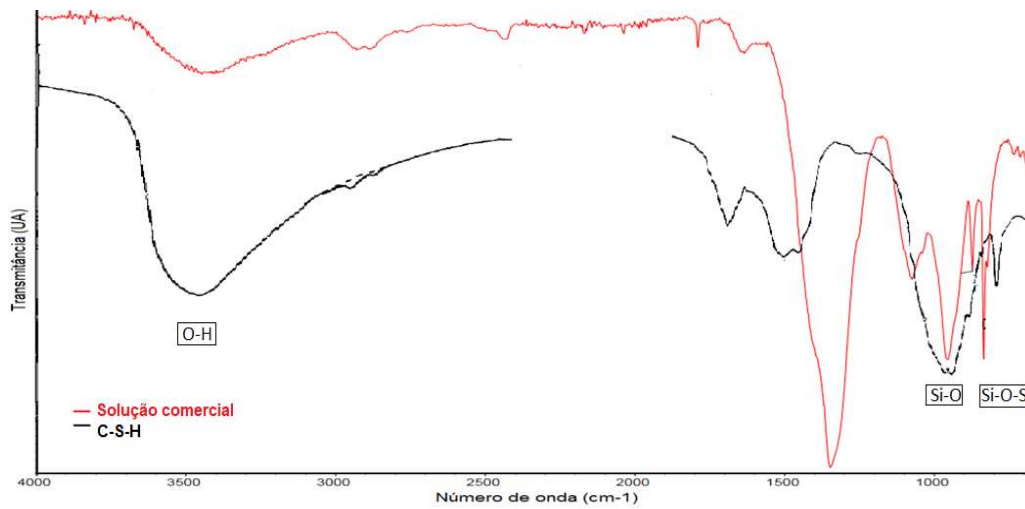


Figura 4.7 – Comparativo do espectro de transmitância da amostra contra a do C-S-H da literatura (TAYLOR, 1976).

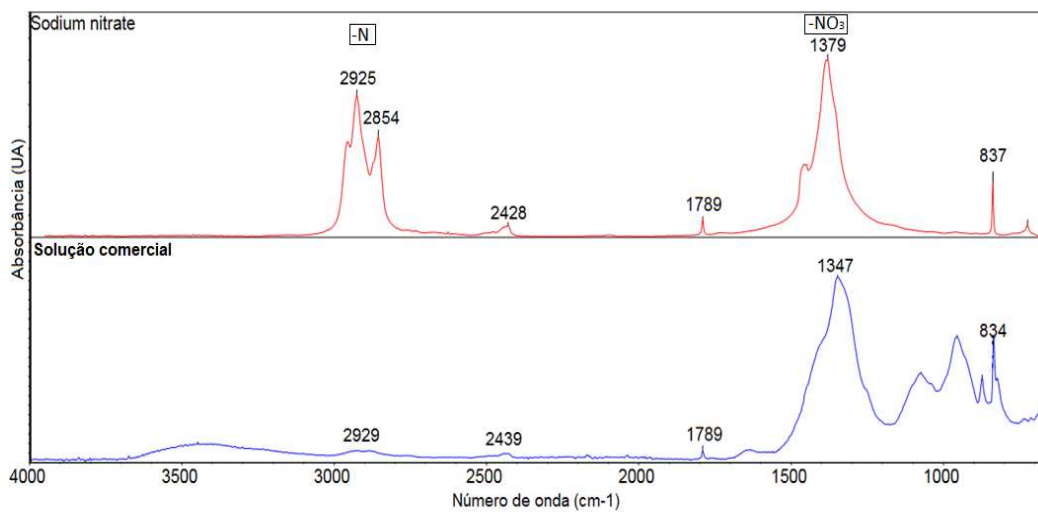


Figura 4.8 – Comparativo do espectro da absorbância da amostra (azul) contra a do nitrato de sódio da biblioteca do software Omnic (vermelho).

Tabela 4.4 – Picos dos espectros de transmitância do FTIR (tipos de enlaces obtidos de MILLER, 1952 e SHI et al., 2018)

Número de onda (cm ⁻¹)	830	950	1070	1350	2929	3450
Enlace característico	Si-O-Si	Si-O	Si-O	NO ₃	-N	O-H
Solução	√	√	√	√	√	√
C-S-H	√	√	√			√
NaNO₃				√	√	

A análise dos espectros de transmitância das Figuras 4.6 a 4.8 indica que todos os picos da espectrometria estão bem definidos e pode-se atribuir a possibilidade de presença de C-S-H e nitrato de sódio na solução com nanopartículas de C-S-H.

Para confirmar a presença de nitrato de sódio, já que este é um composto com estrutura cristalina definida, foi realizada a análise de difratometria por Raio-X, obtendo o difratograma registrado na figura 4.9. É possível observar que o único material cristalino existente na amostra é nitrato de sódio, confirmando, dessa forma, os resultados obtidos pela espectroscopia de infravermelho, que indicaram que o segundo composto presente na solução era nitrato de sódio, junto com o principal C-S-H. Devido ao fato de o silicato cálcico hidratado ter uma estrutura cristalina nanométrica (RICHARDSON, 2004), este não consegue ser identificado na análise de DRX, sendo que por este motivo não aparece no difratograma.

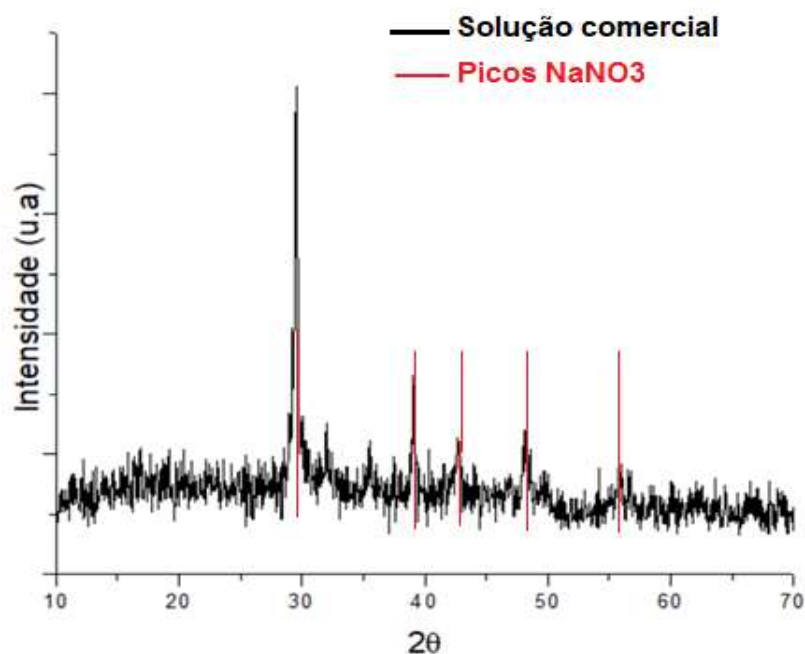


Figura 4.9 – Difratograma de difração por raio-X, com os picos característicos do NaNO₃ segundo a base de dados Jade.

Com os diversos resultados obtidos pelas diferentes técnicas de caracterização, pode-se afirmar que silicato de cálcico hidratado encontra-se no produto comercial analisado neste trabalho, aparecendo como nanopartículas com área superficial específica de 289 m²/g suspensas em solução aquosa de NaNO₃.

Este sal de NaNO₃ funciona como dispersante para evitar a aglomeração das nanopartículas de C-S-H, aumentando o pH da solução e ionizando-se para alterar a carga superficial das mesmas (ZHANG, 2014). É devido à alta solubilidade do nitrato de sódio que, quando as amostras se secavam, este aparecia na forma cristalina. Desta forma, mascarava os resultados de área superficial do BET, mas quando realizada a análise com o método de dispersão laser em via úmida, encontraram-se valores elevados da área superficial e nanométricos do tamanho de partícula.

Conhecendo que os produtos que compõem a solução comercial analisada neste trabalho são nanopartículas de C-S.H e nitrato de sódio, realizou-se a análise termogravimétrica para obter o teor de cada um dos componentes.

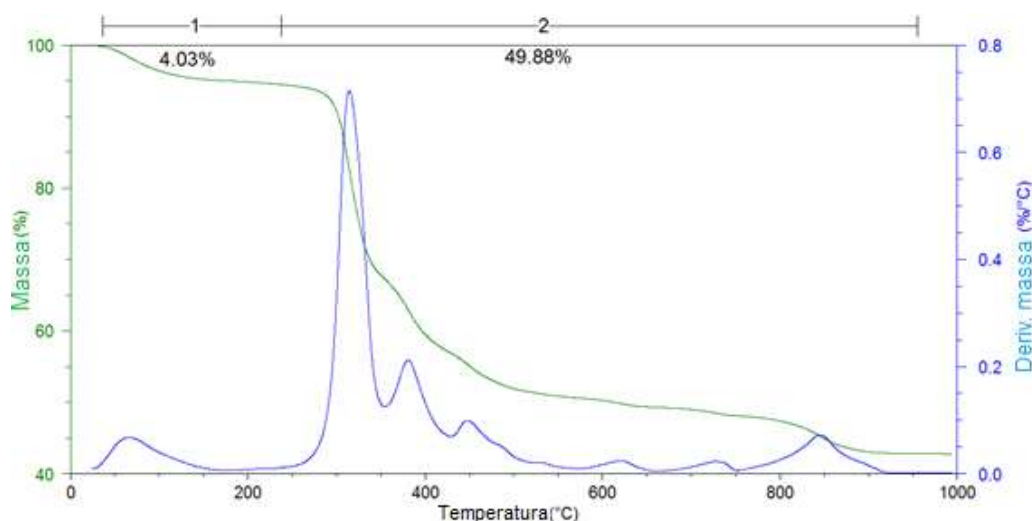


Figura 4.10 – Análise termogravimétrica da solução liofilizada.

Na figura 4.10, podem ser observados diversos picos, os quais ser situados em duas regiões delimitadas na parte superior do gráfico: a região 1 situada entre as temperaturas de 40°C e 300°C, com a presença de um pico, corresponde à perda de H₂O do C-S-H; e a região 2 situada entre as temperaturas de 300°C e 910°C, com a presença dos picos da decomposição por combustão de NaNO₃. Apresentando os valores percentuais em massa de cada uma das etapas.

Tomando como base de cálculo uma amostra de 100% NaNO_3 , a percentagem em massa de gás liberado depois da decomposição por combustão seria de 63,5% de acordo com a Equação 3. Comparando este valor com o valor liberado no material liofilizado da solução analisada de 49,88%, podemos calcular que o teor de nitrato de sódio presente na fase sólida da solução com nanopartículas de C-S-H é de aproximadamente 78,6%. Corrigindo pela quantidade de sólidos na solução aquosa, obteve-se um total de 15,72% de nitrato de sódio na solução.

4.2 AVALIAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO

Nesta seção, serão apresentados e discutidos os resultados da mistura das diferentes concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H nas formulações das pastas de cimento, observando o efeito destas nanopartículas na cinética da reação de hidratação, na resistência à compressão e os módulos de elasticidade da matriz do cimento hidratado por meio de nanoindentações.

4.2.1 Cinética da reação de hidratação

Cada formulação de pasta foi analisada por meio de calorimetria isotérmica. Inicialmente foi verificado se a solução com as nanopartículas de C-S-H atua como aditivo na pasta de cimento, por efeito de nucleação, ou se atua como material cimentante com potencial atividade pozolânica.

Para confirmar o tipo de função das nanopartículas de C-S-H realizaram-se 2 bases de cálculos para a pesagem: 1) assumindo que as nanopartículas de C-S-H têm função de aditivo, obtendo a quantidade destas como uma adição de percentagem em massa do cimento anidro, em relação água/cimento (a/c), e 2) assumindo que as nanopartículas de C-S-H têm função de material cimentante, obtendo as quantidades destas como uma substituição de percentagem em massa do cimento anidro, em relação água/material cimentante (a/mc).

Em vista disso, foram analisadas as pastas a 25°C sob ambas as hipóteses, obtendo o gráfico da figura 4.11.

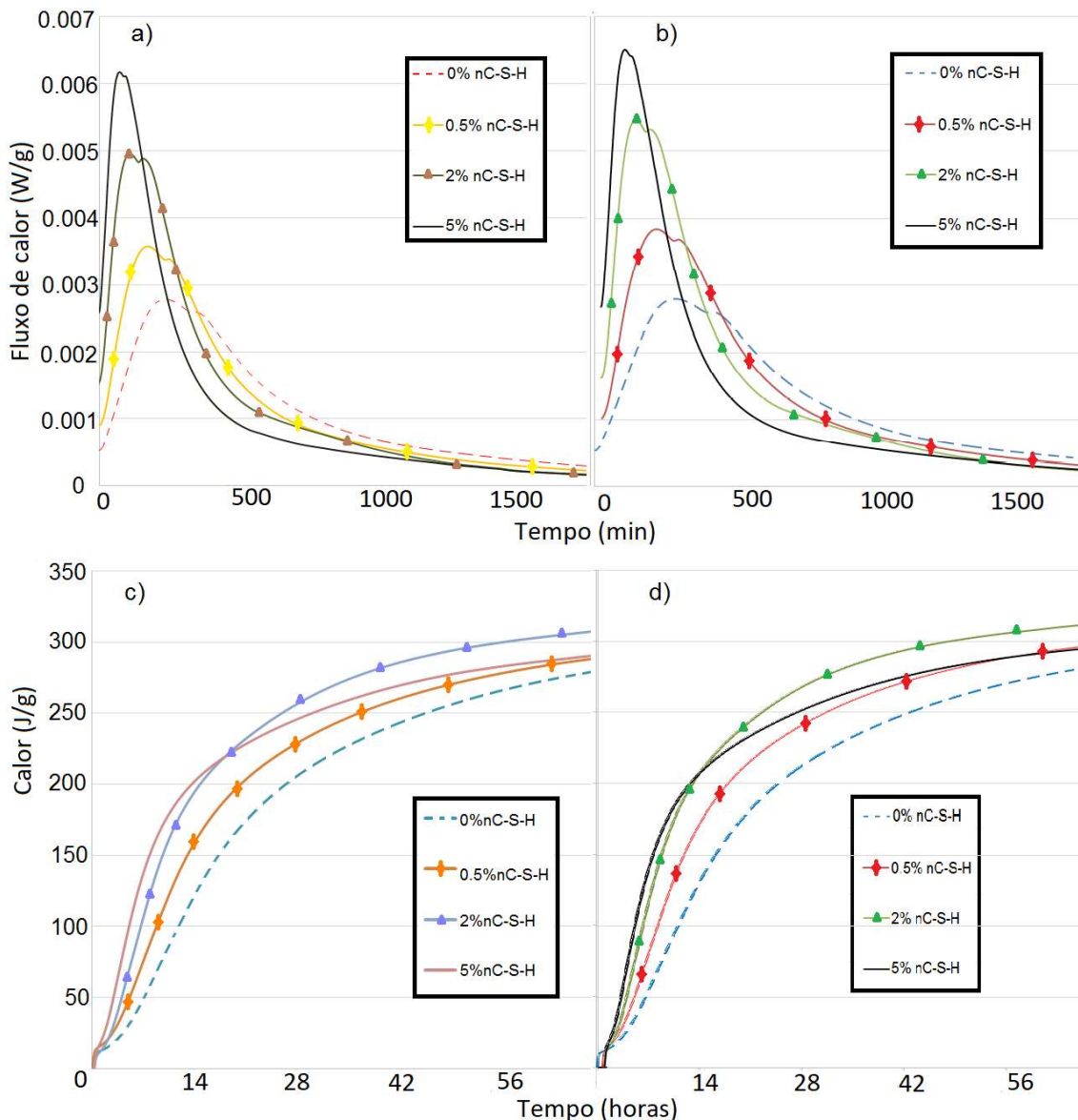


Figura 4.11 - Calorimetria das diferentes formulações. (a) Fluxo de calor com base de cálculo das nanopartículas como aditivo da pasta (a/c), (b) Fluxo de calor calculo como material cimentante (a/mc), (c) Calor liberado com base de cálculo como aditivo da pasta (a/c), (d) Calor liberado com base de cálculo como material cimentante,

Na figura 4.11, pode-se observar que o fluxo de calor normalizado e o calor total liberado são ligeiramente menores quando se considera que as nanopartículas de C-S-H possuem função de aditivo da pasta de cimento. Adicionalmente, é conhecido que estas nanopartículas não possuem características pozolanicas, tendo em vista que não consomem hidróxido de cálcio para produzir mais C-S-H. Este é o motivo pelo qual não são consideradas material cimentante.

Uma vez definido que a solução com nanopartículas de C-S-H não apresenta características como substituto do cimento, continuou-se testando quatro formulações para cada temperatura considerando as nanopartículas de C-S-H como aditivo, obtendo

os resultados da evolução do fluxo de calor normalizado por grama (W/g) na figura 4.12 e a quantidade do calor liberado normalizado (J/g) exposto na figura 4.13.

Uma vez que nas análises de caracterização da solução com nanopartículas de C-S-H, descobriu-se a presença de nitrato de sódio (NaNO_3), material que é conhecido por exercer efeito de aceleração na pasta de cimento (ROYCHAND et al., 2015) foi realizada também análise de calorimetria na temperatura de 25°C , com NaNO_3 de grau analítico de 99% de pureza, utilizando a formulação 0% nC-S-H com adição de 4% (massa de NaNO_3 / massa do cimento em pó). Esta concentração corresponde à quantidade de NaNO_3 presente na pasta com formulação de 5% da solução com nanopartículas de C-S-H, que é a máxima quantidade analisada neste trabalho. Visou-se, desta forma, separar o efeito exercido pelo NaNO_3 do efeito das nanopartículas de C-S-H. Os resultados desta análise encontram-se nas figuras 4.12 e 4.13.

Na figura 4.12, é possível observar que, com a adição das nanopartículas de C-S-H, a etapa de aceleração da hidratação (ver item 2.3) é acelerada. Desta forma, são antecipadas as etapas de desaceleração e estabilização. É também observado que o nitrato de sódio acelera a etapa de aceleração da hidratação, em comparação com a formulação 0% nC-S-H, mas não consegue apresentar uma maior aceleração que aquela exercida pelas diferentes concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H.

Os resultados apresentados nas figuras 4.12 e 4.13 indicam também que o aumento das temperaturas de cura e análise acelera a reação proporcionalmente conforme relatado por (HEWLETT, 2004).

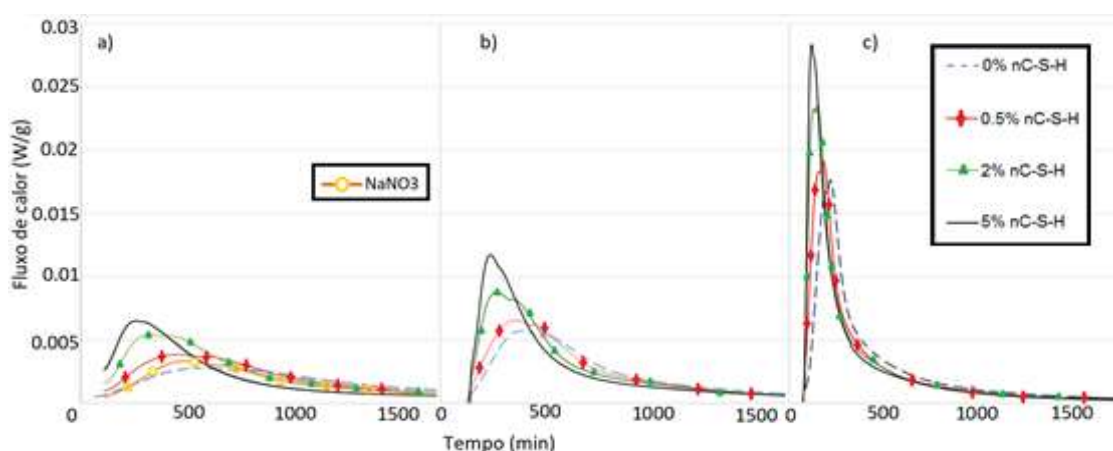


Figura 4.12 – Fluxo de calor das diferentes formulações e temperaturas a) 25°C b) 40°C c) 60°C .

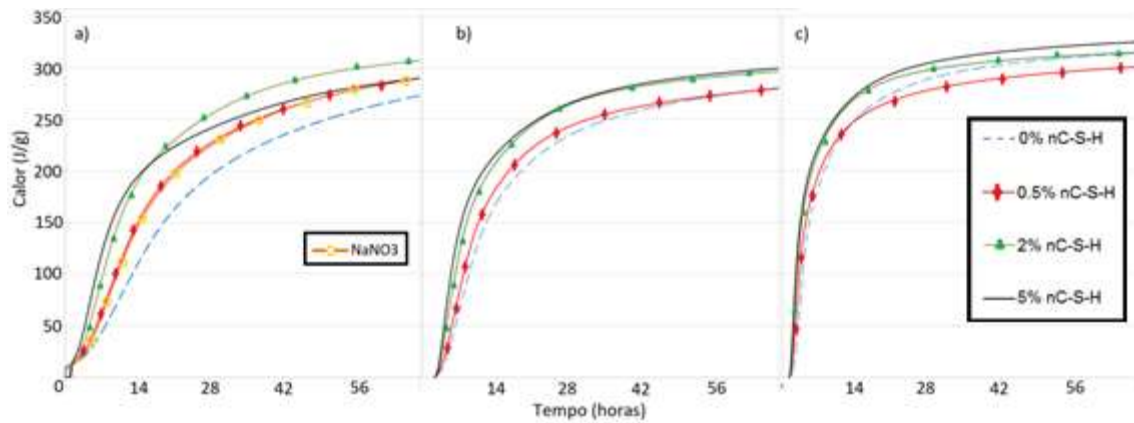


Figura 4.13– Calor das diferentes formulações e temperaturas a) 25°C b) 40°C c) 60°C.

Na figura 4.13, é possível observar que a liberação de calor inicial é acelerada proporcionalmente com o incremento da concentração de nanopartículas de C-S-H, diminuindo o tempo de hidratação inicial. Porém o calor total de hidratação apresenta comportamentos aparentemente dependente de outros fatores. A curva do nitrato de sódio também apresenta tempo de hidratação menor que a formulação com 0% nC-S-H. Entretanto não consegue atingir valores de calor liberado total maiores que aqueles apresentados pelas soluções com nanopartículas de C-S-H, indicando que o nitrato de sódio é um acelerador da reação de hidratação do cimento (ROYCHAND et al., 2015). No entanto, esta não é a substância que compõe a solução com nanopartículas de C-S-H que exerce o maior efeito de aceleração.

Na figura 4.13 (a) observa-se que a aceleração aumenta com o aumento da concentração de nanopartículas de C-S-H, e que o calor total liberado é maior em todas as concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H que a amostra de referência. No entanto, não foi verificado um padrão de aumento. Observa-se também que a melhor concentração foi a de 2% nCSH pois é aquela que possui o maior calor total liberado e uma reação de hidratação acelerada.

Nesta mesma figura, observa-se que a pasta com presença de NaNO_3 apresenta maior aceleração e um maior calor total de hidratação em comparação com a pasta de referência, Esta pasta comporta-se de forma similar à pasta 0.5% nCSH. Descarta-se, dessa forma, a hipótese de que a aceleração da reação de hidratação seja função do nitrato de sódio ao invés das nanopartículas de C-S-H presentes na solução.

Nas figuras 4.13 (b) e (c) observa-se que a aceleração do processo de hidratação aumenta na medida em que aumenta a concentração das nanopartículas de C-S-H. Porém, o calor total liberado diminui com a concentração máxima da solução de

nanopartículas, pois na temperatura de 25°C a mais eficiente é a concentração de 2%, sendo o calor total liberado da pasta sem nanopartículas 17% menor que a formulação mais próxima. No caso da temperatura de 40°C, a formulação sem nanopartículas libera o mesmo calor final que a de 0.5% de adição de nanopartículas de C-S-H, e na temperatura de 60°C, o calor total liberado da pasta sem nanopartículas ultrapassa o calor da pasta com 0.5% de adição.

Estes resultados demonstram que a adição de nanopartículas de silicato cálcico acelera a reação, promovendo a liberação de calor de hidratação descrita nas equações 1 e 2. Contudo, quando o sistema está sob o efeito de temperaturas mais elevadas, o calor total liberado tem um limite de melhora menor e diminui com o aumento da temperatura, até ser mais eficiente o fato de não utilizar nanopartículas de C-S-H na matriz da pasta de cimento, como no caso da temperatura de 60°C.

Nas figuras 4.14 a 4.16 encontra-se o resumo das curvas da evolução da velocidade de pulso ultrassônico durante 7 dias. Ressalta-se que uma pasta com NaNO_3 também foi analisada na temperatura de 25°C para complementar o estudo da interferência deste composto na solução utilizada como fonte de nanopartículas de C-S-H.

Na figura 4.14, observa-se que o comportamento geral é muito similar ao comportamento da calorimetria isotérmica apresentado na figura 4.13 (a), proporcionando uma maior aceleração à medida que a concentração da solução com nanopartículas de C-S-H aumenta, porém o valor final da resistência à compressão não apresenta um crescimento proporcional em relação ao aumento na quantidade de nanopartículas de C-S-H.

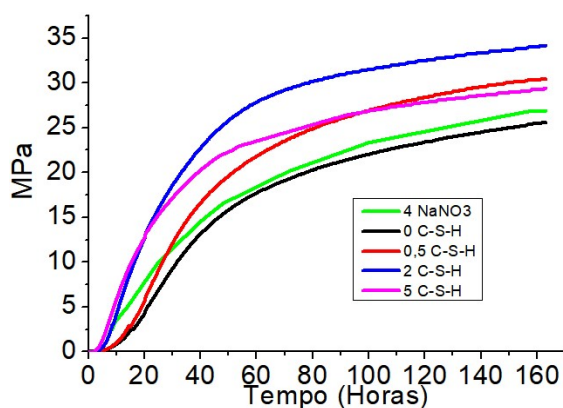


Figura 4.14 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 25°C.

Com tendência muito similar à apresentada na figura 4.14 da calorimetria isotérmica, a pasta com nitrato de sódio apresenta aceleração na reação de hidratação comparada com a pasta metade referência. Entretanto, não apresenta comportamento mais acelerado que as pastas com nanopartículas de C-S-H. Este fato demonstra que a principal causa da aceleração é a presença das nanopartículas de C-S-H e não do NaNO_3 . Esta constatação está de acordo com a hipótese de que os ambientes alcalinos de nitratos aceleram a reação de hidratação mas em pequena intensidade em comparação com outros ânions ou compostos considerados como aceleradores (PLUSQUELLEC e NONAT, 2016).

Nas figuras 4.15 e 4.16 é mostrado que a reação de hidratação inicial é acelerada com o aumento da concentração da solução com nanopartículas de C-S-H, obtendo um valor de resistência à compressão final muito similar ao observado nas figura 4.13 (b) e (c). Este fato corrobora a constatação de que o efeito positivo das nanopartículas de C-S-H diminui quando a temperatura do ambiente aumenta.

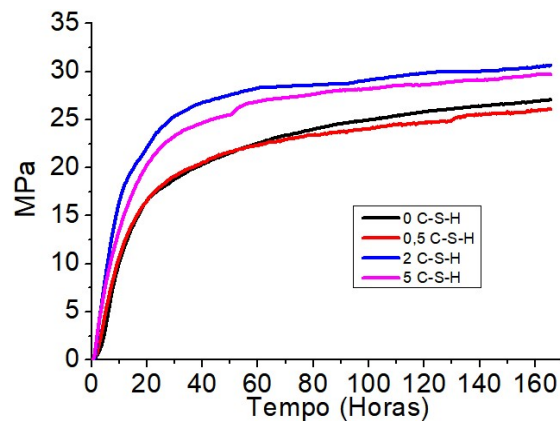


Figura 4.15 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 40°C.

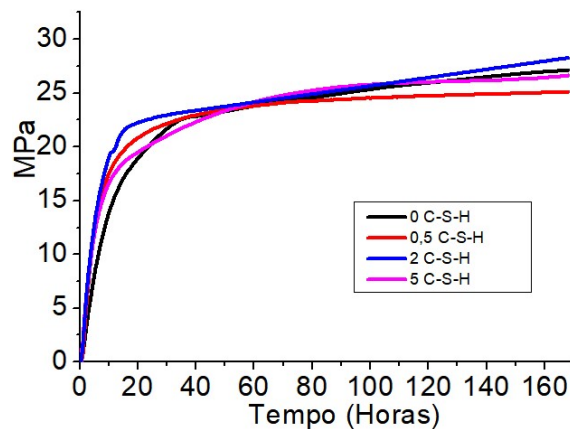


Figura 4.16 - Desenvolvimento da resistência à compressão durante 7 dias a 60°C.

Com os resultados preliminares obtidos por meio destas duas técnicas de análise da cinética da reação, é possível afirmar que este produto comercial é efetivo para temperaturas de 25°C. Porém quando a temperatura aumenta, a eficiência do produto diminui, não sendo recomendada a sua utilização para condições de poços petrolíferos com temperaturas mais elevadas que 25°C.

4.2.2 Propriedades mecânicas

Para confirmar o efeito das nanopartículas de C-S-H quando adicionadas na pasta de cimento na escala macrométrica, realizaram-se testes de resistência à compressão das pastas curadas sob efeitos de temperatura durante 7 e 28 dias.

Para uma melhor visualização, os resultados encontram-se resumidos na figura 4.19, para a idade de 7 dias, onde se pode observar que os valores da resistência à compressão finais mantêm uma tendência proporcional com o calor de hidratação total liberado no ensaio do calorímetro isotérmico para cada temperatura.

Pode ser inferido que a concentração do produto comercial com nanopartículas de C-S-H a ser utilizada deve ser analisada, para assim otimizar a aceleração da reação de hidratação para cada temperatura, porém tendo em consideração os efeitos na resistência à compressão.

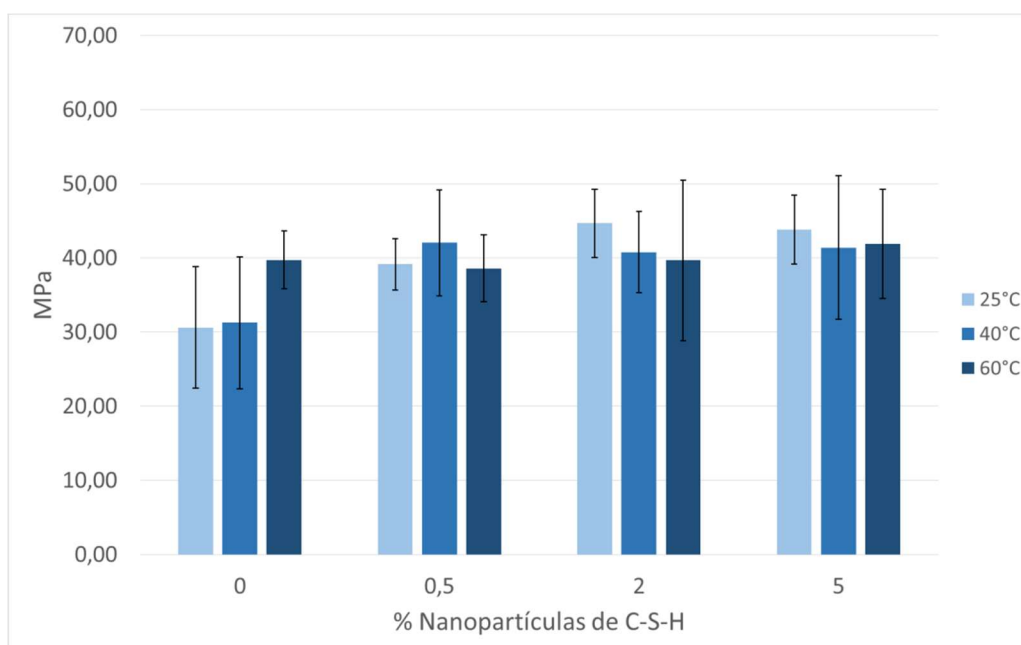


Figura 4.17 – Comparativo da resistência à compressão com as diferentes temperaturas (azul claro - 25°C; azul – 40°C; azul escuro – 60°C) aos 7 dias.

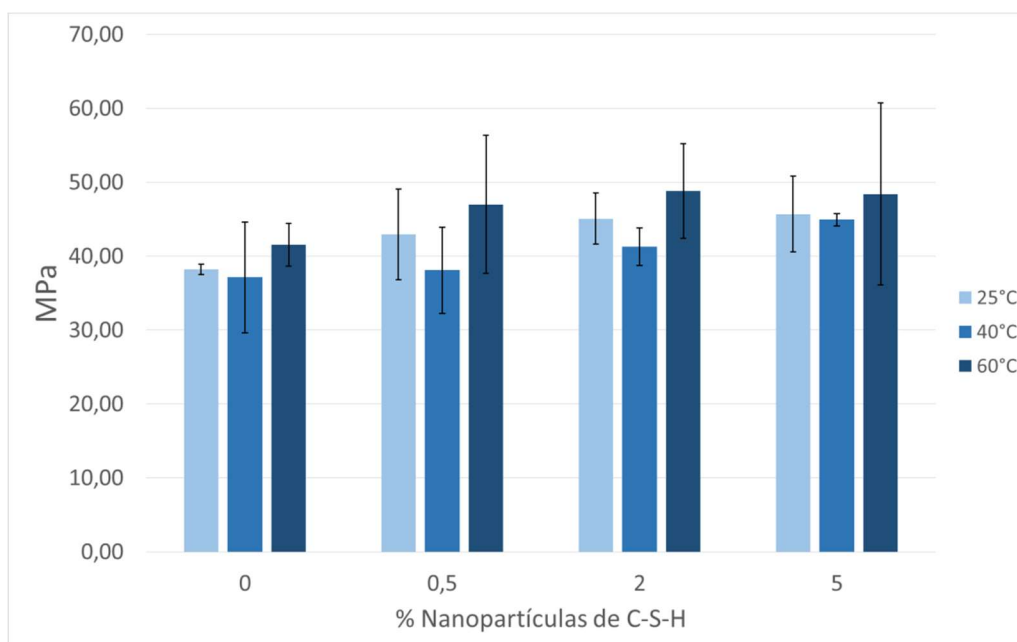


Figura 4.18 – Comparativo da resistência à compressão com as diferentes temperaturas (azul claro - 25°C; azul – 40°C; azul escuro – 60°C) aos 28 dias

Na figura 4.18, encontra-se o comparativo da resistência à compressão depois de 28 dias de cura. Nota-se que o valor final da resistência à compressão das pastas curadas nas temperaturas de 40°C e 60°C desenvolve uma leve tendência de aumento entre as diferentes concentrações de nanopartículas de C-S-H, indicando que possivelmente o efeito das nanopartículas de C-S-H modifica a aceleração da reação de hidratação ao curto prazo, mas não exerce uma melhoria significativa na resistência à compressão ao longo prazo.

Depois de feitas as análises das pastas na escala macrométrica, foram realizadas análises na escala nanométrica das amostras depois de 28 dias de cura nas temperaturas controladas.

Nas figuras 4.19, 4.22 e 4.25, apresentam-se as imagens tomadas com o microscópio do nanoindentador, da superfície polida de cada amostra onde foram realizadas as nanoindentações. O aumento das imagens é de 40X e a matriz realizada cobre uma área de 150µm X 150µm.

Para conseguir uma melhor visualização dos dados obtidos pelas nanoindentações, estes dados são apresentados nas figuras 4.20, 4.23 e 4.26 como mapas de contorno do módulo elástico em GPa, dividindo as cores em faixas para cada uma das fases do C-S-H, segundo a média da revisão literária de MENDOZA et al., 2015, VANDAMME et al., 2010, CONSTANTINIDES e ULM et al., 2004, IBARRA et al., 2006 e FU, 2018. É possível então observar as seguintes fases do C-S-H: baixa

densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD). Também são apresentadas fases de modulo de elasticidade menores, como os poros e fases de modulo elástico maior como carbonato de cálcio (CaCO_3), além de fases de cimento não hidratado.,.

Nos mapas de contorno, as áreas brancas representam poros profundos que o equipamento não conseguiu indentar. As pretas são áreas com modulo de elasticidade menor a 15.2GPa, identificadas como material poroso; as áreas azuis possuem uma faixa de elasticidade de 15.2GPa – 27.6GPa, representando a fase de LD C-S-H; as áreas turquesa possuem faixa de 27.6GPa - 34GPa, representando a fase de HD C-S-H; as áreas verdes com faixa de 34GPa – 49.4GPa, representam as fases de UHD C-S-H e Portlandita, a qual possui uma faixa de elasticidade de 45GPa – 56GPa; as áreas vermelhas de 71GPa para acima representam a calcita e as fases de cimento não hidratado.

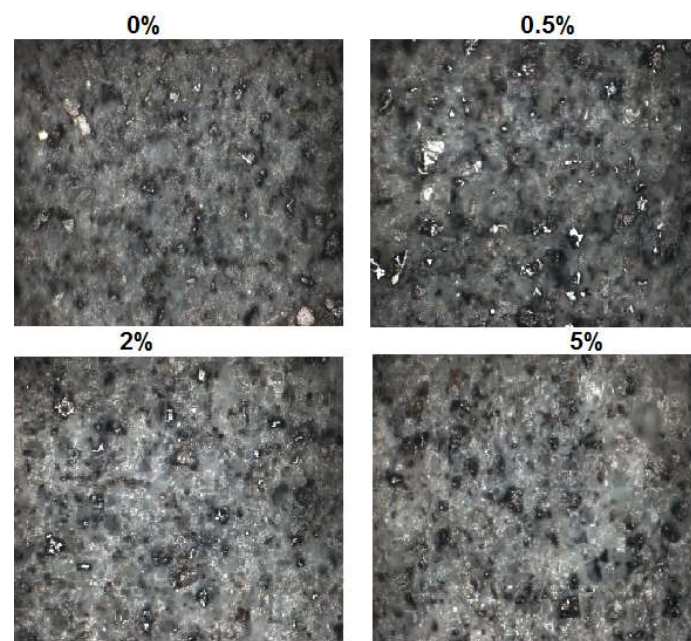


Figura 4.19 – Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 25°C

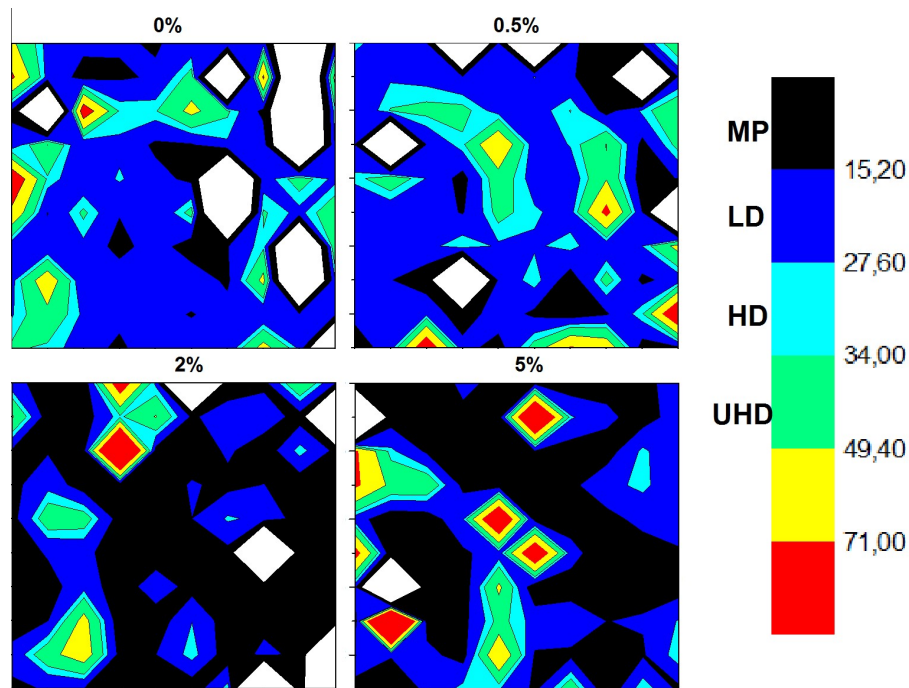


Figura 4.20 – Mapa de contorno do módulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 25°C.

Na figura 4.20, observa-se o mapa de contorno do módulo de elasticidade das pastas curadas a 25°C, nas formulações com 0%, 0.5%, 2% e 5% da solução com nanopartículas de C-S-H. Observa-se que as amostras com concentrações de 0% e 0.5% apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 28.64GPa e 26.90GPa, respectivamente, enquanto as de 2% e 5% também apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 18,58GPa e 22.25GPa, respectivamente. Também é possível observar que a pasta de cimento com formulações de 2% e 5% apresenta mais núcleos de grãos de cimento não hidratado.

Na figura 4.21, podem-se observar as frequências de cada uma das fases do C-S-H nas pastas para as diferentes concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H. Observa-se que a quantidade de LD C-S-H e material poroso presentes na amostra incrementa-se com a adição de nanopartículas de C-S-H, enquanto a frequência das fases de HD C-S-H e UHD C-S-H diminuem. Na tabela 4.5 encontra-se o resumo das frequências obtidas.

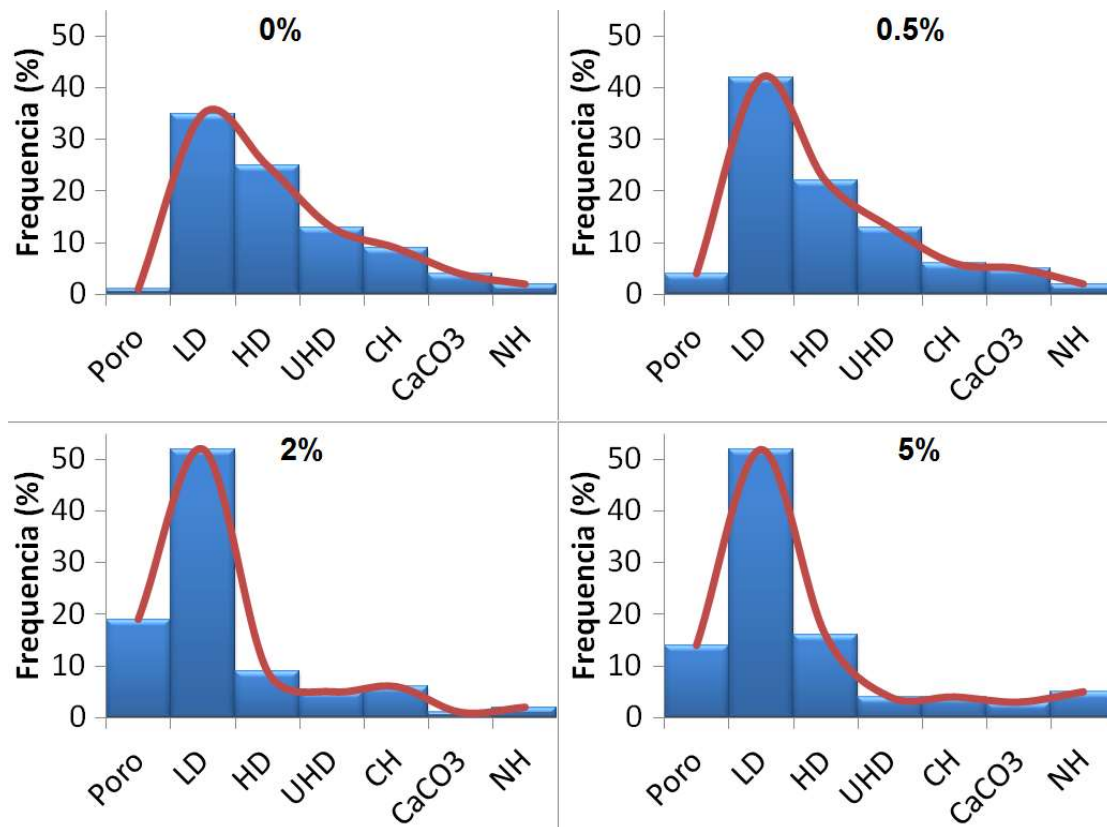


Figura 4-21 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH), CaCO_3 e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 25°C.

Tabela 4.5 – Resumo da frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 25°C.

Fase	0%	0.5%	2%	5%
MP	1	4	19	14
LD	35	42	52	52
HD	25	22	9	16
UHD	13	13	5	4
CH	9	6	6	4
CaCO ₃	4	5	1	3
NH	2	2	2	5

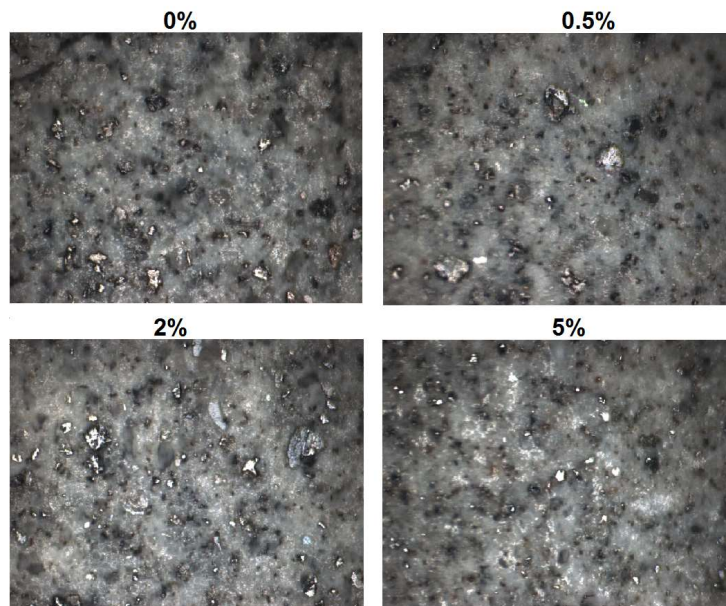


Figura 4.22 – Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 40°C

Na figura 4.23, observa-se o mapa de contorno das pastas curadas a 40°C, nas formulações com adição de 0%, 0.5%, 2% e 5% da solução com nanopartículas de C-S-H. Observa-se que as amostras com concentrações de 0% e 0.5% apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 30.84GPa e 33.23GPa, respectivamente, enquanto as de 2% e 5% também apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 23.81GPa e 25.99GPa, respectivamente.

Comparando os resultados obtidos nas amostras de 40°C e 25°C, a frequência da fase de baixa densidade diminui para todas as formulações com o aumento da temperatura, mas as fases de alta e ultra alta densidade aumentam.

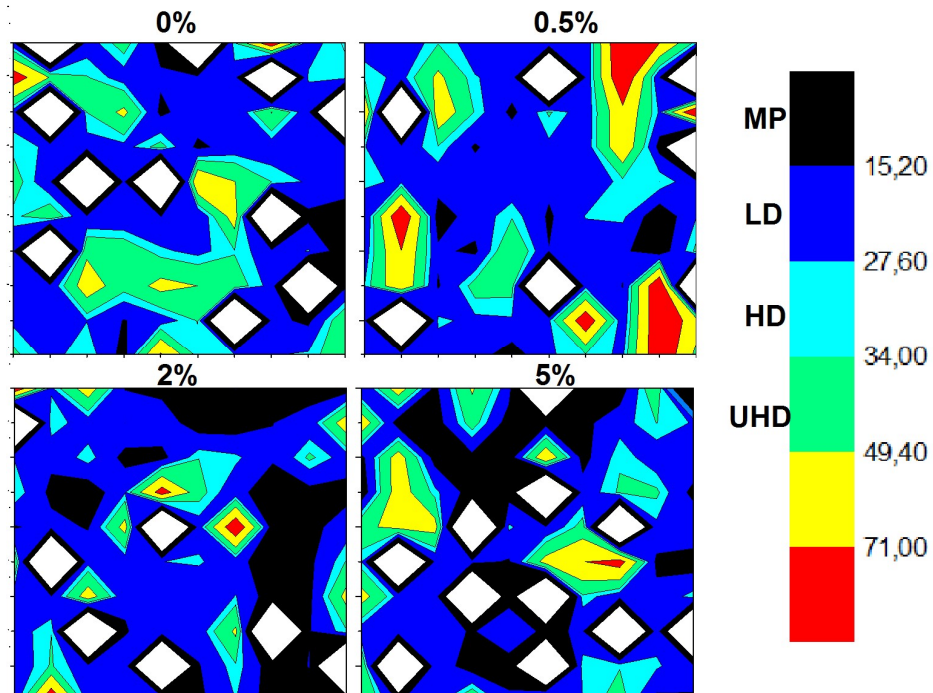


Figura 4.23 – Mapa de contorno do modulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 40°C.

Na figura 4.24, pode observar-se as frequências de cada uma das fases de C-S-H para as amostras curadas com 40°C nas diferentes concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H. Pode-se observar que a tendência da quantidade de LD C-S-H presente na amostra incrementa-se com a adição de nanopartículas de C-S-H, excetuando na concentração de 5% de solução com nanopartículas, mas a tendência na quantidade de HD C-S-H e UHD C-S-H diminuem.

Um resumo das fases nanoindentadas do cimento apresentada nos gráficos da figura 4.24 encontra-se na tabela 4.6.

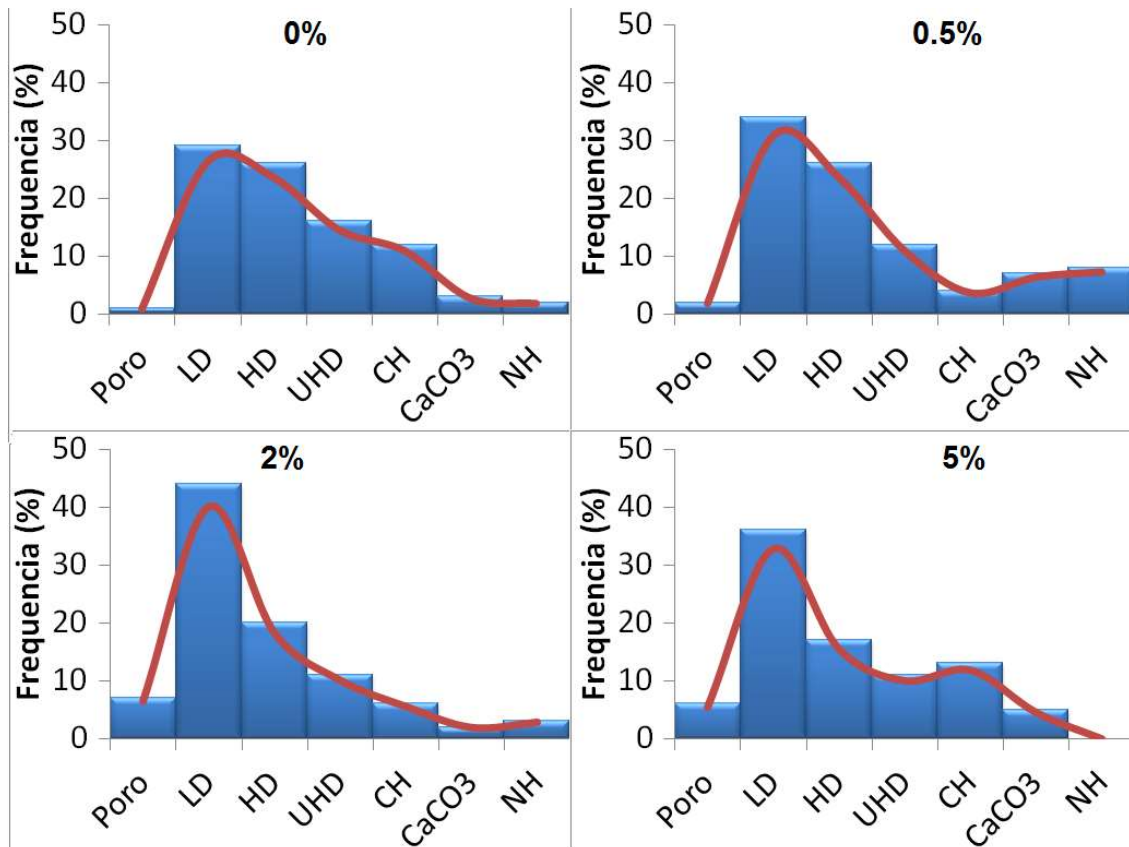


Figura 4.24 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH), CaCO_3 e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 40°C.

Tabela 4.6 – Resumo frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 40°C

Fase	0%	0.5%	2%	5%
MP	1	2	7	6
LD	29	34	44	36
HD	26	26	20	17
UHD	16	12	11	11
CH	12	4	6	13
CaCO ₃	3	7	2	5
NH	2	8	3	0

Na figura 4.26 observa-se o mapa de contorno das pastas curadas a 60°C, nas formulações com adição de 0%, 0.5%, 2% e 5% de C-S-H. Observa-se que as amostras com concentrações de 0% e 0.5% apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 38.22GPa e 32.25GPa, respectivamente, enquanto que as de 2% e 5% também apresentam comportamento similar com módulos de elasticidade médios de 22.11GPa e 24.49GPa, respectivamente.

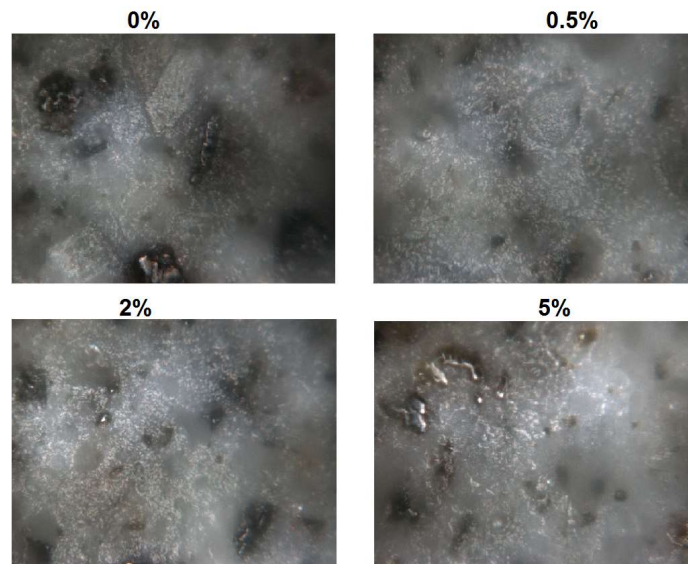


Figura 4.25 – *Imagens do microscópio (40X) das seções para serem indentadas nas amostras de 60°C*

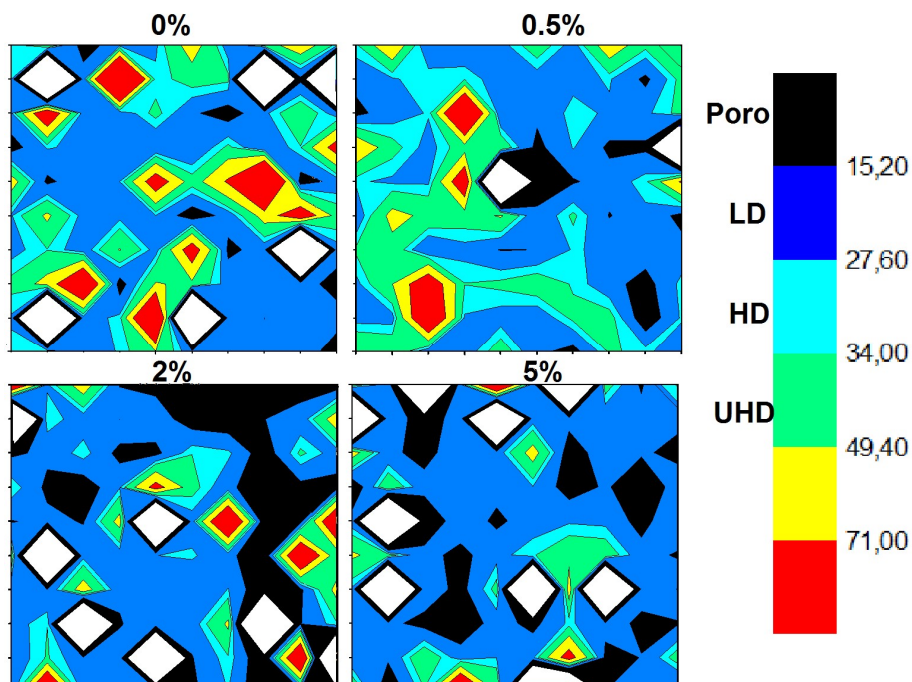


Figura 4.26 – *Mapa de contorno do módulo de elasticidade em GPa para cada formulação curada a 60°C.*

Na figura 4.27 apresentam-se as frequências de cada uma das fases de C-S-H para as amostras curadas a 60°C nas diferentes concentrações da solução com nanopartículas de C-S-H. Observa-se que para esta temperatura a quantidade de LD C-S-H diminui com a adição de nanopartículas de C-S-H. A tendência na frequência da fase HD C-S-H é diferente com respeito às outras temperaturas, pois na amostra sem adição de nanopartículas de C-S-H esta é a fase predominante, e diminui com o incremento da concentração da solução com nanopartículas de C-S-H. A fase UHD C-

S-H apresenta um incremento com a adição mínima de nanopartículas de C-S-H, mas quando a concentração de nanopartículas aumenta, esta fase diminui.

Um resumo das fases nanoindentadas do cimento apresentada no gráfico da figura 4.27 encontra-se na tabela 4.7

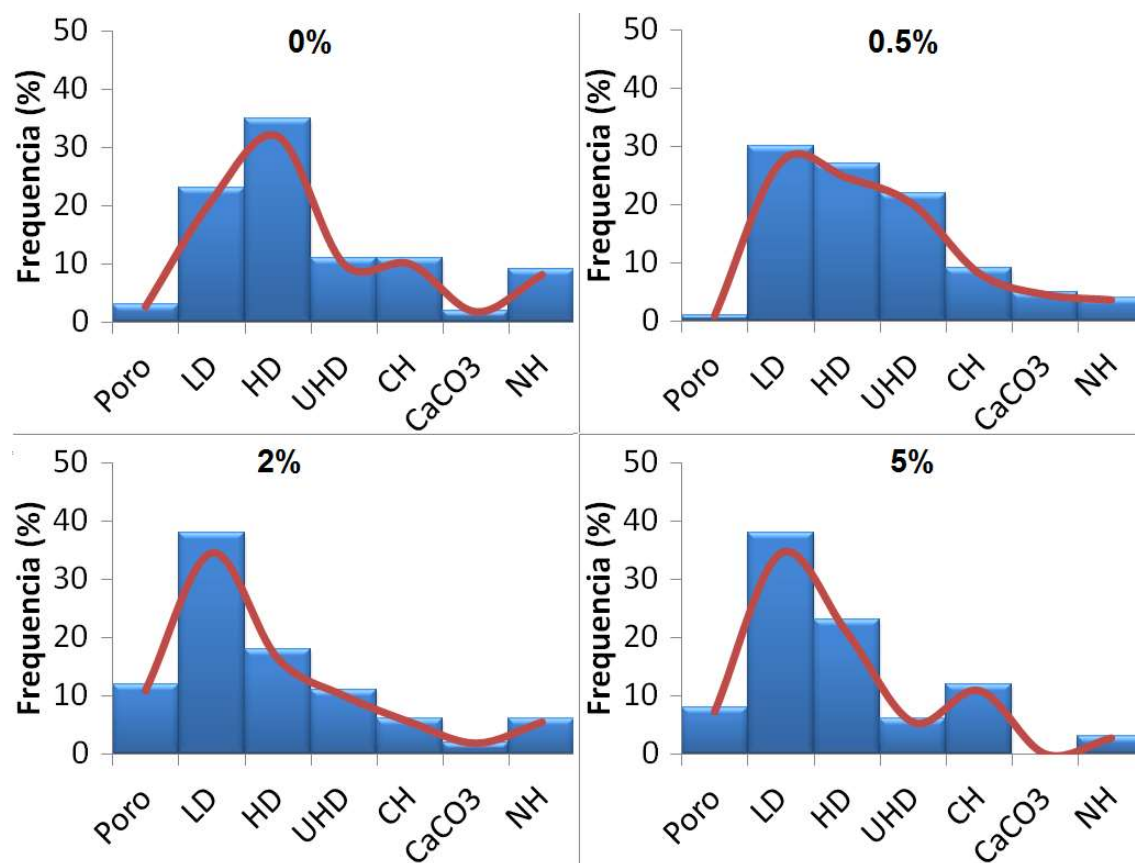


Figura 4.27 – Histogramas do modulo de elasticidade de cada fase: material poroso, baixa densidade (LD), alta densidade (HD), ultra alta densidade (UHD), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH), CaCO_3 e não hidratado (NH) para cada formulação curada a 60°C.

Tabela 4.7 – Resumo frequência das fases no cimento hidratado para cada concentração na temperatura de 60°C

Fase	0%	0.5%	2%	5%
MP	1	1	12	8
LD	35	30	38	38
HD	25	27	18	23
UHD	13	22	11	6
CH	9	9	6	12
CaCO ₃	4	5	2	0
NH	2	4	6	3

A análise do desenvolvimento das fases na pasta de cimento aos 28 dias de cura sob diferentes temperaturas indicou que a fase de baixa densidade (LD) diminui com o aumento da temperatura conforme relatado por (VANDAMME et al, 2010). Também foi observado que a fase de baixa densidade aumenta com o incremento da adição de nanopartículas de C-S-H. Isto se deve ao fato de que as nanopartículas de C-S-H atuam como núcleos precursores fora do grão de cimento no espaço preenchido pela água. Contrariamente, a fase de alta densidade (HD) aumenta com a temperatura mas diminui com o incremento da concentração da solução com nanopartículas de C-S-H no cimento.

Analisando o comportamento da resistência à compressão com o aumento da temperatura e da concentração da solução com nanopartículas de C-S-H, em conjunto com o comportamento das propriedades nanomecânicas sob as mesmas condições, infere-se que a diminuição na resistência à compressão diminui em função do aumento da fase LD C-S-H e da diminuição da fase HD C-S-H, exercida pelas nanopartículas de C-S-H. É conhecido que quanto mais denso o C-S-H, mais resistente será a matriz (CONSTANTINIDES e ULM, 2004).

5 DISCUSSÃO GERAL E CONCLUSÕES

As análises de caracterização realizadas no material utilizado neste trabalho como fonte de nanopartículas de C-S-H indicaram que esta é uma solução aquosa com teor sólido de 20% P/P. Este teor sólido é composto por NaNO_3 (78% P/P) e nanopartículas de C-S-H (22% P/P) que contém nanopartículas de silicato de cálcico hidratado de tamanho médio de partícula de 21.4nm e área superficial específica de 289 m^2/g além de nitrato de sódio solubilizado.

O nitrato de sódio é um sal que exerce efeito de aceleração na reação de hidratação do cimento, mas por meio da calorimetria isotérmica foi possível demonstrar que não é devido à sua presença na solução comercial usada neste trabalho que a hidratação das diversas pastas de cimento acelerava-se sob diferentes temperaturas.

A solução com nanopartículas de C-S-H não atua como material suplementar do cimento. Deve ser, portanto, considerado como aditivo e não como material cimentante.

As nanopartículas de C-S-H em todas as dosagens estudadas neste trabalho intensificam significativamente o período de aceleração e aumentam consideravelmente a evolução do fluxo de calor de hidratação durante esse período. Estas nanopartículas também antecipam o período de desaceleração e o período de estabilização da reação de hidratação. Há também a indicação de que a aceleração é proporcional à dosagem utilizada na pasta de cimento, mas não à evolução do fluxo de calor de hidratação.

A calorimetria isotérmica identifica que a eficiência da solução sem nanopartículas de C-S-H diminui com o aumento da temperatura, identificando que para cada temperatura específica do poço petrolífero, será necessário realizar uma análise rigorosa para utilizar a melhor concentração da solução de nanopartículas de C-S-H estudada neste trabalho.

Tendo em vista que as nanopartículas de C-S-H funcionam como pontos de nucleação para a formação de C-S-H, confirmou-se que a reação de hidratação é acelerada inicialmente em relação à amostra de referência. Quando utilizada em ambientes de temperaturas elevadas como 40°C e 60°C, a nucleação de C-S-H não apresentou resultados diferenciados. Conclui-se que a utilização deste produto comercial como aditivo para as pastas de cimentação para poços petrolíferos que possuam condições ambientais mais rigorosas não é recomendada.

O comportamento do calor de hidratação liberado pelas pastas de cimento para cada temperatura e concentração de solução com nanopartículas de C-S-H apresentou um comportamento muito próximo ao apresentado nos ensaios de cinética por meio de pulso ultrassônico.

A resistência à compressão das pastas é ligeiramente incrementada quando nanopartículas de C-S-H são adicionadas na pasta de cimento, encontrando melhorias de até 25% depois e 7 dias de cura, e de até 16% para 8 dias de cura.

As análises por nanoindentação demonstraram que com o aumento da temperatura tende a incrementar a fase de alta densidade do silicato cálcico hidratado (HD C-S-H) com diminuição progressiva da fase de baixa densidade (LD C-S-H). Estas análises indicaram também que o aumento da concentração de nanopartículas de C-S-H causa uma diminuição na fase HD C-S-H, evidenciando que essas nanopartículas atuam como precursoras da fase LD C-S-H.

A adição de nanopartículas de C-S-H possui um efeito negativo na resistência à compressão pelo aumento da presença de LD C-S-H e a diminuição do HD C-S-H, que é uma fase que oferece maior dureza na matriz do cimento.

A eficiência da solução com nanopartículas de C-S-H é atenuada com o aumento da temperatura. Isto ocorre devido ao fato de que a fase HD C-S-H aumenta com a temperatura sendo que a solução com nanopartículas de C-S-H atua como precursora da fase de LD C-S-H.

Existe a possibilidade de que a solução comercial utilizada com nanopartículas de C-S-H sofra alguma alteração com o aumento da temperatura e seja essa alteração o motivo da perda da eficiência. Porém o estudo dos fenômenos que acontecem na solução com nanopartículas sob temperaturas variadas não fazem parte do escopo do trabalho.

Para utilizar a solução com nanopartículas de C-S-H estudada no presente trabalho em operações de cimentação na indústria de petróleo e gás, deve-se estudar qual é a concentração ótima das nanopartículas para a temperatura do poço, assim como analisar a possibilidade de utilizar um produto com nanopartículas de C-S-H que não sofra efeitos negativos com o aumento da temperatura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alizadeh, R., Beaudoin, J. and Raki, L.: Mechanical properties of calcium silicate hydrates. *Materials and structures* 44, 13-28 (2010)
- Allen, A., Thomas, J. and Jennings, H.: Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement 6(4):311-6 (2007)
- American Petroleum Institute, 2002. API RP 65 - Cementing Shallow Water Flow Zones in Deepwater Wells.
- American Society for Testing and Materials, 2014. ASTM C219 - 14a: Standard Terminology Relating to Hydraulic Cement.
- Ashok, S., Boul, P. and Pang, X.: Influence of nanomaterials in oilwell cement hydration and mechanical properties. SPE international oilfield technology conference (2012)
- Aquino, R.: Conceptual modelling of C-S-H formation and the occurrence of Hadley grains in hardened cement paste. 9th international PhD symposium in civil engineering (2012)
- Balzer, A., Perera, Y., Brito, J., Hurtado, A., Quercia, G., Corona, O., Colina, A., Blanco, A.: Nanoparticles usage tendencies in cementing systems for hydrocarbon wells. XIII ICCC international congress on the chemistry of cement (2011)
- Bernestein, S.: Determination of reaction kinetics and mechanism of 1.13 tobermorite by in-situ neutron diffraction (2011)
- Bittnar, Z., Bartos, P., Nemecek, j., Smilauer, V. and Zeman, J. (2009) *Nanotechnology in construction 3*, proceedings of the NICOM3. Springer.
- Chen, J., Thomas, J., Taylor, H. and Jennigs, H.: Solubility and Structure of Calcium Silicate Hydrate. *Cement and concrete research*, volume 34, 1499-1519 (2004)
- del Bosque, I., Martínez-Ramírez, S. and Blanco-Varela, M. (2013) Combined Effect of Amorphous Nanosilica and Temperature on White Portland Cement Hydration. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52, 11866–11874.
- Bots, P., Morris, K., Hibberd, R., Law, G., Mosselmans, F. (2014) Formation of Stable Uranium(VI) Colloidal Nanoparticles in Conditions Relevant to Radioactive Waste Disposal. *Langmuir*, 30, 14396–14405
- Constantinides, G. and Ulm, F.: The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research* 34, 67–80. (2004)
- Constantinides, G., Ulm, F. and Van Vliet K., (2003) On the use of nanoindentation for cementitious materials. *Materiaux et Constructions*, Vol. 36, 191-196.

- Constantinides, G. and Ulm, F.: The nanogranular nature of C–S–H. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 55 64–90 (2007)
- Evdokimov, I., Eliseev, N., Losev, A. and Novikov, M. (2006) Emerging petroleum-oriented nanotechnologies for reservoir engineering. *SPE* 102060, 1-9.
- Feng, D., Xie, N., Gong, C., Leng, Z., Xiao, H., Li, H. and Shi, X. (2013) *Ind. Eng. Chem. Res.* 2013, 52, 11575–11582.
- Feynman, R. (1959) There´s plenty of room at the bottom: An invitation to enter a new field of physics.
- Foladori, G. and Inverzzini, N. (2012) Implicações sociais e ambientais do desenvolvimento das nanotecnologias na America Latina e o Caribe. *ReLANS. (Rede Latino-Americana de Nanotecnologia e Sociedade)*. Zacatecas, México e Curitiba, Brasil. IPEN. UITA.
- Garrault, S. and Nonat, A. (2001) Hydrated layer formation on tricalcium and dicalcium silicate surfaces: Experimental study and numerical simulations. *Langmuir*, 17, 8131-8138.
- Gleiter, H. (2000) Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Mater.* 48, 1-29.
- Hewlett, P. (2004) *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Elsevier science and technology books.
- Hong, S. and Glasser, F. (2004) Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200°C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* 34, 1529–1534.
- Hong, S. and Glasser, F. (1999) Alkali binding in cement pastes Part I. The C-S-H phase Sung-Yoon. *Cement and Concrete Research* 29, 1893–1903.
- Hu, C. and Li, Z. (2015) A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation. *Construction and Building Materials* 90, 80–90.
- Hughes, T. L., Methen, C. M., Jones, T., Pelham, S. E., Fletcher, P. and Hal, C. (1995) Determining cement composition by Fourier Transform Infrared spectroscopy. *Advn Cem Bas Mat* 2: 91-104.
- Ibarra, Y., Gaitero, J., Erkizia, E. And Campillo, I. (2006) Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotubes dispersions. *phys. stat. sol. (a)* 203, No. 6.
- Jafariesfad, N.; Geiker, M.R.; Gong, Y.; Skalle, P.; Zhang, Z.; He, J. (2017) Cement sheath modification using nanomaterials for long-term zonal isolation of oil wells: review. *J. Pet. Sci. Eng.* 156, 662–672.
- Kaur, G., Singh, T. and Kumar, T. (2012) *Nanotechnology: A review*. *IJEAR* Vol. 2, Issue 1.

- Klur, I., Pollet, B., Virlet, J. and Nonat, A. (1998) C-S-H structure evolution with calcium content by multinuclear NMR. *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cement-Based Materials*, 119 – 141.
- Korayem, A., Tourani, N., Zakertabrizi, M., Sabziparvar, A., Duan, W. (2017) A review of dispersion of nanoparticles in cementitious matrices: Nanoparticle geometry perspective. *Construction and Building Materials* 153, 346–357.
- Kumar, A., Walder, B., Mohamed, A., Hofstetter, A., Srinivasan, B., Rossini, A., Scrivener, K., Emsley, L. and Bowen, P. (2017) The Atomic-Level Structure of Cementitious Calcium Silicate Hydrate. *J. Phys. Chem.*, 121, 17188–17196.
- Kumar, A., Bishnoi, S. and Scrivener, K. (2012) Modelling early age hydration kinetics of alite, *Cem. Concr. Res.* 42 (7) 903–918.
- Kramer, C., and Munir, Z. (1981) Thermal decomposition of NaNO₃ and KNO₃. *The Electrochemical Society*, PV 1981-9, 494-505.
- Krishnamoorti, R. (2006) Extracting the Benefits of Nanotechnology for the Oil Industry. *JPT* 58, 24-26.
- Land, G., and Stephan D. (2015) Controlling cement hydration with nanoparticles, *Cement & Concrete Composites* 57, 64-67.
- Lasfargues, M., Geng, Q., Cao, H. and Ding, Y. (2015) Mechanical dispersion of nanoparticles and its effect on the specific heat capacity of impure binary nitrate salts mixtures. *Nanomaterials* 5, 1136-1146.
- L'Hopital, E., Lothenbach, B., Scrivener, K. and Kulik, D. (2016) Alkali uptake in calcium alumina silicate hydrate (C-A-S-H). *Cement and Concrete Research* 85, 122–136.
- Magalhaes, A., Neto, M P., Bezerra, M., Ricardo, N. and Feitosa, J. (2012) Application of FTIR in the determination of acrylate content in poly(sodium acrylate-co-acrylamide) superabsorbent hydrogels. *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 7, 1464-1467.
- Marushchak, U., Sanytsky, M. and Sydor, N. (2017) Design of rapid hardening engineered cementitious composites for sustainable construction, *JOURNAL OF CIVIL ENGINEERING* Vol. 12, Issue 2.
- Masoero, E., Delgado, E., Pellenq, R., Yipe, S. and Ulm, F. (2014) Nano-scale mechanics of colloidal C–S–H gels, *Soft Matter*, 10, 491.
- Masoero, E., Thomas, J. and Jennings, H. (2014) A reaction zone hypothesis for the effects of particle size and water-to-cement ratio on the early hydration kinetics of C3S, *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 967–975.
- Mendosa, O. and Toledo, R.: Carbon nanomaterials sourcebook, volume II, cap 26 nanotube-cement composites. (2016)

- Mendoza, O., Giraldo, C., Camargo, S. and Tobón, J.: Structural and nano-mechanical properties of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H) formed from alite hydration in the presence of sodium and potassium hydroxide. *Cement and Concrete Research* 74, 88–94 (2015)
- Nelson, E. (1990) Well cementing. Schlumberger educational services. Cap 3
- Nonat, A. (2010) C-S-H and concrete properties. *Cement, Wapno, Beton* 15, 315-326
- Oliver, W. e Pharr, G. (1992) Na improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Materials and research*, volume 7, issued 6, 1564-1583.
- Pang, X., Boul, P. and Cuello, W. (2014) Nanosilicas as accelerators in oilwell cementing at low temperatures. IADC/SPE 168037.
- Petersen, T., Valdenaire, P., Pellenq. R. and Ulm, F. (2018) A reaction model for cement solidification: Evolving the C-S-H packing density at the micrometer-scale. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 118, 58–73.
- Plassard, C., Lesniewska, E., Pochard, I. and Nonat, A. (2005) Nanoscale experimental Investigation of Particle Interactions at the Origin of the Cohesion of Cement. *Langmuir*, 21, 7263-7270.
- Plusquellec, G. and Nonat, A. (2016) Interactions between calcium silicate hydrates (C-S-H) and calcium chloride, bromide and nitrate. *Cement and concrete research* 90, 89-96.
- Poole, J., Riding, K., Folliard, K., Juenger, M. and Schindler, A. (2007) Methods for calculating activation energy for Portland cement. *ACI Materials Journal*, V. 104, No. 1. 303 – 311.
- Pourafshary, P., Azimipour, S., Motamedi, P., Samet, M., Taheri, S., Bargozin, H. and Hendi, S. (2009) Priority assessment of investment in development of nanotechnology in upstream petroleum industry. SPE 126101.
- Qiu. L. (2015) Chemical composition and microstructure of hydration products of hardened white Portland cement pastes containing admixtures. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci.* Vol.30 No.4.
- Rahman, L., Vejayakumaran, P., Sipaut, C., Ismail, J. and Chee, C. (2008) Effect of the drying techniques on the morphology of silica nanoparticles synthesized via sol-gel process. *Ceramics International* 34, 2059–2066.
- Raki, L., Beaudoin, J., Alizadeh, R., Makar, J. and Sato, T. (2010) Cement and Concrete Nanoscience and Nanotechnology. *Materials*, 3, 918-942.
- Richardson, I.: The nature of C-S-H in hardened cements *Cement and Concrete Research* 29, 1131–1147(1999)

- Richardson, I.: Tobermorite/jennite and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of C-S-H: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaol. *Cem. and Concrete Research* 34 1733–1777 (2004)
- Richardson, I.: The calcium silicate hydrates. *Cement and concrete research* 38, 137-158 (2008)
- Rieger, J., Kellermeier, M. and Nicoleau, L. (2014) Formation of Nanoparticles and Nanostructures - An Industrial Perspective on CaCO₃, Cement, and Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* 53, 2 – 19.
- Roychand, R., De Silva, S., Law, D and Setunge, S.: High volume fly ash cement composite modified with nanosilica, hydrated lime and set accelerator. *Materials and Structures* 49:1997–2008 (2015)
- Sanchez, F. and Sobolev, K. (2010) Nanotechnology in concrete – A review. *Construction and Building Materials* 24, 2060–2071.
- Scrivener, K., Julliard, P. and Monteiro, P.: Advances in understanding hydration of Portland cement. *Cement and Concrete Research* 78, 38–56 (2015)
- Shahsavari, R. e Hwang, S. (2018) Morphogenesis of Cement Hydrate: From Natural C-S-H to synthetic C-S-H. *Cement based materials*. Chapter 6. 79-90.
- Shah, S., Hou, P. and Cheng, X. (2015) Durability of Cement-Based Materials and Nano-particles: A Review. *Nanotechnology in Construction Proceedings of NICOM5*. Springer.
- Shi, T., Gao, Y., Corr, D. J. and Shah S. P. (2018) FTIR study on early-age hydration of carbon nanotubes-modified cement-based materials. *Advances in Cement Research* <https://doi.org/10.1680/jadcr.16.00167>
- Skinner, L., Chae, S. R., Benmore, C., Wenk, H., and Monteiro, P. J. M. (2010) Nanostructure of Calcium Silicate Hydrates in Cements. *PRL* 104, 195502.
- Sobolev, K. (2015) Nanotechnology and nanoengineering of construction materials. *Nanotechnology in Construction Proceedings of NICOM5*. Springer.
- Taylor, H. F.W. (1986) Proposed structure for calcium silicate hydrate gel. *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 464.
- Taylor, H. F. W. (1990) *Cement Chemistry*. Academic Press Limited.
- Thomas, J. (2007) A new approach to modeling the nucleation and growth kinetics of tricalcium silicate hydration. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 [10] 3282–3288.
- Thomas, J., Jennings, H and Chen, J. (2009) Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *J. Phys. Chem. C*, Vol. 113, No. 11.

- Thomas, J., Jennings, H. and Allen, A. (1999) The Surface Area of Hardened Cement Paste as Measured by Various Techniques. *Concrete Science and Engineering*, pp. 45-64.
- Vandamme, M., Ulm, F. and Fonollosa, P. (2010) Nanogranular packing of C–S–H at substoichiometric conditions, *Cement and Concrete Research* 40, 14–26.
- Yu, P., Kirkpatrick, R J., Poe, B., McMillan, P F., and Cong, X. (1999) Structure of Calcium Silicate Hydrate (C-S-H): Near-, Mid-, and Far-Infrared Spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 742–748.
- Zhang, G., Zhao, J., Wang, P. and Xu, L. (2014) Effect of HEMC on the early hydration of Portland cement highlighted by isothermal calorimetry. *J Therm Anal Calorim.* 119,1833–1843.
- Zhang, W.: Nanoparticle aggregation. (2014) Principles and modeling. *Nanomaterial impacts on cell biology and medicine*. Springer. 73 – 93.