

# **TÉCNICAS DE MICROSCOPIA APLICADAS A MATERIAIS DE BASE CIMENTÍCIA**

**TIAGO JOÃO SECO DUARTE**

Dissertação submetida para satisfação parcial dos requisitos do grau de  
**MESTRE EM ENGENHARIA CIVIL — ESPECIALIZAÇÃO EM MATERIAIS E PROCESSOS DE  
CONSTRUÇÃO**

---

Orientador: Professora Doutora Maria Joana Álvares Ribeiro de Sousa Coutinho

---

Co-Orientador: Professora Doutora Sandra da Conceição Barbosa Nunes

SETEMBRO DE 2010

## **MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA CIVIL 2009/2010**

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

Tel. +351-22-508 1901

Fax +351-22-508 1446

✉ [miec@fe.up.pt](mailto:miec@fe.up.pt)

*Editado por*

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

✉ [feup@fe.up.pt](mailto:feup@fe.up.pt)

🌐 <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a *Mestrado Integrado em Engenharia Civil - 2009/2010 - Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2009.*

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Este documento foi produzido a partir de versão electrónica fornecida pelo respectivo Autor.

*As oportunidades não abundam, e raramente as encontramos uma segunda vez*

*Luis Buñuel*



## **AGRADECIMENTOS**

Embora a realização deste trabalho, pela sua finalidade académica, tenha uma vertente individual, há contributos que interessa realçar e sem os quais este trabalho dificilmente seria concluído. Deste modo agradeço a todos que contribuíram para a realização deste trabalho e que me motivaram no decorrer do mesmo.

À Professora Maria Joana Álvares Ribeiro de Sousa Coutinho, orientadora, pela forma como me conseguiu motivar e encaminhar para o tema abordado nesta dissertação, pela disponibilidade ao longo destes meses, críticas e sugestões relevantes durante a orientação, simpatia, ajuda prestada na escolha da melhor metodologia a seguir, bem como na confiança que demonstrou relativamente ao meu trabalho.

À Professora Sandra da Conceição Barbosa Nunes, co-orientadora, pelas úteis informações que me forneceu para a realização deste trabalho e pelo apoio que me deu em certas fases mais específicas do trabalho.

À Eng. Helena Isabel Maia Figueiras pelo apoio, informação transmitida e fornecimento de dados fundamentais para uma melhor compreensão da presente dissertação.

Às pessoas que me acompanharam no CEMUP, nomeadamente a Dra. Daniela Silva e o Professor Carlos Sá, pelo conhecimento transmitido e esclarecimentos prestados, um especial agradecimento.

À forma como fui bem tratado no LNEG, e há exemplar explicação sobre a forma de polir superfícies de betão que me foi facultada.

Gostaria também de agradecer à Fundação Ciência e Tecnologia pelo apoio fornecido através do projecto "Betão dimensionado para melhorar o desempenho nas primeiras idades e a durabilidade. Caracterização da escala nano à macro" que possibilitou a realização deste estudo.

À minha família agradeço todo o incentivo e apoio.

Aos meus amigos, que me acompanharam ao longo destes 5 anos do curso, cuja sua amizade e companheirismo me deu força para chegar onde cheguei, vencer os problemas que foram surgindo e finalizar este curso, um obrigado muito sentido.



## **RESUMO**

A preocupação que dura desde o início da sociedade de estudar os materiais e entender a suas características, capacidades e fraquezas, atinge hoje em dia, fruto da crescente evolução tecnológica, um patamar de progresso elevado.

Foi entre o século XVIII e XIX que os estudos relacionados com misturas cimentícias tiveram início e neste momento não se prevê que esses estudos e desenvolvimentos tenham fim num futuro próximo.

De modo a entender e interacção e desenvolvimento dos produtos da hidratação do cimento nas primeiras 24 horas, foi desenvolvido um estudo com apoio em equipamentos de análise microscópica.

Para o efeito, de modo a adquirir conhecimento relativo aos conteúdos abordados, foi executada uma pesquisa bibliográfica inicial, estudando os assuntos relacionados com as técnicas de microscopia, com maior ênfase para a microscopia electrónica de varrimento e também sobre o processo evolutivo da hidratação das amostras cimentícias, focando a recolha de informação no desenvolvimento dos produtos da hidratação e influência da introdução de adjuvantes e adições (nomeadamente metacaulino).

Após a fase introdutória, com realce para os fundamentos teóricos relacionados com a microscopia electrónica de varrimento e com a hidratação de pastas cimentícias, foi executado um estudo, prático, da evolução de pastas de base cimentícia nas primeiras 24 horas de hidratação. Foram comparados numa primeira fase da parte prática, dois equipamentos de análise microscópica, Cryo-SEM e ESEM, e também diferentes modos de preparação e transporte das amostras e preparação do espécime para análise.

Escolhido o equipamento e o método mais capaz de analisar a evolução das pastas de cimento Portland ao longo das primeiras 24 horas de hidratação, foram observadas quatro pastas distintas: uma com cimento e água, outra adicionando superplastificante e as duas restantes adicionando à água, cimento, superplastificante e metacaulino (nacional ou internacional).

As observações foram executadas em ESEM, com condições de observação estáveis, de sensivelmente 10° C e 1300 Pa, que correspondem a uma humidade relativa de 100% no interior da câmara.

Verificou-se que as quatro pastas apresentaram um desenvolvimento lento até às 8 horas, um desenvolvimento mais rápido dos produtos da hidratação entre as 10 e as 16 horas, fase que corresponde à maior taxa de libertação de calor de hidratação e uma fase final com um acentuado desenvolvimento da microestrutura, com a superfície analisada apresentando-se cada vez mais compacta. Inerente a esse efeito constatou-se uma evolução na rigidez da amostra.

No capítulo final do trabalho é desenvolvido um estudo relativo ao polimento de superfícies de betão. São abordados alguns métodos expostos na bibliografia existente sobre as acções de polimento. Este tipo de análise tem como propósito proporcionar um conhecimento detalhado da textura, mineralogia e propriedades microestruturais dos materiais assim como auxiliar a obtenção de diagnósticos sobre causas de comportamentos inadequados ou insatisfatórios.

De modo a verificar a aplicabilidade de uma metodologia de polimento foi executado um processo manual de polimento num conjunto de amostras de betão contendo uma junta de betonagem. As juntas distinguiam-se por diferentes intervalos entre betonagens.

**PALAVRAS-CHAVE:** Microscopia electrónica de varrimento, ESEM, hidratação de pastas cimentícias nas primeiras 24 horas, produtos de hidratação, polimento de superfícies de betão.



## **ABSTRACT**

The concern which has lasted since the beginning of society about the study of the materials and understand their features, capabilities and weaknesses hit nowadays, and has a result of increasing technological change, a very high level of progress.

It was between the eighteenth and nineteenth century that studies related to cementitious mixtures began. In this moment it's not expected that these studies and developments reach to an end in the near future.

In order to understand the interaction and development in the products of cement hydration in the first 24 hours, a study was developed with the support of equipment for microscopic analysis.

To this "end", in order to obtain knowledge on the content approached, was performed an initial literature search, studying subjects related to microscopy techniques, with greater emphasis on scanning electron microscopy and also about the evolutionary process of hydration of cementitious samples, focusing on gathering information on the products of hydration development and the influence of adjuvants and additions (eg. metakaolin).

After the introductory chapters, with emphasis on the theoretical foundations related to scanning electron microscopy and the hydration of cementitious pastes, was carried out an experimental study about the developments in cementitious pastes in the first 24 hours of hydration. At an early stage of the practical part, were compared two equipments for microscopic analysis, Cryo-SEM and ESEM, and also, different ways of preparation and transportation of samples for analysis.

After reflection about the equipment and method capable of analyzing the evolution of Portland cement pastes over the first 24 hours of hydration, four pastes were observed: one with cement and water, another adding superplasticizer and the two others by adding water, cement, superplasticizer and metakaolin (national or international).

The observations was carried in ESEM, with stable observing conditions of 10° C and 1300 Pa, corresponding to a relative humidity of 100% inside the chamber.

There was found that the four cement pastes show a seemingly slow development of the microstructure until near 8 hours, a faster development of the products of hydration between 10 and 16 hours; this phase corresponds to the highest rate of release of heat of hydration, and a final phase, with a marked growth of the microstructure, with the analyzed surface presenting an increasingly compact structure. Inherently to this an effect of increase on stiffness in the sample was observed.

The final chapter of the work deals with a study about the polishing of concrete surfaces. In this work are discussed some methods exposed in the literature about the polishing actions. The aim of this type of analysis is to provide a detailed understanding of texture, mineralogy and microstructural properties of materials as well as to help to make diagnosis on the causes of inappropriate or unsatisfactory behavior.

In order to verify the applicability of one method of polishing, a manual process of polishing was performed on a set of samples of concrete containing a joint concreting. The joints are different due to different time intervals between concreting.

**KEYWORDS:** Scanning Electron Microscopy, ESEM, hydration of cementitious pastes in the first 24 hours, hydration products, polishing concrete surfaces.



## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO .....	iii
ABSTRACT .....	v
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
1.1. ENQUADRAMENTO GERAL.....	1
1.2. ORGANIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO .....	2
<b>2. ENQUADRAMENTO TEÓRICO DA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO.....</b>	<b>3</b>
2.1. INTRODUÇÃO .....	3
2.2. REFERÊNCIAS HISTÓRICAS .....	4
2.3. CARACTERÍSTICAS DE INTERESSE.....	5
2.4. INTERACÇÃO ENTRE FEIXE DE ELECTRÕES E AMOSTRA .....	6
2.5. MODOS DE OBSERVAÇÃO/DETECÇÃO (DE ELECTRÕES E RAIOS-X).....	9
2.5.1. ELECTRÕES SECUNDÁRIOS.....	10
2.5.2. ELECTRÕES RECTRODIFUNDIDOS.....	11
2.5.3. CATODOLUMINESCÊNCIA .....	12
2.5.4. RAIOS-X.....	12
2.5.5. CONCLUSÃO .....	14
2.6. CONTRASTE DE IMAGENS.....	15
2.6.1. CONTRASTE TOPOGRÁFICO .....	15
2.6.2. CONTRASTE DE NÚMERO ATÓMICO.....	16
2.6.3. CONTRASTE DE POTENCIAL ELÉCTRICO .....	16
2.6.4. CONTRASTE DEVIDO AO CAMPO MAGNÉTICO.....	16
2.7. VÁCUO EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO .....	17
2.8. VARIANTES AO MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO CONVENCIONAL .....	17
2.8.1. MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO AMBIENTAL – ESEM .....	18
2.8.2. MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE BAIXA TEMPERATURA – CRYO-SEM .....	19
2.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	20

<b>3. ENQUADRAMENTO TEÓRICO DA HIDRATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS NAS PRIMEIRAS IDADES</b> .....	23
3.1. INTRODUÇÃO .....	23
3.2. REACÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	27
3.3. TIPOS DE CIMENTO .....	28
3.4. PRODUÇÃO DE CALOR DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	29
3.5. PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND .....	30
3.5.1. SILICATOS DE CÁLCIO .....	32
3.5.2. ALUMINATO DE CÁLCIO .....	33
3.5.3. SULFATO DE CÁLCIO .....	34
3.5.4. ALUMINOFERRATO TETRACÁLCICO .....	34
3.6. PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO .....	35
3.6.1. SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO .....	36
3.6.2. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO .....	38
3.6.3. ETRINGITE E MONOSSULFATO .....	40
3.6.4. CONCLUSÃO .....	42
3.7. GRÃOS DE HADLEY .....	43
3.8. ADJUVANTES E ADIÇÕES .....	45
3.8.1. PASTA DE CIMENTO OU BETÃO COM SUPERPLASTIFICANTE .....	47
3.8.2. PASTA DE CIMENTO OU BETÃO COM METACAULINO .....	52
3.8.2.1. Introdução .....	52
3.8.2.2. Hidratação de misturas de cimento Portland com metacaulino .....	53
3.8.2.3. Caracterização de misturas cimentícias com metacaulino relativamente à resistência .....	56
3.8.2.4. Reactividade do hidróxido de cálcio – Problemas de durabilidade .....	58
3.8.2.5. Trabalhabilidade na mistura .....	59
3.8.2.6. Conclusões .....	60
3.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	61
<b>4. PARTE PRÁTICA: OBSERVAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM AUXÍLIO DE TÉCNICAS MICROSCÓPICAS</b> .....	65
4.1. INTRODUÇÃO .....	65
4.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL .....	66

<b>4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ENVOLVIDOS NO ESTUDO</b> .....	66
4.3.1. CIMENTO .....	66
4.3.1.1. Tipo de cimento .....	66
4.3.1.2. Caracterização química, física e mecânica .....	67
4.3.1.3. Curva granulométrica .....	67
4.3.1.4. Imagens em microscopia electrónica de varrimento .....	68
4.3.2. METACAULINO .....	68
4.3.2.1. Caracterização física e química dos metacaulinos .....	68
4.3.2.2. Curvas granulométricas .....	69
4.3.3. SUPER-PLASTIFICANTE .....	70
<b>4.4. PREPARAÇÃO DAS PASTAS</b> .....	70
<b>4.5. PROCESSO DE CURA E ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA</b> .....	73
<b>4.6. OBSERVAÇÃO DE MATERIAIS E PASTAS DE BASE CIMENTÍCIA EM SEM, ESEM E CRYO-SEM – APERFEIÇOAMENTO DO PROCESSO</b> .....	76
4.6.1. OBSERVAÇÃO DE MATERIAIS EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO .....	77
4.6.1.1. Metacaulino Nacional .....	77
4.6.1.2. Metacaulino Internacional - Optipozz .....	80
4.6.1.3. Metacaulino em suspensão .....	82
4.6.1.4. Sílica de fumo em solução aquosa .....	82
4.6.2. OBSERVAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO ..	83
4.6.2.1. Observação em Cryo-SEM .....	83
4.6.2.2. Observação em ESEM .....	105
<b>4.7. CONCLUSÕES A RETIRAR DO ESTUDO</b> .....	152
4.7.1. CRYO-SEM VS ESEM .....	152
4.7.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	155
4.7.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS PASTAS DE CIMENTO OBSERVADAS E A BIBLIOGRAFIA EXISTENTE .....	156
4.7.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	158
<b>4.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	160
<b>5. POLIMENTO DE SUPERFÍCIES NO ESTUDO DE MATERIAIS DE NATUREZA CIMENTÍCIA</b> .....	161
5.1. INTRODUÇÃO .....	161
5.2. ESTUDOS RELACIONADOS COM O POLIMENTO DE AMOSTRAS DE BETÃO .....	162
5.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS .....	164

<b>5.4. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS POLIDAS .....</b>	<b>165</b>
5.4.1. CORTE DA AMOSTRA .....	166
5.4.2. IMPREGNAÇÃO COM RESINA EPÓXI .....	167
5.4.3. DESBASTE E POLIMENTO.....	168
5.4.4. EXEMPLOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE BETÃO PRATICADOS POR DIFERENTES AUTORES.....	170
5.4.5. CONCLUSÕES .....	172
<b>5.5. ESTUDOS EM SUPERFÍCIES POLIDAS DE BETÃO.....</b>	<b>172</b>
<b>5.6. CASOS DE APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE POLIMENTO EM AMOSTRAS DE BETÃO.....</b>	<b>175</b>
<b>5.7. CONCLUSÕES A RETIRAR DO PROCESSO DE POLIMENTO UTILIZADO EM 5.6.....</b>	<b>188</b>
<b>5.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>189</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Fig.2.1 - Microscópio electrónico de varrimento SIIA de Cambridge – 1975 .....	5
Fig.2.2 - Volume de interacção e origem de alguns sinais.....	6
Fig.2.3 - Simulação de Monte-Carlo para o volume de interacção de uma amostra de: a) carbono, b) ferro, c) prata e d) ouro com um feixe de electrões primários de 20 KeV.....	8
Fig.2.4 – Simulação de Monte-Carlo para o espalhamento dos electrões no ferro, usando diferentes energias no feixe de electrões primários .....	9
Fig.2.5 – Detector de Everhart-Thornley .....	10
Fig.2.6 – Esquema de produção de electrões secundários (ES) e retrodifundidos (ERD) .....	12
Fig.2.7 – Exemplo de um espectro de raios-X .....	13
Fig.2.8 – Profundidade de interacção entre electrões e amostra .....	14
Fig.2.9 – Detector duplo de electrões retrodifundidos segundo dois modos de operação .....	15
Fig.2.10 – ESEM Philips 2020.....	19
Fig.2.11 – Cryo-SEM - CEMUP .....	20
Fig.3.1 – Montagem electromecânica das instalações de fabricação de clínquer – Ciplan, Brasília ..	23
Fig.3.2 – Representação esquemática do processo de fabrico do cimento (Larive, 1990) .....	25
Fig.3.3 – Esquema das transformações sofridas pelo cru até se transformar em clínquer (Jackson, 1998) .....	25
Fig.3.4 – Estrutura de um clínquer Portland relativamente comum observado ao microscópio óptico, (Glasser, 1998) .....	27
Fig.3.5 – Taxa de libertação de calor durante a hidratação do betão .....	29
Fig.3.6 – Observação esquemática do processo de hidratação .....	31
Fig.3.7 – Hidratação do $C_3S$ ao longo do tempo .....	33
Fig.3.8 – Consumo dos principais compostos do clínquer em função do tempo (numa pasta de cimento Portland, hidratada, à temperatura ambiente) .....	35
Fig.3.9 – CSH exterior com duas semanas de hidratação e razão água cimento de 0.8 – Imagem SEM .....	37
Fig.3.10 – Cristal de hidróxido de cálcio – Imagem SEM.....	38
Fig.3.11 – Aglomerado de cristais de HC de forma hexagonal nas superfícies de $C_3S$ após 2,5 horas de hidratação á temperatura ambiente e razão água cimento de 0.8 – Imagem SEM.....	38
Fig.3.12 – Cristais alongados de etringite na hidratação do cimento – Imagem SEM.....	41
Fig.3.13 – Figura típica da hidratação do cimento, com CSH, hidróxido de cálcio e etringite – Imagem SEM .....	42
Fig.3.14 – Formação dos principais produtos da hidratação do cimento em função do tempo (numa pasta de cimento Portland, hidratada, à temperatura ambiente) .....	43

Fig.3.15 – Ruptura de um grão hidratado, sendo visível o núcleo interior (amostra com 1 dia de idade e razão água cimento de 0,5), em SEM.....	44
Fig.3.16 – Ruptura de um grão hidratado, sendo visível o duplo filme exterior (amostra com 1 dia de idade e razão água cimento de 0,5), em SEM .....	44
Fig.3.17 – Efeito dispersante de uma pasta com Plastificante ou Superplastificante .....	46
Fig.3.18 – Três principais diferenças estruturais entre sistemas não dispersivos (em cima) e dispersivos (em baixo) .....	47
Fig.3.19 – a) Efeito da estabilização electrostática; b) Efeito da estabilização estérica (Nunes, 2001)	48
Fig.3.20 – Imagem em Cryo-SEM de superplastificante Sika ViscoCrete 3005 - CEMUP .....	49
Fig.3.21 – Dosagem de superplastificante vs área de espalhamento relativa .....	51
Fig.3.22 – Razão água cimento vs área de espalhamento relativa .....	51
Fig.3.23 – Imagens de microscopia electrónica do caulino à temperatura: (a) ambiente, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C e (f) 1000°C .....	53
Fig.3.24 – Curvas de calor de hidratação a) libertação de calor ao longo do tempo e b) evolução cumulativa de calor de hidratação para pastas de cimento e outras com metacaulino e sílica de fumo (em diferentes proporções) .....	55
Fig.3.25 – Resistência relativa vs percentagem de metacaulino, para 1 dia de hidratação .....	57
Fig.3.26 – Conteúdo de hidróxido de cálcio em função do tempo de hidratação.....	58
Fig.3.27 – Relação entre abaixamento e percentagem de metacaulino no betão para duas percentagens distintas de superplastificante .....	60
Fig.4.1 – Curva granulométrica do CEM I 42.5R - distribuição do volume de partículas em função do tamanho e distribuição do volume de partículas acumulado .....	68
Fig.4.2 – CEM I 42.5R observado no microscópio electrónico de varrimento com uma ampliação de X 2000 .....	68
Fig.4.3 – Curva de distribuição granulométrica e curva acumulada do MTK Z .....	69
Fig.4.4 – Curva de distribuição granulométrica e curva acumulada do MTK N.....	69
Fig.4.5 – Balança utilizada na pesagem dos materiais.....	70
Fig.4.6 – Misturadora eléctrica .....	72
Fig.4.7 – Várias fases da mistura de cimento Portland, água, metacaulino (nacional) e superplastificante.....	73
Fig.4.8 – Distintos modos de colocação dos espécimes no porta-amostras em pastas .....	74
Fig.4.9 – Pasta no porta-amostras para visualização em Cryo-SEM .....	74
Fig.4.10 – Pipeta e tubo plástico onde a pasta é inserida após mistura .....	75
Fig.4.11 – Exemplos de porta-amostras utilizados em ESEM.....	75
Fig.4.12 – Recipiente térmico com amostras na câmara de cura.....	76

Fig.4.13 – Equipamento utilizado para revestimento de amostras SEM .....	77
Fig.4.14 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de 3 remessas distintas de metacaulino nacional com ampliações de X 500 e X 10000 .....	77
Fig.4.15 – Zonas da análise elementar no metacaulino nacional para duas partículas distintas, Z1 e Z2.....	79
Fig.4.16 – Análise EDS relativa às zonas apresentadas na figura 4.19. ....	79
Fig.4.17 – Observação da estrutura lamelar de metacaulino tipo A, com ampliação de X 50000 em SEM .....	80
Fig.4.18 – Imagens em SEM no modo de electrões secundários, de metacaulino internacional com ampliações de X 10000 a) e X 50000 b) .....	80
Fig.4.19 – Zonas da análise elementar no metacaulino internacional para duas partículas distintas, Z1 e Z2.....	81
Fig.4.20 – Análise EDS relativa às zonas Z1 e Z2 apresentadas na figura 4.23.....	81
Fig.4.21 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de metacaulino em suspensão com ampliações de X 10000 a) e X 50000 b) .....	82
Fig.4.22 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de sílica de fumo em suspensão com ampliações de X 15000 a) e X 50000 b). ....	83
Fig.4.23 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com 15 minutos de hidratação, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b).....	85
Fig.4.24 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 15 minutos de hidratação, com ampliações de X 15000 (a)) e X 40000 (b)).....	85
Fig.4.25 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 90 minutos de hidratação, com ampliações de X 1000 (a)) e X 15000 (b)).....	86
Fig.4.26 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 90 minutos de hidratação, com ampliações de X 10000 (a)) e respectiva análise elementar, EDS (b))... 86	
Fig.4.27 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 (a)) e X 15000 (b)) .....	87
Fig.4.28 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, com ampliação de X 5000 e respectivas zonas de análise elementar, EDS, apresentadas na figura 4.33.....	88
Fig.4.29 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.32.....	88
Fig.4.30 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 1000 (a)) e X 10000 (b)).....	89
Fig.4.31 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 15000 (a)) e X 20000 (b)) .....	89
Fig.4.32 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 (a)) e X 10000 (b)).....	90

Fig.4.33 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 15000 (a) e X 40000 (b)) .....	91
Fig.4.34 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 7 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)) .....	91
Fig.4.35 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 7 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 15000 (a) e (b)) .....	92
Fig.4.36 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 12 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)). ..	92
Fig.4.37 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 12 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 10000 (a) e 15000 (b)). ..	93
Fig.4.38 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)) ..	94
Fig.4.39 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 15000 (a) e X 30000 (b))	94
Fig.4.40 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliação de X 10000 e respectivas zonas de análise elementar, EDS, apresentadas na figura 4.45 .....	95
Fig.4.41 – Espectros EDS relativos a 4 zonas distintas da figura 4.44 .....	95
Fig.4.42 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação e transporte na lamela à temperatura ambiente, com ampliação de X 1000 (a) e X 10000 (b)).....	96
Fig.4.43 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação e transporte na lamela à temperatura ambiente, com ampliação de X 15000 (a) e X 25000 (b)).....	96
Fig.4.44 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação, com ampliação de X 25000 e respectivas zonas de análise elementar, EDS, apresentadas na figura 4.49.....	97
Fig.4.45 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.48 .....	97
Fig.4.46 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 24 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 5000 (a) e X 15000 (b))	98
Fig.4.47 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 12 minutos de hidratação, executada no local, por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 (a) e X 15000 (b)) .....	99
Fig.4.48 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 90 minutos de hidratação, executada no local, por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)) .....	99
Fig.4.49 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)) .....	100

Fig.4.50 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 15000 (a) e (b)) .....	100
Fig.4.51 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).....	101
Fig.4.52 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 15000 (a) e (b)) .....	102
Fig.4.53 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, com ampliação de 3000 e respectivas zonas de análise elemental, EDS, apresentadas na figura 4.58.....	103
Fig.4.54 – Espectros EDS relativos a duas zonas distintas da figura 4.57 .....	103
Fig.4.55 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, com ampliação de X 5000 e respectivas zonas de análise elemental, EDS, apresentadas na figura 4.60.....	104
Fig.4.56 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.59:.....	104
Fig.4.57 – Porta-amostras para ESEM juntamente com amostra dentro de tubo vedado sobre placa fria envolta em alumínio.....	105
Fig.4.58 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)). .....	107
Fig.4.59 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)) .....	108
Fig.4.60 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executadas no próprio local por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)). .....	109
Fig.4.61 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executada no próprio local por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 10000 (a) e X 20000 (b)) .....	109
Fig.4.62 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executada no próprio local por agitação de recipiente fechado, após ligeira secagem do espécime no interior da câmara e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).....	110
Fig.4.63 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 5000 (a)*) e X 10000 (b)*) .....	111
Fig.4.64 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 20000 a)*) e X 40000 b)*) .....	111

Fig.4.65 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b).....	113
Fig.4.66 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 100000 (b).....	113
Fig.4.67 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, após ligeira secagem do espécime no interior da câmara e com ampliações de X 40000 a) e X 100000 b).....	114
Fig.4.68 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b).....	115
Fig.4.69 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b).....	115
Fig.4.70 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b).....	116
Fig.4.71 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b).....	116
Fig.4.72 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b).....	117
Fig.4.73 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 20000 (b).....	118
Fig.4.74 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b).....	118
Fig.4.75 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliação de X 1000 a) e b) .....	119
Fig.4.76 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 2000 a) e X 40000 b).....	120
Fig.4.77 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação*, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b) .....	120
Fig.4.78 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação*, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b).....	121

Fig.4.79 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b)).....	122
Fig.4.80 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)).....	122
Fig.4.81 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b)).....	123
Fig.4.82 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta de controlo, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b)).....	123
Fig.4.83 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, a diferentes pressões no interior da câmara e com ampliações de X 5000 (a) e X 10000 (b)). .....	124
Fig.4.84 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, a diferentes pressões no interior da câmara e com ampliações de X 40000 (a) e (b)).....	125
Fig.4.85 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)).....	126
Fig.4.86 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)).....	126
Fig.4.87 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)).....	127
Fig.4.88 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 40000 (b)).....	128
Fig.4.89 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).....	129
Fig.4.90 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).....	129
Fig.4.91 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).....	130
Fig.4.92 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 20000 (b)).....	131

Fig.4.93 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)).	131
Fig.4.94 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b))	132
Fig.4.95 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b))	132
Fig.4.96 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).	133
Fig.4.97 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 20000 (b))	134
Fig.4.98 – Imagens no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)).	134
Fig.4.99 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)).	135
Fig.4.100 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).	136
Fig.4.101 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas apresentadas na figura 4.104	137
Fig.4.102 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)).	138
Fig.4.103 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).	138
Fig.4.104 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).	139
Fig.4.105 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).	140
Fig.4.106 – Espectros EDS relativos a 4 zonas distintas da pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação	140

Fig.4.107 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 5000 (b)).....	142
Fig.4.108 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).....	142
Fig.4.109 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b)).....	143
Fig.4.110 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 40000 (b)).....	143
Fig.4.111 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 20000 (b)).....	144
Fig.4.112 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b)).....	145
Fig.4.113 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b)).....	146
Fig.4.114 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk Z”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).....	146
Fig.4.115 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 40000 (b)).....	147
Fig.4.116 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b)).....	147
Fig.4.117 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 40000 (b)).....	148
Fig.4.118 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 40000 (b)).....	148
Fig.4.119 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 40000 (b)).....	149
Fig.4.120 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 (a) e X 40000 (b)).....	149

Fig.4.121 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 (a) e X 10000 (b).....	150
Fig.4.122 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b).....	150
Fig.4.123 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 (a) e X 80000 (b).....	151
Fig.4.124 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 5000 (a) e X 10000 (b).....	151
Fig.4.125 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários para pasta “Sp + mtk N”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 (a) e X 80000 (b).....	152
Fig.4.126 – Relação entre temperatura e pressão de vapor de água .....	153
Fig.4.127 – Espaço interior do ESEM / câmara do ESEM - CEMUP .....	154
Fig.4.128 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com 5 horas de hidratação de controlo a) e com superplastificante b), transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliação de X 20000.....	157
Fig.5.1 – Imagem típica de uma pasta de betão de cimento Portland, no modo de electrões retrodifundidos obtida em SEM .....	162
Fig.5.2 – Volumes de interacção entre o feixe de electrões e a amostra no microscópio electrónico de varrimento.....	164
Fig.5.3 – Superfície de corte de uma amostra de betão não sujeita a qualquer tipo de preparação como impregnação epóxi, desbaste ou polimento.....	166
Fig.5.4 – Esquema da amostra antes e depois do desbaste, a) e b) respectivamente.....	171
Fig.5.5 – Superfícies polidas de betão em microscópio óptico.....	173
Fig.5.6 – Superfícies polidas de betão, com razão água/cimento de 0.40 e sílica de fumo, visíveis através de microscópio electrónico de varrimento.....	173
Fig.5.7 – Imagem típica no modo de electrões retrodifundidos para uma argamassa de cimento com 200 dias de hidratação e razão água cimento de 0,4 .....	174
Fig.5.8 – Pasta de cimento com razão água cimento de 0,30, 100 dias de idade e obtida em SEM, com electrões retrodifundidos. ....	175
Fig.5.9 – Serra para corte das amostras de betão utilizada no LNEG .....	176
Fig.5.10 – Colocação da mistura sobre o espécime no molde – LNEG .....	177
Fig.5.11 – Processo de desbaste com pó de carboneto de silício #1000 – LNEG.....	177
Fig.5.12 – Disco com equipamento para polimento segundo uma via mecânica – LNEG.....	178

Fig.5.13 – Disco em rotação durante polimento segundo via manual – LNEG .....	178
Fig.5.14 – Aspecto geral do conjunto espécime e mistura epóxi após processo de polimento.....	179
Fig.5.15 – Imagens recolhidas em SEM, com contraste atómico, relativas à análise de amostra de betão polida, com a ampliações de: a) 100 vezes, b) 500 vezes, c) $\approx$ 1000 vezes e d) 5000 vezes .	180
Fig.5.16 – Imagens recolhidas em SEM, com contraste topográfico, relativas à análise de amostra de betão polida, com a ampliações de: a) 100 vezes, b) 500 vezes, c) $\approx$ 1000 vezes e d) 5000 vezes .	180
Fig.5.17 – Máquina utilizada para corte das amostras mais grosseiras de betão – CEMUP .....	182
Fig.5.18 – Desbaste da amostra com pano de carboneto de silício e auxílio de água – CEMUP.....	183
Fig.5.19 – Equipamento para banho de ultra sons – CEMUP .....	184
Fig.5.20 – Secagem do espécime com ar comprimido – CEMUP .....	184
Fig.5.21 – Equipamento para polimento do espécime – CEMUP .....	185
Fig.5.22 – Espécime com intervalo entre betonagens de 195 minutos após polimento – CEMUP....	185
Fig.5.23 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 45 minutos entre betonagens, em campo claro com ampliação de 50 vezes (a) e em campo escuro com ampliação de 50 vezes (b) e 200 vezes (c) .....	186
Fig.5.24 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 90 minutos entre betonagens, em campo claro com ampliação de 50 vezes (a) e 200 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 500 vezes (c) .....	186
Fig.5.25 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 105 minutos entre betonagens, ampliações em campo claro de: a) 50 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes: ampliações em campo escuro de: e) 50 vezes, f) 200 vezes e g) 500 vezes.....	187
Fig.5.26 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 150 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e 1000 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (c) .....	187
Fig.5.27 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 195 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e 500 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (c) .....	188
Fig.5.28 – Imagens em M. óptico da amostra polida de betão com 225 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (b) .....	188



## **ÍNDICE DE QUADROS (OU TABELAS)**

Quadro 3.1 - Quadro síntese dos principais compostos do clínquer/cimento Portland .....	26
Quadro 3.2 – Composição química do metacaulino .....	52
Quadro 4.1 – Algumas características (típicas) dos principais tipos de microscopia .....	67
Quadro 4.2 – Caracterização física e química das adições metacaulino internacional (Optipozz) e nacional .....	69
Quadro 4.3 – Propriedades do superplastificante Viscocrete 3008 da SIKA.....	70
Quadro 4.4 – Quantidades usadas na preparação das pastas.....	70



## **SÍMBOLOS E ABREVIATURAS**

Ø – Diâmetro

SEM – Microscópio electrónico de varrimento (Scanning Electron Microscopy)

ESEM – Microscópio electrónico de varrimento ambiental (Environmental Scanning Electron Microscopy)

ES – Electrões secundários

ERD – Electrões retrodifundidos

EPMA – Microsonda electrónica de raios-X

EDS – Espectrómetro de dispersão de energias de raios-X (Energy Dispersive Spectrometry)

WDS – Espectrómetro de dispersão de comprimentos de onda (Wavelength Dispersive Spectrometry)

XPS – Espectroscopia de electrões por raios-X (X-ray photo-electron spectroscopy)

AES – Espectroscopia de electrões Auger

CSH – Silicato de cálcio hidratado (Calcium silicate hydrate)

HC – Hidróxido de cálcio

AFt – Etringite

AFm – Monossulfato

LOI – Perda ao fogo

CTL – Controlo

Sp – Superplastificante

MTK – Metacaulino

BSED – Electrões retrodifundidos (back-scattered electron diffraction)

FEUP – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto

CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto

HR – Humidade relativa





# 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1. ENQUADRAMENTO GERAL

A microscopia electrónica de varrimento é uma técnica poderosa para a análise de materiais cimentícios. Esta técnica tem sido aplicada com sucesso para clínquer de cimento, pó de cimento e pastas de cimento hidratado e betões. O microscópio fornece imagens de elevado contraste que são úteis na diferenciação das várias fases que compõem a microestrutura complexa do cimento. Neste trabalho, a aquisição de imagens através de diferentes técnicas de processamento utilizadas, podem ser vantajosas para caracterizar a microestrutura dos compostos analisados.

Os materiais cimentícios hidratados apresentam elevada complexidade; as pastas destes materiais são constituídas por múltiplas fases, tamanhos variados de partículas, e cujas as características físicas e químicas se desenvolvem diferenciadamente consoante o tempo de hidratação.

A avaliação microscópica dos materiais de base cimentícia abrange uma vasta escala de tamanhos, consoante o estudo que se pretende fazer e o que se está a observar. Enquanto existem trabalhos que podem ser realizados a uma escala nano e micrométrica, estudando a microestrutura complexa com uma escala que varia desde os nanómetros (estrutura de alguns produtos da hidratação do cimento), outros são realizados à escala dos milímetros (escala dos agregados no betão).

O presente trabalho teve como objectivo principal o estudo do desenvolvimento da hidratação de pastas de cimento com adjuvantes e adições, recorrendo sobretudo a materiais portugueses. Dado tratar-se de um assunto relativamente desconhecido em Portugal, a revisão do estado actual do conhecimento sobre técnicas de observação microscópicas em materiais cimentícios desenvolvidos em outros países foi essencial para o avanço deste trabalho.

No que respeita à parte experimental, o objectivo fundamental foi a caracterização da microestrutura em misturas de base cimentícia. Foram analisadas quatro pastas, uma pasta de controlo de água e cimento, outra com superplastificante e outras duas, adicionando superplastificante e metacaulino (um nacional e outro internacional).

Na fase final do trabalho é explorada, embora de forma sumária, uma outra técnica microscópica de análise relativa ao polimento de amostras de betão – num estado endurecido. Foram executadas as várias fases relativas à preparação de amostras de betão polidas num conjunto de amostras de betão com juntas de betonagem. O processo teve como base o estudo de várias técnicas de polimento em superfícies de betão.

Pretende-se com estes estudos, no futuro, ter uma melhor percepção relativamente ao modo como os compostos se formam e de que modo se desenvolvem ao longo do tempo, com o objectivo de relacionar a sua formação, crescimento e características com as propriedades dos materiais de base cimentícia.

## **1.2. ORGANIZAÇÃO DO PRESENTE TRABALHO**

A presente dissertação encontra-se estruturada da seguinte forma:

O presente capítulo, 1, está reservado à descrição dos objectivos e estrutura do trabalho.

No capítulo 2, apresenta-se uma análise focada no tema da microscopia (essencialmente microscopia electrónica de varrimento), de um ponto de vista mais direccionado para as suas capacidades, de forma a possibilitar uma melhor percepção de alguns temas específicos abordados ao longo do trabalho. Inclui-se ainda a descrição dos equipamentos ESEM e Cryo-SEM, indispensável para a compreensão da presente dissertação.

No capítulo 3, são descritos os passos essenciais da hidratação do cimento. Aborda-se também, de forma resumida, o processo de formação do cimento a partir do clínquer, seus constituintes e as reacções que possibilitam o endurecimento da rocha artificial de cimento, com base na hidratação dos silicatos e aluminatos cálcicos. Das reacções de hidratação formam-se um conjunto de produtos que são analisados com especial relevância. São apresentadas ainda as funções dos adjuvantes e adições nas pastas cimentícias, quais os seus propósitos e quais as suas influências na estrutura e características do material cimentício.

No capítulo 4 apresentam-se um conjunto de observações, de materiais com aplicações cimentícias e de pastas de base cimentícia; executados em equipamentos como SEM, ESEM e Cryo-SEM. Com as pastas de base cimentícia foram analisados e comparados os equipamentos microscópios ESEM e Cryo-SEM de modo a entender quais as vantagens e desvantagens de cada método na análise das pastas. Ao longo desse estudo é formalizado e otimizado um processo de preparação de um espécime de uma pasta de base cimentícia. Esse processo foi otimizado desde o final da mistura da pasta, passando pelo processo de cura e transporte da amostra até à fase de preparação do espécime.

Após definido o modo de preparação e o equipamento que mais favorece as observações são analisadas quatro pastas distintas:

- Cimento Portland e água,
- Cimento Portland, água e super-plastificante,
- Cimento Portland, água, super-plastificante e metacaulino internacional da Optipozz e
- Cimento Portland, água, super-plastificante e metacaulino nacional.

Com o ESEM foi analisada a microestrutura ao longo das primeiras 24 horas de hidratação, sendo evidenciadas as alterações ao longo do processo de hidratação de uma pasta específica e também comparadas as semelhanças e diferenças em relação às diferentes amostras.

No capítulo 5, relativo ao polimento de superfícies de betão, é fornecida informação relativamente à avaliação microscópica em diferentes materiais cimentícios, num estado endurecido. São evidenciados ao longo do capítulo as potencialidades dos meios microscópicos neste tipo de análise e abordadas as técnicas e procedimentos utilizados por vários autores nos processos com vista à obtenção de uma amostra polida; desde o corte, passando pela impregnação, desbaste, polimento, etc. Com base no estudo bibliográfico realizado e informação recolhida, são polidas e observadas em microscópio óptico, no modo de luz reflectida (com campo escuro e campo claro), algumas amostras de betão apresentando juntas com intervalos de betonagem distintos.

# 2

## ENQUADRAMENTO TEÓRICO DA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

### 2.1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos séculos, a sociedade sempre teve como preocupação conhecer e entender o comportamento dos materiais que a rodeavam. O conhecimento das características físicas e químicas dos materiais permite prever as suas propriedades e também projectar as suas potencialidades e os seus defeitos. Com base nesse conhecimento e nos equipamentos técnicos disponíveis é possível não só analisar a macroestrutura mas também a microestrutura dos materiais, podendo-se efectuar correlações entre as propriedades dos materiais eventualmente prevendo a sua evolução.

No estudo da microestrutura dos materiais, as técnicas de análise são a microscopia óptica e electrónica. Estes dois tipos de microscopia são distintos. Na óptica, por reflexão, o contraste da imagem é o resultado da diferença da reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, visto que, o sistema tem como constituintes básicos o sistema de iluminação e o sistema de lentes. No entanto, esta técnica microscópica apresenta algumas limitações. Alguns materiais necessitam de tratamento da superfície. Apenas esta poderá ser observada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura. Outra das limitações deste microscópio é a baixa ampliação que consegue atingir, alguns milhares de vezes, sendo perdidos muitos detalhes micro estruturais importantes [1, 2].

Numa era de intenso avanço tecnológico, em que a necessidade de inovar, estudar e prever é crescente, é necessário estudar mais em pormenor a microestrutura. Uma caracterização micro estrutural desejável envolve a determinação da estrutura cristalina, composição química, tamanho, forma das estruturas... [3] Os dois tipos de microscópios electrónicos utilizados para uma análise profunda de materiais são o de transmissão e o de varrimento.

O microscópio electrónico de transmissão é formado por um conjunto de lentes electromagnéticas que controlam um feixe de electrões. Um microscópio moderno de transmissão possui lentes electromagnéticas e aberturas localizadas ao longo do caminho do feixe electrónico. Os electrões saem da amostra pela superfície inferior com uma distribuição de intensidade e direcção controladas, principalmente, pelas leis de difracção, arranjo cristalino dos átomos na amostra e espessura e densidade da amostra [3].

O microscópio electrónico de varrimento é amplamente usado para a análise micro estrutural de materiais sólidos, sendo muito versátil. Permite alcançar ampliações claramente superiores ao microscópio óptico, podendo essas ampliações, dependendo do material em estudo, atingir valores na ordem das centenas de milhar. O microscópio electrónico de varrimento utiliza feixes de electrões para

a produção de imagens que fornecem informação sobre a topografia, caracterização química e magnética e sobre o estado de uma amostra. Apesar da complexidade dos mecanismos de obtenção de imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. É hoje em dia tão fácil de usar como um microscópio óptico [1, 4].

Com base num grande desenvolvimento tecnológico, é possível fazer a análise e estudo de materiais com uma elevada resolução espacial e também com elevada precisão. Com base nisto é possível:

- Observar com elevada resolução – lateral e em profundidade – a morfologia e a microestrutura (tipo e estado de agregação dos constituintes) das superfícies internas e externas,
- Analisar quimicamente, a nível local – com elevada resolução lateral e em profundidade – os diferentes constituintes,
- Determinar a estrutura e a orientação dos constituintes cristalinos,
- Avaliar localmente diferentes propriedades (p.ex. eléctricas e magnéticas) [4].

A partir das possibilidades descritas, consegue-se um melhor conhecimento local dos materiais. Extrapolando o conhecimento microscópico para uma escala macroscópica, podem-se obter ganhos interessantes relativamente ao controlo de qualidade dos materiais e avaliação e resolução de problemas e defeitos.

## 2.2. REFERÊNCIAS HISTÓRICAS

Historicamente, a microscopia electrónica de varrimento teve o seu início com os trabalhos de M. Knoll em 1935, que descrevem a concepção do microscópio. Cerca de 3 anos mais tarde Von Ardenne construiu o primeiro microscópio electrónico de varrimento e transmissão, adoptando bobinas de varrimento ao microscópio electrónico. Contudo, este método não era na prática exequível visto que o tempo de obtenção de fotografias era cerca de 20 minutos e apenas para amostras delgadas. A máxima ampliação conseguida foi de 8000 vezes com resolução de 50 nm – 100 nm.

Von Ardenne teve ainda a capacidade de antecipar os recursos de um SEM moderno, não conseguindo colocar as suas ideias em prática em virtude das técnicas experimentais da altura estarem subdesenvolvidas.

Um design mais sofisticado foi descrito por Zworykin, Hilliere e Snyder nos Estados Unidos durante a II Guerra Mundial, contudo, os resultados obtidos deixavam a desejar. Os resultados eram pobres quando comparados com o microscópio electrónico de transmissão, na altura em rápido desenvolvimento. A resolução possível tinha sido apenas de 1  $\mu\text{m}$ , tendo sido feitos melhoramentos de modo a reduzir o diâmetro do feixe de electrões e melhorar a parte electrónica, nomeadamente a relação entre sinal e ruído, tendo-se conseguido uma melhoria na resolução através da substituição das lentes electrostáticas para lentes electromagnéticas; conseguindo resoluções de 25 nm. Foi mais tarde, em 1948, que o trabalho de Oatley e seus alunos, em Cambridge, previu o desenvolvimento do SEM na sua forma actual, sendo em 1965 construído o primeiro microscópio electrónico de varrimento comercial. Os actuais modelos comerciais pouco diferem em estrutura dos princípios desenvolvidos pelo grupo de Cambridge há mais de 60 anos, surgindo desenvolvimentos específicos ao longo dos anos essencialmente na relação entre as fontes de electrões e na parte electrónica e computacional. Um exemplo de um dos primeiros microscópios desenvolvidos, com origem em Cambridge, pode ser observado na figura 2.1.

Programas específicos para operação e análise dos resultados facilitaram mais ainda a utilização do microscópio electrónico de varrimento [1, 4, 5].



Fig.2.1 - Microscópio electrónico de varrimento SIIA de marca Cambridge – 1975 [6]

### 2.3. CARACTERÍSTICAS DE INTERESSE

São essencialmente dois os factores que após o sucesso gerado pelas primeiras aplicações do microscópio electrónico de varrimento fizeram com que a sua aplicação tivesse uma rápida expansão.

- Facilidade operacional de utilização:
  - Pela possibilidade de análise de amostras de várias dimensões, até à escala dos centímetros, tanto em diâmetro como em altura;
  - Devido à facilidade de preparação da amostra, quando observável no seu estado bruto
  
- Elevada quantidade e qualidade de informação possível de se obter:
  - Observação da amostra com elevada resolução e com uma gama alargada de ampliações, com possibilidade de análise de topografias irregulares e complexas;
  - Pela análise dos sinais recolhidos devido à interacção entre o feixe de electrões e a superfície da amostra é fácil obter informações topográficas e também de composição química local.

A área, ou mais correctamente microvolume, em análise é irradiado por um fino feixe de electrões. Devido à interacção desse feixe com a superfície da amostra, esta é excitada emitindo uma série de radiações. Os processos de excitação irão resultar em radiações específicas como:

- Electrões secundários,
- Electrões retrodifundidos,

- Electrões Auger,
- Raios-X característicos,
- Catodoluminescência [1, 4].

As radiações emitidas (figura 2.2) fornecem características e informações relevantes sobre a amostra em observação, contudo essas características poderão ser influenciadas pelo aparelho, pelo volume envolvido, pelas características da amostra e também são função da interacção, energia, orientação e intensidade do feixe com a amostra em si.

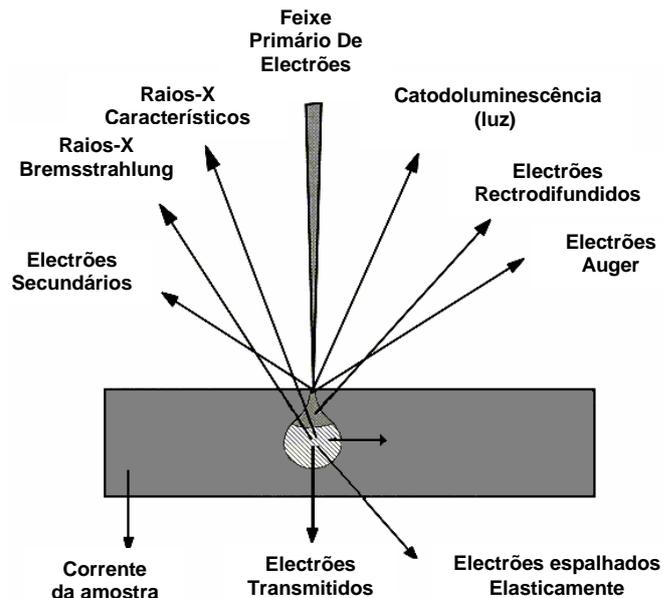


Fig.2.2 - Volume de interacção e origem de alguns sinais [1]

As radiações captadas correctamente irão fornecer informações características sobre a amostra e permitir um estudo mais fiável.

A elevada profundidade de focagem, que permite a produção de imagens de aparência tridimensional e a possibilidade de combinar a análise micro estrutural com a micro caracterização química são factores que muito contribuem para o estudo da estrutura superficial de uma dada amostra.

O microscópio electrónico de varrimento é actualmente um instrumento imprescindível nas mais diversas áreas: electrónica, geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. A crescente evolução de novos materiais tem exigido um número de informações cada vez mais detalhado, de modo a facilitar a aceitação dos novos materiais no mercado. Esse detalhe surge muitas vezes associado às características microestruturais e ao seu estudo com recurso a microscópios electrónicos de varrimento. Sempre que haja um grupo de desenvolvimento de materiais, há necessidade de um microscópio electrónico de varrimento para as observações microestruturais [1, 4].

## 2.4. INTERACÇÃO ENTRE FEIXE DE ELECTRÕES E AMOSTRA

Todos os modos de obtenção de imagens do microscópio electrónico de varrimento têm em comum o facto de resultarem da concentração de um feixe de electrões acelerados numa área extremamente pequena da superfície da amostra e de seguida varrerem, com este feixe, todas as zonas das quais se pretendem obter imagens. Da interacção deste feixe de electrões com os átomos da área varrida resultam várias respostas que possibilitam diferentes modos de obtenção de imagens.

As imagens que surgem por detecção dos sinais resultantes da interacção, transmitem informações bastante versáteis, que vão desde informações relativas à topografia e composição, ao potencial electrostático e, desde que o microscópio possua meios que permitam tal análise, no caso, um espectrómetro de detecção de raios-X, de composição química elementar.

Para uma fácil compreensão e análise da vasta quantidade de informação proveniente das radiações que surgem na forma de imagens ou da microanálise, é necessário entender os fenómenos físicos que a interacção envolve.

Os electrões ao atingirem a superfície da amostra e ao interagirem com esta poderão sofrer modificações nas suas propriedades. Os electrões incidentes poderão ter mudanças na velocidade; quer na sua magnitude, na sua direcção, ou em ambas simultaneamente. Quando a variação ocorrida é apenas numa direcção de trajectória do electrão do feixe primário estamos perante uma interacção elástica. Uma interacção inelástica, que envolve perda de energia e mudança de direcção da trajectória do electrão primário, acontece quando existe transferência de energia de electrões primários para os átomos da amostra.

Quando os electrões penetram na superfície da amostra eles irão interagir com os electrões em redor dos átomos. Pode surgir que electrões de várias camadas de um átomo sejam excitados e libertados. Esta excitação, “indirecta”, surge nos electrões de camadas mais externas que requerem pouca energia para serem removidos. Estes electrões ao saírem da sua camada ficarão livres. O átomo excitado, aquele de onde um electrão foi retirado, poderá captar outro que se esteja a mover na amostra, proveniente de outras excitações. Estes são electrões pouco energéticos e apenas os que se encontram muito perto da superfície conseguem escapar do material.

Os electrões primários sofrerem o efeito de várias interacções até perderem a totalidade da sua energia no interior da amostra ou saírem pela superfície.

A dispersão elástica de electrões aumenta para materiais com elevado número atómico, enquanto a profundidade de penetração é menor para os materiais com baixo número atómico. Foi simulado por Monte-Carlo um modelo onde são definidos os ângulos de espalhamento e transferência de energia dos electrões. Através de simulações das direcções aleatórias dos electrões, são previstos os caminhos mais prováveis de circulação. Na figura 2.3 são expostos os resultados dessa simulação para o Carbono, Ferro, Prata e Ouro.

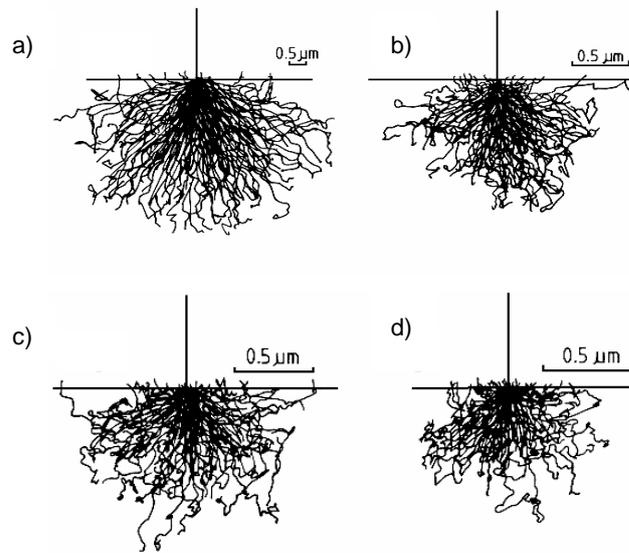


Fig.2.3 - Simulação de Monte-Carlo para o volume de interação de uma amostra de: a) carbono, b) ferro, c) prata e d) ouro com um feixe de electrões primários de 20 KeV [1]

Como afirmado anteriormente, para a mesma energia do feixe, 20 KeV, a profundidade de penetração varia com o número atómico, sendo de 3  $\mu\text{m}$  para o caso do carbono e diminuindo até aos 0.7  $\mu\text{m}$  para o caso do ouro.

Em relação à intensidade do feixe primário, verifica-se por observação da figura 2.4 que a profundidade de penetração aumenta com o aumento da energia.

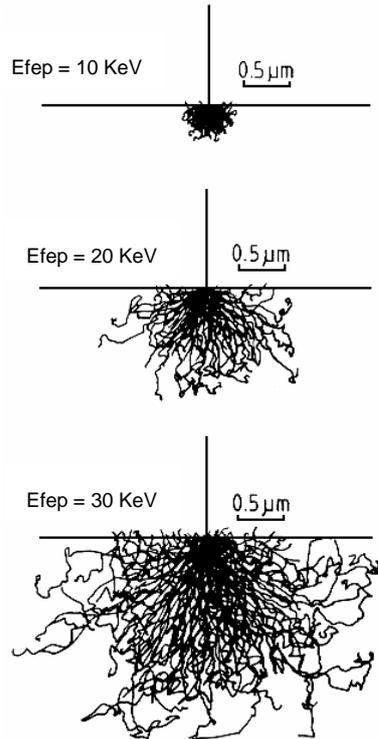


Fig.2.4 – Simulação de Monte-Carlo para a dispersão dos electrões no ferro, usando diferentes energias no feixe de electrões primários ( $E_{fep}$ ) [1]

A dimensão do volume de interacção será influenciada pela amostra, isto é, pela composição interna do material. Em amostras com estrutura cristalina, os electrões penetram preferencialmente por canais internos, relacionados com a disposição interior dos átomos/moléculas que constituem a amostra, que permitem uma pequena dissipação da energia interna e caso haja uma coincidência entre as direcções dos canais e dos electrões primários, haverá um aumento da profundidade de penetração.

Um bom conhecimento da região de interacção é muito útil quando os materiais em análise são heterogéneos [1, 4].

## 2.5. MODOS DE OBSERVAÇÃO/DETECÇÃO (DE ELECTRÕES E RAIOS-X)

Ao longo do seu percurso, o electrão vai perdendo energia, sendo essa energia libertada da amostra sob várias formas, que diferem consoante o tipo de interacção e também dos átomos da amostra.

Como resultado das interacções geradas, os electrões podem ser emitidos com diferentes intensidades, que constituem a base para a realização de imagens de microscopia electrónica de varrimento nos diferentes modos. A medição da intensidade da emissão de electrões de baixa energia (electrões secundários) e de energia elevada (electrões retrodifundidos), que constitui a base para a realização das imagens de microscopia electrónica de varrimento nos modos mais correntes de operação, requer a utilização de detectores especializados colocados na vizinhança da amostra. Associado a estas diferentes emissões, existem detectores especializados, colocados dentro da câmara, na vizinhança da amostra.

No interior da câmara do microscópio electrónico de varrimento existem normalmente condições para se instalar um detector de raios-X e deste modo permitir uma caracterização química do microvolume superficial da amostra. Através da interacção dos electrões primários com a superfície é possível obter informações relativas à composição da amostra na micrométrica região de incidência do feixe de electrões. Por vezes é possível identificar a composição de um determinado grão [1, 4, 5].

### 2.5.1. ELECTRÕES SECUNDÁRIOS

A detecção de electrões secundários é o modo mais comum de detecção de electrões. Os electrões são expulsos das orbitais dos átomos da amostra por dispersão inelástica devido à interacção com o feixe de electrões. Este tipo de electrões, de baixa energia ( $< 50$  eV), é detectado por um detector de cintilação desenvolvido por Everhart-Thornley, figura 2.5. O detector é formado pelo cintilador, tubo de luz e fotomultiplicador. Os electrões secundários são recolhidos, atraindo-os para uma grelha eléctrica onde posteriormente são acelerados por um cintilador a cerca de 2000 V. A partir deste ponto, os electrões secundários acelerados, têm energia suficiente para fazer o cintilador emitir flashes de luz que são conduzidos a um fotomultiplicador fora do microscópio. A saída do sinal amplificado pelo fotomultiplicador é apresentada como uma distribuição de intensidade em duas dimensões e que pode ser observada numa micrografia com recurso a um monitor. O brilho do sinal depende do número de electrões secundários recolhidos pelo detector. Devido ao aumento do ângulo de incidência, a distância de escape de um lado do feixe irá diminuir em relação ao lado oposto e desse modo mais electrões secundários serão emitidos. Deste modo, entende-se que superfícies íngremes e margens têm tendência a apresentar tonalidade mais brilhante em relação a superfícies horizontais. Esta variação de tonalidades para cada imagem fornece uma aparência de tridimensionalidade bem definida. Este tipo de electrões é ejectado direccionalmente em função da topografia [1, 4].

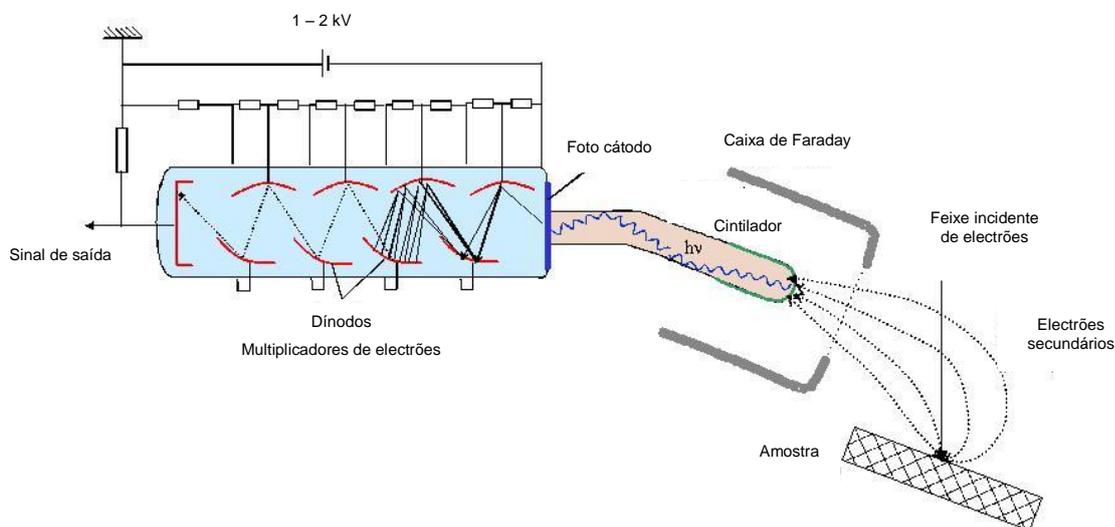


Fig.2.5 – Detector de Everhart-Thornley [7]

Os electrões secundários que são produzidos no interior da amostra e que necessitam de percorrer um maior trajecto até à superfície, devido à dispersão inelástica, perdem muita energia. Quando estes electrões atingirem a superfície, é necessário que possuam energia suficiente para ultrapassar a

barreira de potencial superficial. Como resultado da redução de energia, a probabilidade de escape diminui exponencialmente com a profundidade.

Por outras palavras, apenas os electrões secundários que surgem fruto das interações entre electrões e amostra, à superfície desta, escapam em condições de contribuir para uma boa geração de sinal. Esta profundidade é de sensivelmente 1 nm em metais e 10 nm em matérias isolantes.

A probabilidade de escape dos electrões secundários é cerca de 1/100 da probabilidade dos electrões retrodifundidos. Existem alguns electrões secundários que são formados a partir dos retrodifundidos que, ao perderem quase toda a sua energia devido aos embates que sofrem, são absorvidos pelo detector de electrões secundários, figura 2.6 (apresentada no fim do subcapítulo 2.5.2). No entanto a sua contribuição é efectivamente muito pequena, podendo estes ser ignorados.

De todos os sinais que podem ser usados na análise de amostras com recurso ao SEM, o sinal de electrões secundários é o mais usado [1].

#### 2.5.2. ELECTRÕES RECTRODIFUNDIDOS

O sinal de electrões retrodifundidos resulta de uma sequência de colisões elásticas e inelásticas onde por simples mudança de direcção os electrões podem ser ejectados da amostra. Este tipo de electrões, têm energia a variar desde os 50 eV, limite inferior, até ao valor da energia dos electrões primários. Os electrões de maior energia, que resultam de uma simples colisão elástica, oriundos da camada mais superficial da amostra, são os que formam a maior parte do sinal. Contudo, caso apenas estes sejam detectados, as informações relativas a camadas mais profundas são escassas.

A detecção dos electrões retrodifundidos pode ser feita com base em dois tipos de detectores:

1. À base de cintilador, de funcionamento semelhante aos detectores Everhart-Thornley, com uma tela fluorescente, um tubo de luz e um fotomultiplicador.
2. Detector de semiconductor, detector específico de electrões retrodifundidos. O seu funcionamento aproveita o facto de a interacção de um electrão de elevada energia com um átomo originar a formação de pares electrão-lacuna de onde resulta a circulação de uma corrente num circuito exterior. O reduzido volume deste detector possibilita o seu posicionamento directamente sobre a amostra assegurando um elevado ângulo de colecção de electrões retrodifundidos.

A amplificação da corrente do detector é realizada por circuitos electrónicos convencionais. Aproveitando as características direccionais dos electrões retrodifundidos é habitual a utilização de dois detectores semi-angulares, possibilitando, por soma e diferença dos respectivos sinais, a obtenção de imagens de número atómico e topografia. A obtenção dos detalhes topográficos não é no entanto muito aconselhável neste modo uma vez que depende fortemente da relação entre o posicionamento do detector e a direcção dominante da topografia. A sua utilização é mais aconselhável em superfícies polidas [1, 4, 8, 9].

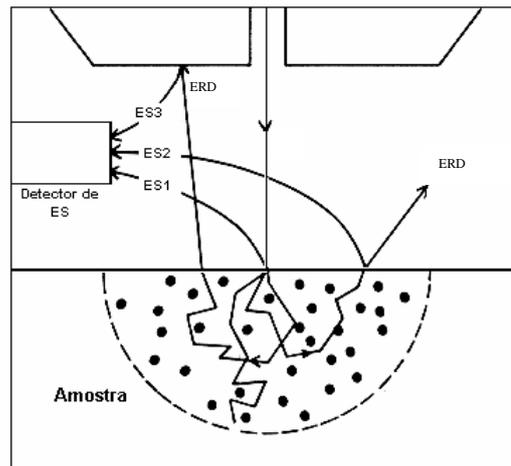


Fig.2.6 – Esquema de produção de electrões secundários (ES) e retrodifundidos (ERD) [1]

### 2.5.3. CATODOLUMINESCÊNCIA

A catodoluminescência é a emissão de fótons com comprimentos de onda característicos do material sobre uma elevada incidência de electrões. Um detector de catodoluminescência pode ser acoplado a um microscópio electrónico de varrimento e tem como grande vantagem poder detectar, com alta resolução, imagens de materiais luminescentes. A capacidade de um material emitir ou não luz como resultado de um bombardeamento electrónico irá depender da sua estrutura e da sua transparência em termos de comprimentos de onda e é uma função complexa das características da amostra. Diferentes materiais apresentam diferentes tonalidades de fluorescência que podem influenciar a imagem obtida e variar com o modo de obtenção das imagens [4, 9].

### 2.5.4. RAIOS-X

A microanálise por raios-X é um processo de caracterização química de um microvolume de material que se fundamenta na análise do espectro de emissão local de raios-X, utilizando como radiação primária ionizante, um feixe de electrões.

A emissão de raios-X por um material pode ocorrer por interacção com qualquer radiação ionizante – electrões, iões, raios X – mas a designação de microanálise por raios X, refere-se à excitação por um feixe electrónico. A excitação da superfície de uma amostra com um feixe de electrões com elevada energia cinética, dá origem à emissão de diversas radiações contendo informação da composição química local.

A análise local de materiais com base na caracterização do espectro de emissão de raios-X, é uma das técnicas microanalíticas de maior aplicação. Este facto deve-se, à sua compatibilidade total com os modos habituais de observação em microscopia electrónica, para além da elevada sensibilidade, resolução e rapidez que é possível obter.

A emissão de raios-X, com energias características, que ocorre quando uma radiação ionizante interacciona com um material, constitui o fundamento de várias técnicas não destrutivas de análise química elementar [4].

Existem detectores que permitem a realização da caracterização química para a amostra em observação. Através da captação, pelos detectores, e análise dos raios-X característicos emitidos pela amostra, resultado da interação dos electrões primários com a superfície, é possível obter informações qualitativas da composição da amostra na região de incidência do feixe de electrões. Esta resolução será submicrométrica, ou seja inferior a 1 micrómetro de diâmetro e superior a 1 micrómetro de profundidade. Com este procedimento é possível analisar a composição química dentro de um grão.

Como já foi referido nos subcapítulos anteriores, o feixe de electrões, apenas penetra alguns micrómetros na superfície da amostra, provindo a emissão de raios-X com maior incidência da superfície. É uma técnica que apesar de vocacionada para o estudo local dos materiais, pode também ser utilizada para uma avaliação global e avaliação de homogeneidade. Devido à maior emissão de raios-X provir das primeiras camadas da superfície, a análise terá maior incidência sobre estas camadas e está dependente da topografia da amostra, que deverá ser o mais plana/polida possível.

Durante a interação do feixe de electrões da amostra com a superfície da amostra os raios-X são gerados de duas maneiras fundamentais:

- Sob a forma de radiação de espectro descontínuo, por ionização de camadas internas no microvolume excitado pelo feixe dando origem a emissão de raios-X característicos.
- Sob a forma de radiação de espectro contínuo, ou de raios-X Bremsstrahlung, com intensidade e distribuição em energia dependentes do número atómico médio local da amostra e do feixe incidente.

Estas radiações dão origem a duas componentes do espectro, a componente característica, que identifica os átomos presentes no volume de interação e a contínua, não específica e que forma o “background”. Um exemplo de um espectro, com ambas componentes, pode ser visível na figura 2.7.

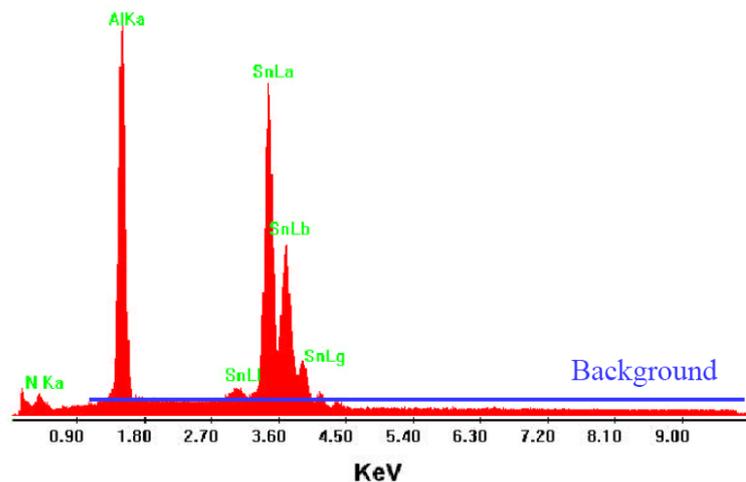


Fig.2.7 – Exemplo de um espectro de energia dispersiva

Sobre ambas componentes convém evidenciar alguns detalhes. No caso do espectro contínuo, a sensibilidade do registo é posta em causa, devido à impossibilidade de detectar elementos de baixo teor. Igualmente no caso de elementos de teor reduzido, a relação directa entre intensidade relativa das riscas características e concentração dos elementos na amostra será condicionada pela absorção da radiação primária e também pela emissão de radiação secundária pelos átomos presentes na amostra. Outra restrição decorre da resolução limitada, efeitos de absorção/banda útil de energias e a variação da eficiência com a energia, dos espectrómetros de raios-X, dão origem a que o espectro apresente

alterações na intensidade relativa e largura das várias riscas espectrais, em relação ao espectro emitido pela amostra [1, 4, 9, 10].

Existem algumas técnicas de redução do fundo contínuo, que envolvem procedimentos diferentes dependendo do espectrómetro utilizado na análise.

Os níveis de energia de um “átomo” são fixos, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos raios-X é característica para cada átomo.

Os raios-X são produzidos em qualquer região pelos electrões primários e que têm suficiente energia para remover um electrão de uma camada interna de outro átomo.

Utilizando a EPMA, Microsonda electrónica de raios-X, há a possibilidade de se efectuar a caracterização química elementar do berílio ao urânio, percorrendo praticamente todos os elementos, num micro volume da superfície e na sua vizinhança mais próxima, com elevada resolução em espessura e também lateral. Esta técnica permite obter informação de uma região de espessura superior a uma monocamada atómica. A contribuição relativa das camadas superiores é maior que das camadas mais internas [4].

#### 2.5.5. CONCLUSÃO

Na microscopia electrónica de varrimento, o sinal que fornece a imagem de maior resolução é a que provem dos electrões secundários. Este facto deve-se à profundidade a que os sinais são gerados, por outras palavras, depende do volume de interacção, que poderá ser idealizado segundo a forma de uma gota ou pêra, como mostra a figura 2.8.

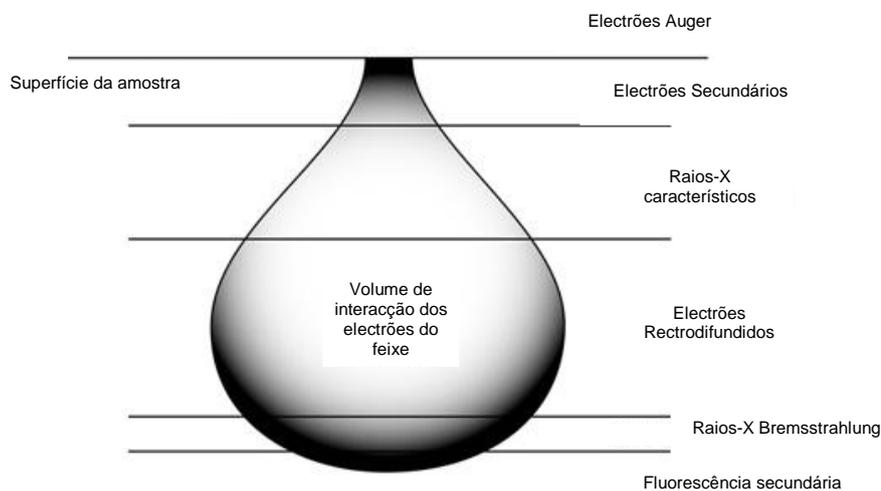


Fig.2.8 – Profundidade de interacção entre electrões e amostra [9]

Os sinais provenientes da região mais superficial da amostra apresentarão imagens com melhor resolução pois o sinal provém de uma área cuja secção transversal se aproxima do diâmetro do feixe incidente. Com uma redução do diâmetro do feixe electrónico poderá ser obtido um sinal com melhor resolução.

## 2.6. CONTRASTE DE IMAGENS

Todos os métodos de obtenção de imagens concentram um feixe acelerado de electrões e depois varrem com este feixe toda a zona pretendida na análise. Da interacção entre o feixe e os átomos da área varrida podem surgir várias respostas, conduzindo a diferentes modos de obtenção de imagens.

As informações contidas numa imagem só podem ser correctamente interpretadas se o mecanismo que originou o contraste for correctamente entendido [1, 4].

### 2.6.1. CONTRASTE TOPOGRÁFICO

A habilidade para obter imagens por captação de electrões secundários tem como importante vertente distinguir a topografia de amostras não polidas, sendo esta a característica mais importante deste método.

O contraste topográfico é determinado por variações do ângulo de incidência dos electrões, a partir de variações de eficiência de emissão de electrões secundários e a partir dos efeitos de penetração na superfície de amostras de topografia distinta.

Caso as amostras tenham uma topografia maioritariamente lisa, sem grandes relevos topográficos onde a análise seja difícil com recurso a electrões secundários, o modo de detecção poderá ser modificado para retrodifundidos e perante este cenário, haver um reajustamento do detector para uma posição com ângulo de descolagem baixo e numa direcção frontal ao plano da superfície.

Se dois detectores de electrões retrodifundidos são usados acima da amostra, em lados opostos do feixe, o contraste relativo ao número atómico pode ser obtido com auxílio do sinal soma enquanto o contraste topográfico será obtido pela função diferença, como demonstra a figura 2.9.

Em amostras de baixa densidade, o contraste topográfico poderá ser melhorado através do revestimento por uma fina camada de um metal de número atómico elevado.

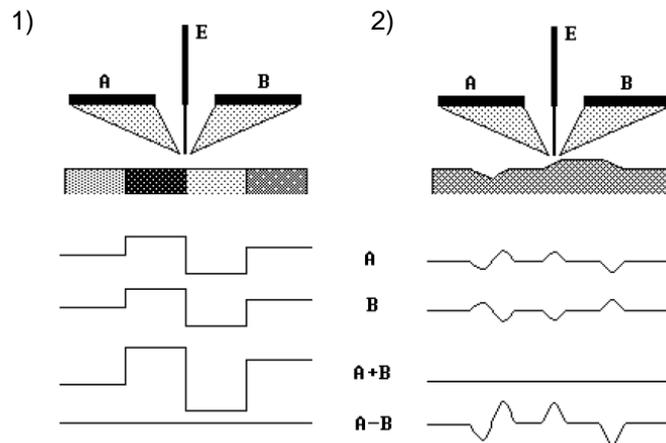


Fig.2.9 – Detector duplo de electrões retrodifundidos segundo dois modos de operação:

- 1) (A + B) Referente à composição química
- 2) (A - B) Referente à topografia [4]

A intensidade com que os electrões secundários são emitidos varia com a inclinação da amostra em relação ao feixe de electrões. Ao inclinar-se a superfície da amostra a emissão de electrões secundários

aumenta. Por outras palavras pode ser dito que o número de electrões secundários gerados é crescente à medida que a amostra é inclinada, aumentando também o contraste. Pequenas rugosidades e detalhes na superfície podem tornar-se visíveis quando se aumenta a inclinação da amostra.

O efeito das bordas, na relação amostra/volume de interacção, é muito importante. Também para amostras com baixo número atómico, face ao seu maior volume de interacção o efeito das bordas assume particular relevo. O contraste relativo a este efeito pode ser reduzido diminuindo o volume de interacção [1, 4, 11].

#### 2.6.2. CONTRASTE DE NÚMERO ATÓMICO

A intensidade de electrões retrodifundidos é correntemente uma função crescente do número atómico, pelo que o contraste de número atómico com recurso a esta técnica é apropriado. A profundidade com que os electrões retrodifundidos escapam da amostra para o detector é cerca de metade da profundidade de penetração dos electrões.

Caso a amostra seja inclinada de determinado ângulo, o contraste relativo ao número atómico pode ser obtido com base na emissão de electrões retrodifundidos se o colector estiver na posição correcta em relação à superfície da amostra. No entanto, essa dependência poderá não ser a correcta devendo haver um reajustamento do detector e da posição da amostra com o objectivo de ser obtida uma boa imagem.

Os elementos com maior número atómico, têm uma maior probabilidade de produzir colisões elásticas devido à sua maior sessão eficaz. Consequentemente, o número de electrões retrodifundidos, atingindo o detector destes, é proporcional ao número médio atómico da amostra. Deste modo, uma zona brilhante, correlaciona-se com um mais elevado número atómico e uma zona mais escura, com áreas de menor média de número atómico. A obtenção de imagens com base neste método é bastante útil para a obtenção de mapas de alta resolução de composição de uma amostra de forma rápida e possibilita distinguir diferentes fases. São frequentemente usados em conjunto com análises no local por um detector de EDS ou WDS [1, 4, 11].

#### 2.6.3. CONTRASTE DE POTENCIAL ELÉCTRICO

O contraste de potencial eléctrico surge quando uma diferença de potencial de alguns volts se verifica entre duas regiões próximas da superfície da amostra, onde a região mais negativa aparecerá mais brilhante na imagem. A não condutividade da amostra poderá causar artifícios na imagem sob a incidência do feixe de electrões.

Para quantificar o potencial pode ter de ser necessário medir a distribuição de energia dos electrões secundários, com um analisador ou um filtro de energia [11].

#### 2.6.4. CONTRASTE DEVIDO AO CAMPO MAGNÉTICO

Existem dois modos principais para estudar este tipo de contraste. Em alguns casos o campo irá modular as trajectórias dos electrões secundários entre o modelo e o colector, o que conduz ao aparecimento de uma série de bandas sobrepostas e difusas sobre os limites do domínio. Outros casos, são visíveis em electrões retrodifundidos para materiais com campo interno razoavelmente forte.

O contraste relativo ao campo magnético raramente é superior a 1% do total recolhido.

Com uma amostra rugosa poderá ser vantajoso estudar o campo magnético com uma outra técnica de contraste - método *lock-in*. Em geral, este método baseia-se na introdução de um sinal de modulação no processo de formação de imagem, que em seguida, detecta as variações resultantes do sinal com um detector de fase sensível. Este método também tem sido utilizado extensivamente para a gravação de espectros de electrões Auger, aplicando o sinal de referência para o detector de energia de filtragem. Para aplicar este método de contraste magnético, o sinal de excitação é aplicado para mover as paredes do domínio da amostra, através da aplicação de um campo externo a uma película fina da amostra [11].

## 2.7. VÁCUO EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Os sistemas ópticos dos microscópios electrónicos de varrimento baseiam-se na produção de feixes de electrões de energia cinética controlada, assim como, em campos eléctricos e magnéticos de intensidade adequada, de modo a efectuar uma correcta focagem. Para um correcto processo de focagem e observação, as condições de vácuo devem ser óptimas, devendo as câmaras de alto vácuo (pressão inferior a  $10^{-3}/10^{-4}$  Pa) ser utilizadas na maioria dos microscópios electrónicos de varrimento “convencionais”.

Se a amostra for colocada num ambiente cheio de gás, o feixe de electrões não poderá ser correctamente gerado devido a uma instabilidade do feixe. Os gases presentes na câmara poderão reagir com a fonte de electrões, destruindo esta ou ionizando os electrões do feixe, produzindo descargas aleatórias que conduzem a distúrbios no feixe. O microscópio deverá encontrar-se em alto vácuo de modo a diminuir a dispersão do feixe de electrões e também aumentar o tempo de manutenção a que o microscópio deverá ser sujeito.

O vácuo está relacionado com a geração do feixe de electrões, actuando desse modo no contraste e detalhe das imagens geradas.

O ambiente de vácuo na coluna e amostra significa que a maioria das moléculas de ar foram retiradas do interior do microscópio.

No caso dos microscópios de mais alta resolução, de ultra alto vácuo, a pressão deverá baixar para valores entre  $10^{-6}$  a  $10^{-8}$  Pa em determinadas zonas da coluna do SEM, devido à tecnologia do canhão de electrões.

Há também microscópios electrónicos de varrimento a operar em condições de mais elevada pressão, sendo designados por “ambientais” e “de alta pressão”. Nestes casos o sistema de vácuo permite pressões da ordem dos 100 até 2000 Pa, mas sempre assegurando que o canhão de electrões e o sistema de óptico se encontram em alto vácuo ou até ultra alto vácuo. Com estas condições é possível observar fenómenos de hidratação [4, 12 - 15].

## 2.8. VARIANTES AO MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO CONVENCIONAL

Factores como a necessidade de observação de amostras com água líquida, conduziram ao desenvolvimento de algumas variantes ao microscópio electrónico de varrimento convencional. De modo a contornar este “defeito” surgiram os microscópios ambientais, de baixo vácuo de modo a poder fazer um exame de sucesso em amostras hidratadas, ou os designados por Cryo-SEM, onde a análise é feita a temperaturas inferiores a  $-130^{\circ}\text{C}$ .

### 2.8.1. MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO AMBIENTAL - ESEM

Neste equipamento as condições de vácuo em torno da amostra sofrem um relaxamento sendo que o alto vácuo é substituído por um ambiente gasoso. O gás presente na câmara, habitualmente vapor de água saturado ou com certa humidade relativa, tem efeitos significativos nos mecanismos de imagem e também na amostra em análise. O ESEM permite a análise de amostras quer em estado húmido ou seco, em condições próximas do seu estado natural, enquanto o ambiente na câmara produz novas possibilidades de operação e de imagem graças a novos desenvolvimentos no campo da nanotecnologia e microengenharia. É um método muito usado para estudar amostras em ambientes de humidade controlada. Permite, por exemplo, controlar as mudanças estruturais que acompanham um fenómeno de hidratação. A água pode ser mantida na fase líquida, enquanto o vapor circundante está saturado.

O revestimento condutor das amostras para suprimir a acumulação de cargas, de acordo com a prática para o método convencional, não é mais necessária porque a camada de gases em torno da amostra, ionizando-se, suprime a acumulação de cargas. O operador fica liberto dos problemas existentes da preparação de amostras inerentes a observações em condições de alto vácuo.

O microscópio ambiental é baseado numa série de mudanças em relação ao convencional, nomeadamente a introdução de um diferencial de bombardeamento e novos sistemas de detecção. Um mínimo de duas aberturas com bombagem entre elas é colocado no final da lente objectiva, separando assim a coluna óptica da câmara da amostra. Introduzindo gás em torno do modelo, este flui através da abertura inferior, apesar de, a grande maioria do gás ser removido com uma bomba. Dependendo do tipo de canhão de electrões utilizado na geração do feixe, podem ser introduzidas fases de bombeamento adicionais.

Um novo sistema de detecção de electrões secundários foi desenvolvido baseado na ionização do gás ambiente. Os electrões secundários produzidos da interacção entre o feixe e a amostra são acelerados no gás, e estes electrões, energéticos, colidem com as moléculas do gás conduzindo à libertação de mais electrões do gás. Este é um processo que se repete várias vezes dando origem a uma amplificação de electrões secundários. Além disso, as colisões dos electrões também produzem excitação e emissão de fótons em grandes quantidades, que são usados para a detecção de luz e na produção de um sinal amplificado para a formação de imagens.

Os sistemas de detecção usados em ESEM envolvem um esquema optimizado para os detectores de electrões retrodifundidos que permite uma óptima relação sinal/ ruído, mesmo quando se trabalha com altas pressões.

Este novo tipo de microscópios teve grande impacto nas mais variadas indústrias tais como física, química, biologia, ciência dos materiais, tecnologia industrial... Com as vantagens de observação conseguidas com o uso do ESEM, é possível observar/estudar casos de corrosão “in-situ”, hidratação do cimento ou estudo de fármacos [1, 4, 16 - 18].

Não é exagero dizer que o ESEM representa, após muitas décadas de microscopia electrónica convencional, uma das maiores revoluções microscópicas, podendo um exemplo do mesmo ser visto na figura 2.10:



Fig.2.10 – SEM / ESEM - CEMUP

### 2.8.2. MICROSCÓPIO ELECTRÓNICO DE VARRIMENTO EM CONDIÇÕES CRIOGÉNICAS – CRYO-SEM

A microscopia electrónica de varrimento é confrontada com o facto incontornável de a fase líquida acompanhar praticamente todas as ciências vivas, e também muitos materiais. O facto de a água ocupar em vários casos cerca de 98% das amostras, surge como grande entrave a uma observação em microscópio electrónico convencional.

Com esta técnica o exame da amostra é feito a temperaturas habitualmente inferiores a  $-130^{\circ}\text{C}$ , permitindo preservar o estado fresco da amostra e executar a visualização num estado completamente hidratado e num estado quimicamente inalterado.

O processo de preparação da amostra envolve várias fases. Primeiro, a amostra é congelada, sendo mergulhada em nitrogénio líquido, sendo então, sob vácuo, transportada para a câmara de preparação do Cryo-SEM, onde uma fractura pode ser realizada se assim se entender. Depois da fase preparatória a amostra, sempre em vácuo, é revestida com um metal condutor (usualmente ouro/paládio) e transferida para a câmara principal, onde se mantém congelada durante o processo de observação, sendo o arrefecimento feito também por azoto.

O Cryo-SEM é um equipamento que permite de maneira eficaz, fiável e relativamente rápida contornar os problemas de preparação e observação encontrados no método convencional de análise. Esta técnica é também amplamente utilizada para observação de amostras mais “complexas”, onde por vezes surgem complicações devido à sensibilidade da interacção com o feixe de electrões. Uma outra potencialidade é o estudo de processos “dinâmicos” ao longo do tempo, utilizando uma série de amostras, resolvidas no tempo.

O Cryo-SEM é o equipamento mais eficaz para prevenir a perda de água na amostra. Com este equipamento é possível fracturar a amostra, fazendo uma observação interior da estrutura em análise, ou ainda remover selectivamente a água superficial, gelo, por sublimação controlada [19 - 22].



Fig.2.11 – Cryo-SEM - CEMUP

## 2.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] – Ana Maria Miliska. *Microscopia electrónica de varredura*. Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais e Laboratório de Caracterização Micro estrutural e Análise de Imagens.

[2] – Helena Santos Souza. Instituto de física da Universidade de S.Paulo, 2007. <http://efisica.if.usp.br/optica/>. 21-07-2010.

[3] – Angelo Fernando Padilha. *Microscopia electrónica de transmissão*. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da EPUSP.

[4] – Carlos Pinto Moreira e Sá. *Caracterização morfológica, micro estrutural e microanalítica de materiais por: Microscopia electrónica de varrimento – SEM – e microanálise por raios-X – EPMA: EDS/WDS*. CEMUP – Centro de Materiais da Universidade do Porto, 2006.

[5] – A. Bogner, P.-H. Jouneau, et al. *A history of scanning electron microscopy development: towards “wet-STEM” imaging*, Micron, 2006, Elsevier, França.

[6] – [http://www2.rgu.ac.uk/life\\_SEMWEB/introduction.html](http://www2.rgu.ac.uk/life_SEMWEB/introduction.html). 21-07-2010.

[7] – [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Everhart-Thornley\\_detector.JPG](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Everhart-Thornley_detector.JPG). 2007, França.

[8] – John Goodge. *Back-scattered electron detector (BSE)*. University of Minnesota.

- [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/bse.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/bse.html). 21-07-2010.
- [9] – [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/electroninteractions.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/electroninteractions.html). 21-07-2010.
- [10] – Joseph Godlstein, Dale Newbury, et al. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2003
- [11] – O.C.Wells. *Scanning Electron Microscopy*. Encyclopedia of materials: science and technology, Elsevier, 2001
- [12] – Maria J. Garcia-Salinas, Athene M. Donald. *Use of environmental scanning electron microscopy to image poly (N-isopropylacrylamide) microgel particles*, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 342, Issue 2, 2009, Elsevier
- [13] – D.J. Corr, J. Lebourgeois, et al. *Air void morphology in fresh cement pastes and concrete research*. Cement and Concrete Research, 2001, Elsevier
- [14] – A.Katz, A. Bentur, et al. *A novel system for in-situ observation of early hydration reactions in wet conditions in conventional SEM*. Cement and concrete research, 2006, Elsevier
- [15] – Bob Hafner. *Scanning electron microscopy primer*. Characterization Facility, University of Minnesota, 2007
- [16] – Imaging technology group, University of Illinois,  
<http://www.itg.uiuc.edu/ms/equipment/microscopes/esem/>. 21-07-2010.
- [17] – G. D. Danilatos. *Foundations of environment scanning electron microscopy*. Em Advances in electronics and electron physics, volume 71, Peter Hawkes, 1988, Sydney
- [18] – [www.danilatos.com](http://www.danilatos.com). 21-07-2010.
- [19] – Radboud University Nijmegen. <http://www.vcbio.science.ru.nl/en/>. 21-07-2010
- [20] – Pornasak Sriamornsak, Nartaya Thirawong, et al. *Cryo-scanning electron microscopy as a tool of studying the ultrastructure during bead formation ionotropic gelation of calcium pectinate*, International Journal of Pharmaceutics, 2007
- [21] – <http://www.quorumtech.com/applications/techniques-and-advantages.html>. 21-07-2010
- [22] – John Innes Centre. [http://www.jic.ac.uk/microscopy/more/T5\\_19.htm](http://www.jic.ac.uk/microscopy/more/T5_19.htm) 21-07-2010



# 3

## ENQUADRAMENTO TEÓRICO DA HIDRATAÇÃO DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS NAS PRIMEIRAS IDADES

### 3.1. INTRODUÇÃO

A hidratação do cimento Portland é um processo complexo que envolve um conjunto de reacções e formação de constituintes durante o processo de consumo de água de uma pasta de cimento. A microestrutura destas pastas varia consoante factores como composição química, finura do cimento utilizada, razão entre água e cimento, uso de adições, variações no processo de amassadura e cura. Contudo este facto não significa que as pastas sejam completamente distintas, havendo um leque de factores comuns que se mantêm inalteráveis ao longo do processo.

O cimento Portland é um composto formado essencialmente por clínquer, que é produzido num forno especializado (figura 3.1) e eventualmente adições que conferem propriedades mecânicas, físicas e químicas relevantes para os tipos de cimento existentes.



Fig.3.1 – Montagem electromecânica das instalações de fabricação de clínquer – Ciplan, Brasília [1]

O clínquer, na sua composição ronda os 70/80% de calcário, 20/30% de argila contendo pequenas quantidades de ferro, sílica e alumina. A mistura, reduzida a pó, é muito bem homogeneizada e dispersa a seco. Foi Louis Vicat, no século XIX que compreendeu que para se obter cimento não era

necessário que a argila estivesse já incorporada no calcário, que misturando ambos finamente moídos e cozendo a mistura era possível obter o mesmo efeito que com a cozedura de calcários argilosos.

- Os calcários: Têm como base o carbonato de cálcio,  $\text{CaCO}_3$ , e dependendo da sua origem geológica podem conter impurezas como o magnésio, silício, alumínio ou ferro.
- As argilas: São silicatos complexos contendo principalmente alumínio e ferro mas também potássio, magnésio sódio, cálcio, titânio e outros. A argila fornece os componentes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , sendo, empregue um minério de ferro e areia para corrigir os teores dos componentes necessários.

O clínquer é a base da composição de cimento Portland, patenteado por Joseph Aspdin em 1824, sendo constituído à base de silicato tricálcico,  $3(\text{CaO})\cdot\text{SiO}_2$  e silicato bicálcico,  $2(\text{CaO})\cdot\text{SiO}_2$ . Ambos os compostos têm acentuadas características de ligantes hidráulicos estando fortemente relacionados com as propriedades do cimento durante e após a hidratação. Estes materiais, aglomerantes hidráulicos, em contacto com a água, tornam-se sólidos e com grande resistência à compressão, à água e sulfatos. Em 1844, Isaac Johnson, demonstrou que as elevadas resistências se deviam à fusão de parte da matéria-prima a temperaturas a rondar os  $1400^\circ\text{C}$  a  $1500^\circ\text{C}$ . A estas temperaturas forma-se o silicato tricálcico, componente em maior proporção no cimento Portland. De facto, as matérias-primas reagem entre si, sendo ajudadas numa fase líquida anterior; obtida pela fusão de cerca de 20% da matéria originando novos compostos que formam o clínquer.

Com as elevadas temperaturas de  $1400\text{-}1500^\circ\text{C}$ , ocorrem várias reacções e desenvolvem-se vários produtos. Ao arrefecer a mistura aglomera-se em pequenas partículas com dimensões de alguns milímetros – clínquer. Na fase de moagem é adicionado gesso e podem ser adicionados outros materiais como cinzas volantes ou pozolanas, com o intuito de fornecer propriedades especiais.

O gesso, adicionado no final do processo de fabrico do cimento, funcionará como regulador do tempo de presa, de modo a atrasar o processo das reacções de hidratação. Este é encontrado na estrutura sob a forma de gipsite ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), gesso hemidratado ( $\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) e anidrite ( $\text{CaSO}_4$ ).

Na figura 3.2 é apresentado, de forma esquemática, o processo de fabrico do cimento:

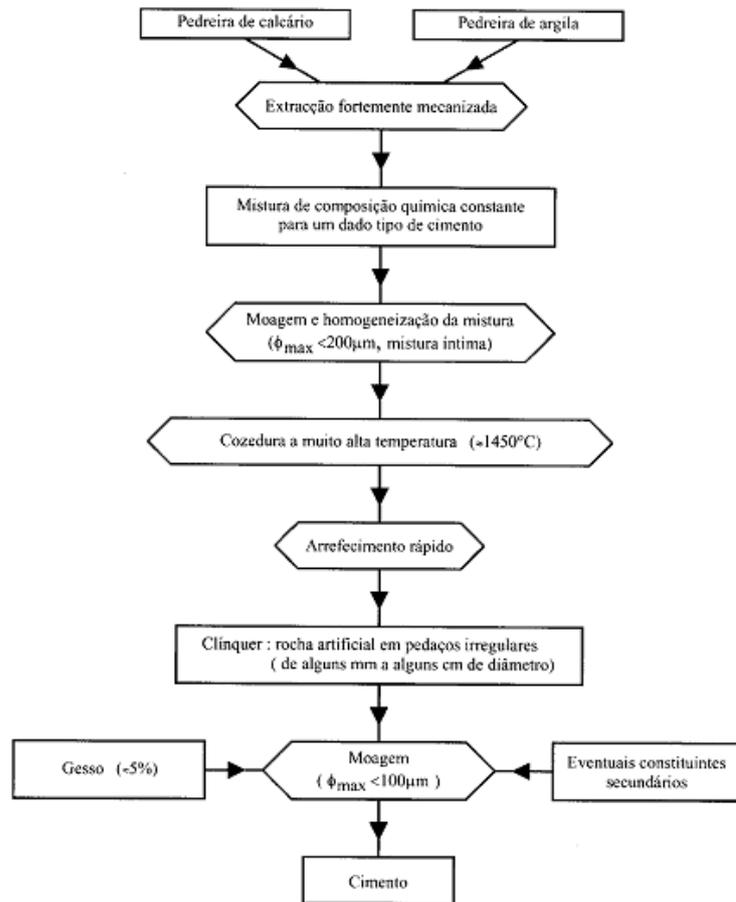


Fig.3.2 – Representação esquemática do processo de fabrico do cimento (Larive, 1990) [4]

As principais reacções, dependentes da temperatura no fabrico do clínquer podem ser visíveis de forma gráfica na figura 3.3:

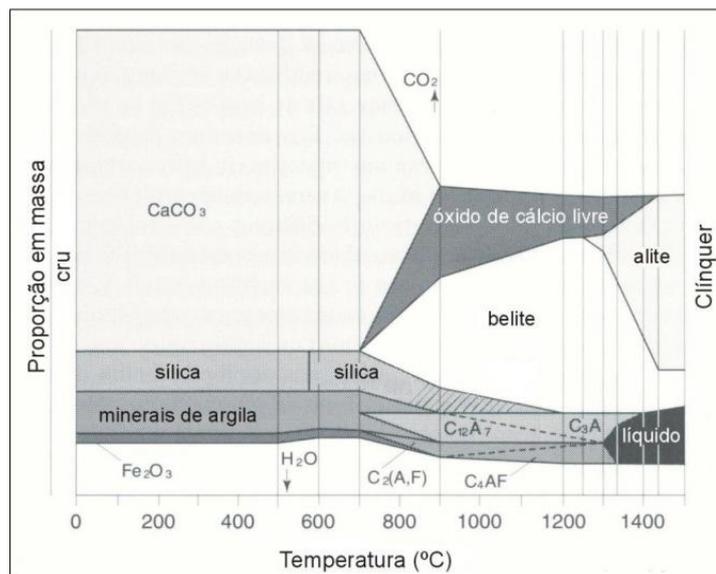


Fig.3.3 – Esquema das transformações sofridas pelo cru até se transformar em clínquer (Jackson, 1998) [5]

Com a mistura dos compostos do clínquer, a composição da matéria-prima obtida, devidamente doseada pelo calcário e argila compreende essencialmente os seguintes compostos:

- Calcite –  $\text{CaCO}_3$
- Sílica –  $\text{SiO}_2$
- Minerais de argila –  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}$
- Óxidos de ferro –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

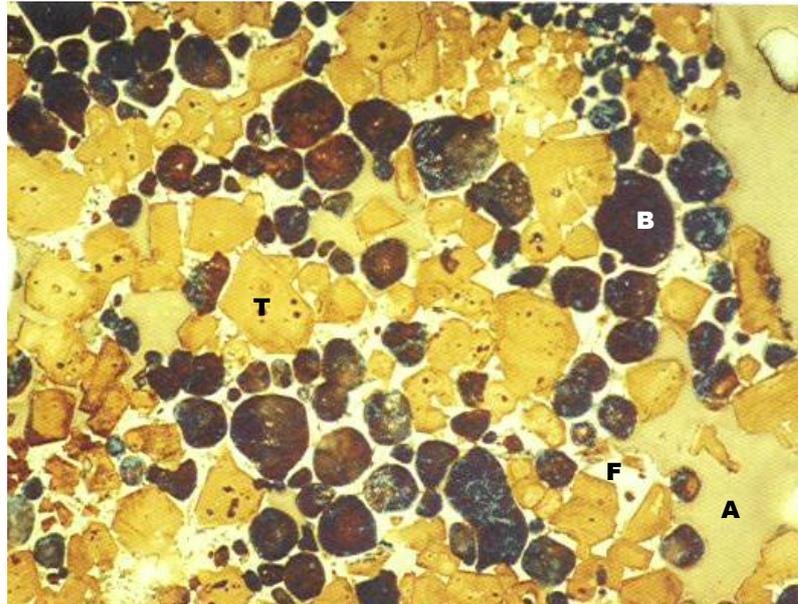
Os componentes principais do clínquer, que se traduzem nos principais constituintes do cimento Portland, ocorrem devido à acção da temperatura como pode ser visível na figura 3.3. Com o aumento da temperatura, a matéria-prima vai reagindo formando compostos. Juntando ainda o gesso para uma regularização da presa obtém-se o cimento Portland com compostos e quantidades correntes idênticas às apresentados na quadro 3.1:

Quadro 3.1 – Quadro síntese dos principais compostos do clínquer/cimento Portland [2]

Nome químico	Fórmula química	Notação abreviada	Percentagem em peso do cimento Portland (aprox.)
Silicato tricálcico (alite)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	20 a 65
Silicato bicálcico (belite)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	10 a 55
Aluminato tricálcico	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	0 a 15
Aluminoferrato tetracálcico	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	5 a 15
Sulfato de cálcio di-hidratado (gesso)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CSH}_2$	2 a 6

A estes constituintes, principais, outros em menor quantidade e não com menor importância existem. Exemplos disso são os óxidos de magnésio, de titânio, de manganês, de potássio e de sódio. Alguns destes componentes como os álcalis (óxidos de sódio e potássio) podem ter um efeito nocivo no cimento, caso reajam com alguns agregados. O óxido de magnésio, poderá não se combinar, podendo cristalizar, permanecer em solução sólida ou ainda originar cristais de periclase, provocando expansões. Existem ainda óxidos livres e outros componentes em solução sólida. Estes factos criam influências recíprocas na composição e estrutura dos componentes do cimento.

Com um exame petrográfico, é possível distinguir alguns dos constituintes de um clínquer de cimento Portland, como a que se vê na figura 3.4:



T –  $C_3S$ ;      B –  $C_2S$ ;      A –  $C_3A$ ;      F –  $C_4AF$

Fig.3.4 – Estrutura de clínquer Portland, relativamente comum, observado ao microscópio óptico (Glasser, 1998) [5]

Para obter pastas rígidas, é necessário proceder à hidratação do cimento. Os constituintes do cimento reagem então com a água formando um novo sistema de compostos hidratados [3, 5 - 7].

### 3.2. REACÇÕES DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Inicialmente, os quatro principais tipos de minerais presentes na hidratação do cimento: alite, belite, aluminato a uma fase ferrítica estão num estado não reactivo; apenas iniciando o processo reactivo quando é adicionada água ao sistema.

A alite é um mineral constituído essencialmente por silicato tricálcico e por um conjunto de diversos átomos como Mg, Al e Fe. Os cristais são muitas vezes poligonais com dimensões aproximadamente entre 10 a 50  $\mu\text{m}$ .

A belite, constituída à base de silicato bicálcico, com átomos como o potássio, fósforo, bário, etc. Os cristais com maclas lisas ou estriadas apresentam dimensões perto dos 30  $\mu\text{m}$ . Os grãos de belite, sem forma cristalina definida, são arredondados apresentando várias tonalidades de amarelo.

Às soluções sólidas entre um ferrato bicálcico e um aluminato bicálcico, o aluminoferrato tetracálcico ( $C_4AF$ ) é um ponto de especial importância, constituindo o espaço entre a alite e a belite. Tem o nome simplificado de fase ferrítica [5].

As reacções de cada um dos principais compostos, segundo o “princípio de Le Châtelier” apresentam-se com base nas reacções de hidratação dos 4 principais compostos. Os produtos da hidratação do cimento são quimicamente os mesmos que nas mesmas condições resultam da hidratação individual de cada um dos componentes do cimento.

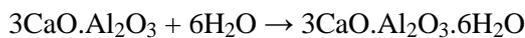
- Reacção do silicato tricálcico com a água e libertação hidróxido de cálcio, ficando uma parte deste em solução e outra cristalizada (portlandite).



- O silicato bicálcico apresenta semelhanças com a hidratação anterior, embora seja menos rápida e apenas liberte 1/3 da quantidade de hidróxido de cálcio.



- O aluminato tricálcico, que reage instantaneamente com a água, transforma-se em aluminato tricálcico hidratado.



Devido à instantaneidade desta reacção, terá de ser adicionado um sulfato, para evitar uma presa rápida. O mais económico e fluentemente utilizado é o sulfato de cálcio di-hidratado mais conhecido por gesso.

- Durante a hidratação o aluminato tricálcico reage rapidamente com o gesso provocando a formação de etringite:



O efeito da etringite é proteger o aluminato tricálcico não hidratado, protegendo-o da acção directa da água e evitando a presa rápida do cimento. Ao existir aluminato tricálcico residual ocorre a reacção, já apresentada, da formação do aluminato tricálcico hidratado.

- O aluminoferrato tetracálcico ao reagir com a água liberta aluminato tricálcico hidratado e ferrato monocálcico hidratado:



O ferrato monocálcico hidratado, ao reagir com a solução de hidróxido de cálcio forma soluções sólidas que protegem a pasta do cimento da acção agressiva do ião sulfato.

As propriedades do cimento são relacionadas directamente com as proporções dos silicatos e aluminatos. As proporções destes, podem ser determinadas a partir do resultado da análise em óxidos, tendo o nome de composição potencial do cimento. Para o cálculo desta, usa-se o chamado método de Bogue. Este é um método aproximado que serve apenas como instrumento de controlo da mistura de matérias-primas no processo de fabricação do cimento [3, 5, 8].

### 3.3. TIPOS DE CIMENTO

Os cimentos em função da sua composição e relação entre os constituintes principais, dividem-se em 5 grupos principais, em conformidade com a norma NP EN 197-1:

1. CEM I: cimento apenas constituído por um único constituinte principal – o clínquer.
2. CEM II ou cimentos Portland: constituídos por pelo menos cerca de dois terços ( $\geq 65\%$ ) de clínquer.
3. CEM III ou cimentos de alto-forno: constituído por clínquer e por mais de 35% de escórias de alto-forno, podendo esta quantidade chegar a 95%.
4. CEM IV ou cimentos pozolânicos: constituídos por mais de 45% de clínquer e o restante por sílica de fumo, pozolana ou cinzas volantes.
5. CEM V ou cimentos compostos: constituídos por pelo menos 20% de clínquer e pelo menos 18% de escórias sendo o restante pozolana e/ou cinza volante siliciosa [5].

### 3.4. PRODUÇÃO DE CALOR DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Quando a água é adicionada ao cimento Portland as reacções que ocorrem são principalmente exotérmicas – é produzido calor. Pode ser obtido um diagrama com indicação da velocidade com que os minerais estão a reagir, monitorizando a taxa à qual as variações caloríficas ocorrem.

Existem várias técnicas experimentais para medir o grau de hidratação do cimento Portland: medição do calor libertado, teor de água não evaporada, quantidade de hidróxido de cálcio produzido nas reacções de hidratação, etc [9].

Um exemplo de uma curva de evolução do calor produzido pode ser visível na figura 3.5:

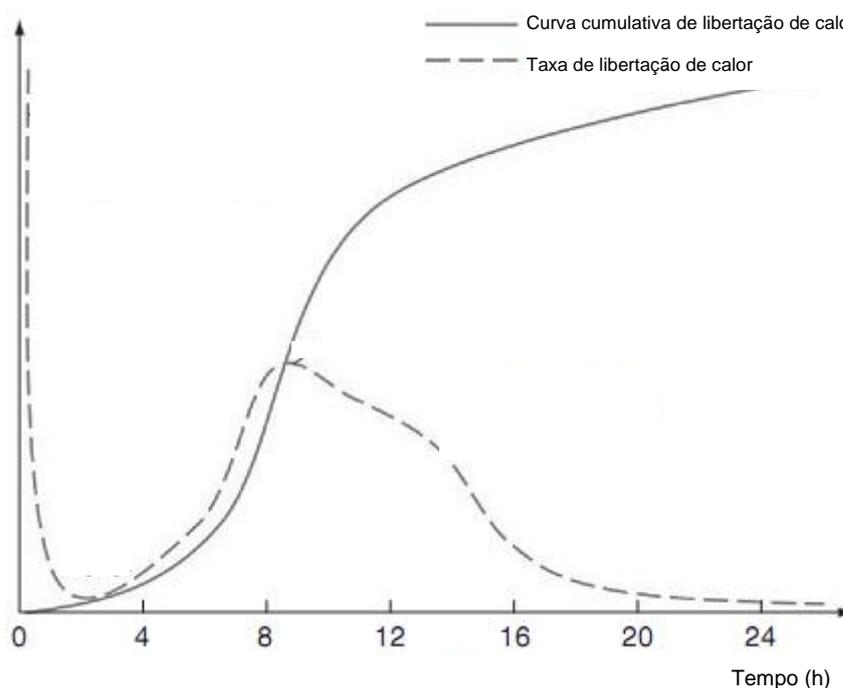


Fig.3.5 – Taxa de libertação de calor durante a hidratação do betão [10]

Praticamente após a adição de água ao cimento, algum do sulfato e gesso dissolvem-se produzindo uma solução alcalina, rica em sulfato.

No início da mistura, o  $C_3A$  – o mais reactivo dos minerais do clínquer – reage com a água para formar um gel rico em aluminato. O gel reage com o sulfato em solução para formar pequenos cristais de etringite. A reacção ferrítica inicia-se inicialmente, quando a água é adicionada ao cimento, no entanto tende a abrandar de seguida devendo-se este facto à formação de uma camada de gel de hidróxido de ferro que se forma, funcionando como um revestimento à ferrite e agindo como uma barreira à reacção.

A reacção do  $C_3A$  com a água é fortemente exotérmica, mas não durante muito tempo, geralmente apenas nos primeiros minutos. Segue-se após esta fase um período de algumas horas com mais baixa libertação de calor. Esta fase é habitualmente chamada de período dormente ou de indução.

Dividindo a fase dormente em duas fases iguais, o ponto médio corresponderá ao momento que a presa se começa a fazer assinalar com maior notoriedade.

No final do período de dormência, a alite e a belite começam a reagir, formando, silicato de cálcio hidratado – CSH – cada vez mais denso ao longo do tempo, e também hidróxido de cálcio. Esta fase corresponde à etapa principal da hidratação do cimento, durante a qual se dá um aumento da resistência. Este é o período com maior libertação de calor e ocorre geralmente entre as 8 e as 20 horas, abrandando de seguida de forma gradual.

As características da curva serão modificadas sempre que a razão água cimento variar ou sempre que novas adições forem introduzidas na composição da pasta. Por vezes o crescimento da resistência dura durante meses ou um ano.

A presença de polímeros, como os superplastificantes, solúveis em água nas pastas de cimento, influencia a taxa e o grau de hidratação de cimento e a quantidade de produtos da hidratação que se formam. Além disso, a morfologia dos cristais a hidratar e a microestrutura da pasta de cimento são alteradas [10 – 13].

### 3.5. PROCESSO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND

Quando é adicionada água ao cimento Portland, o processo reactivo inicia-se, havendo libertação de calor ao longo da hidratação. Ao longo do tempo desenvolvem-se reacções de hidratação, formando-se ligações que ministram resistência à pasta. Este processo pode ser dividido em algumas fases:

1. Adição da água ao cimento.
2. Nos minutos iniciais, o alumínio e o ferro reagem com o gesso de modo a formar um gel amorfo na superfície dos grãos de cimento e pequenas placas de etringite. É visível o crescimento de uma camada superficial em porções de cada grão junto do  $C_3S$ , esgotando o cálcio disponível e formando um largo número de pequenos cristais na forma de placas.

Com o crescimento da camada protectora e consumo do cálcio, atinge-se gradualmente o período de dormência.

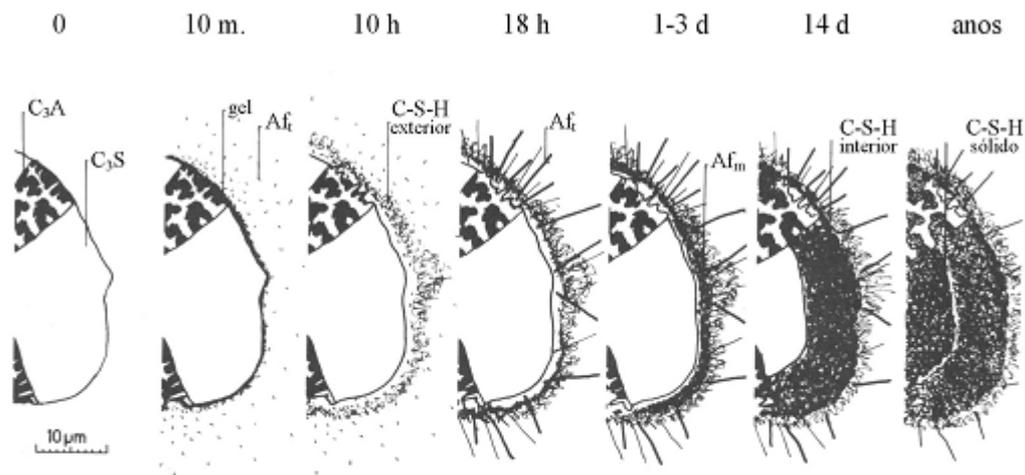
Segundo Gallucci [14], um “gel” inicia o seu desenvolvimento nesta fase, embora surja bastante frágil e com baixa densidade em relação aos restantes produtos de hidratação. Este “gel” é diferente daquele que se formará com o evoluir do período de hidratação.

3. Após o período de dormência, dá-se a reacção dos silicatos de cálcio no interior dos grãos, durante o chamado período de aceleração. Desta reacção formam-se o hidróxido de cálcio e

silicatos cálcicos hidratados, comumente apelidados de CSH. O desenvolvimento do CSH envolve duas fases; um desenvolvimento externo ao grão e outro interno. Da reacção do  $C_3S$  com a água, nesta fase da hidratação produz-se CSH exterior. Este cresce entre as pequenas placas de etringite. Na fase final do período de aceleração, entre as 8 e 20 horas de hidratação o  $C_3A$  continua a reacção com o gesso formando longas agulhas de etringite.

4. Após alguns dias de hidratação, com o processo reactivo mais lento, poder-se-á formar algum monossulfato através da reacção entre  $C_3A$  ainda disponível e etringite. O CSH interior continua o seu desenvolvimento próximo de superfícies com  $C_3S$ .
5. Formação de CSH interiormente à superfície do grão.
6. Desenvolvimento da estrutura de CSH, fazendo lembrar um rendilhado que preenche o espaço inter-granular.

O processo explicado em cima pode esquematicamente ser visto na figura 3.6:



Legenda:

- $C_3A$  - aluminato tricálcico
- $C_3S$  - silicato tricálcico
- C-S-H - gel de silicatos cálcicos hidratados
- $Af_1$  - etringite trissulfoaluminato tricálcico hidratado
- $Af_m$  - monossulfoaluminato

Fig.3.6 – Esquema do processo de hidratação do cimento (Scrivener, 1989) [5]

Uma explicação sobre a  $Af_1$  e  $Af_m$ , compostos do  $C_3A$ ,  $CaSO_4$  e  $H_2O$ , será fornecida mais adiante, no subcapítulo 3.6.3.

A estrutura final contém regiões distintas contendo grãos sólidos, o CSH inicialmente formado e o formado mais tarde, vazios e ainda alguma água. É um processo não é linear ao longo do tempo que varia com taxa de água ou iões disponíveis e superfícies anidras.

Nos dias que correm existem vários processos, baseados em equipamentos bastante sofisticados permitem fazer uma avaliação contínua dos processos de hidratação do cimento. Aparte dos métodos puramente matemáticos, outros desenvolvidos recentemente como o SEM (ESEM / Cryo-SEM)

permitem o estudo da hidratação baseando-se na observação de imagens e análise de espectros químicos [15 - 17].

Em relação à água disponível na hidratação, directamente relacionada com a consistência de uma pasta de cimento, quando é superior à necessária para que se desenvolvam as reacções de hidratação, essa água em excesso fica retida no interior e forma soluções de continuidade que diminuem as superfícies de contacto. Quando o volume de água de amassadura aumenta, a extensão das superfícies de contacto vai diminuindo gradualmente até ao momento que os cristais não se podem tocar. Nesse momento não é possível obter presa, obtendo-se uma massa fluida pela suspensão de um precipitado no seio de água em excesso [18].

A alite e a belite constituem cerca de 80% do peso da maioria dos cimentos. É sabido que a alite,  $C_3S$ , se relaciona com a fase mais importante do desenvolvimento da resistência que para a maioria dos casos é durante o primeiro mês. A belite,  $C_2S$ , reage mais lentamente e contribui essencialmente para o desenvolvimento da resistência em idades avançadas, mas com muito menor relevância que o  $C_3S$ .

Para pastas de cimento com razões de água cimento de 0.45, a uma temperatura de cura de 20°C o grau de hidratação é de 70% ao fim de um dia e de 80% ao fim de 3 dias [9].

### 3.5.1. SILICATOS DE CÁLCIO

A hidratação dos silicatos de cálcio procede-se em quatro formas distintas [17], que podem ser relacionadas com o processo de libertação de calor durante a hidratação e visíveis na figura 3.7.

Nos primeiros 15-20 minutos, surge o denominado período de pré-indução (fase a da figura 3.7). Esta fase é marcada por uma evolução rápida do desenvolvimento de calor. Durante este período são libertados iões cálcio na solução. O próximo passo, representado pela fase b na figura 3.7, é o período de indução, caracterizado por uma fase de reactividade bastante lenta. Durante esta fase, o óxido de cálcio continua a dissolver-se, produzindo um pH próximo de 12.5, ou seja tornando a solução alcalina.

Na pasta de cimento hidratada, no final do período de indução, os poros da solução tornam-se supersaturados em  $Ca^{2+}$  e  $OH^-$ . Como resultado, o hidróxido de cálcio começa a nuclear.

As reacções químicas que causam o período de indução não são conhecidas com precisão; contudo é evidente que terá de ser superada a barreira que se forma para que a hidratação continue. O período de indução, numa pasta de  $C_3S$  puro, terá a duração necessária para que se dê a nucleação do CSH, que está directamente relacionado com a quantidade de iões cálcio para que a solução fique supersaturada. Outro factor de relevo neste período de indução é causado pelo desenvolvimento de pequenas quantidades de CSH impermeáveis na superfície das partículas e que retardam a migração da água para os óxidos inorgânicos.

Muitas vezes é utilizada a razão entre  $CaO$  e  $SiO_2$  ( $Ca/Si$ ) para caracterizar os produtos da hidratação. Inicialmente a relação  $Ca/Si$  na superfície das moléculas encontra-se perto de 3. Como os iões de cálcio se dissolvem fora do gel, a relação baixa para perto da unidade. Essa diminuição de cálcio, corresponde a uma alteração na permeabilidade e pode indicar a formação de um novo CSH. Caso a pasta contenha algum tipo de adição como sílica de fumo ou metacaulino a razão  $Ca/Si$  será reduzida,

podendo em alguns casos ser inferior a 1 [19]. O gel CSH inicial é transformado numa camada mais permeável, passando para uma 3ª fase, denominada por c na figura 3.7, o período de aceleração.

A presa, inicia-se no fim do terceiro período, (figura 3.7, fase d) enquanto a quarta e última fase, é a desaceleração, período onde a hidratação abranda, havendo uma hidratação muito lenta da pasta de cimento e em concreto dos silicatos de cálcio.

Nesta fase, dá-se também uma migração lenta da água através do CSH para o interior, regiões não hidratadas das partículas, e a migração de iões  $H^+$  através do CSH para óxido de cálcio e sílica ainda não hidratados.

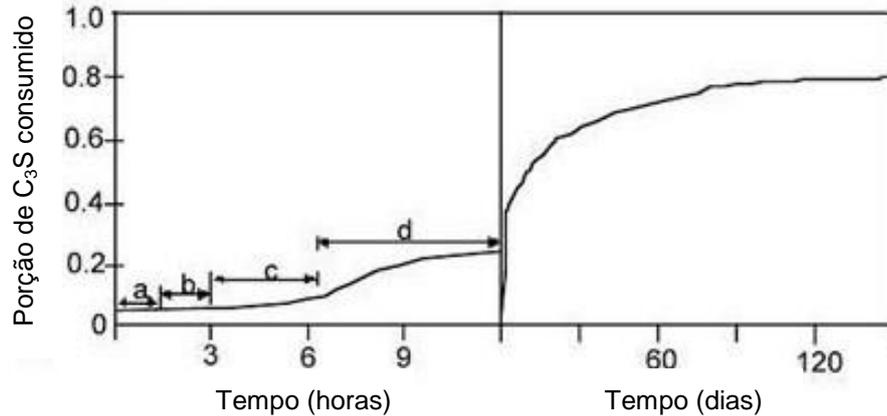


Fig.3.7 – Hidratação do C<sub>3</sub>S ao longo do tempo:

(a) Pré-indução, (b) indução, (c) período de aceleração (d) período de desaceleração [17]

### 3.5.2. ALUMINATO DE CÁLCIO

Não é devido ao facto de os processos de hidratação dos aluminatos, assim como da ferrite, constituírem uma minoria de 20% na hidratação do cimento que a sua importância e influência surge diminuída. As reacções destes compostos, influenciam e são imprescindíveis para entender o funcionamento do processo de hidratação.

Em termos de velocidade de hidratação, relacionando a do C<sub>3</sub>S e a do C<sub>3</sub>A, a do aluminato é bastante mais rápida, e na ausência de adições reage com a água formando dois compostos hexagonais distintos, C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub>.

Caso a rápida e exotérmica hidratação do C<sub>3</sub>A for permitida pelo cimento anidro, a presa ocorre instantaneamente, ainda antes de o cimento desenvolver resistência. Contudo, a adição de gesso, sulfato de cálcio di-hidratado (CaSO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O), permite uma hidratação lenta do C<sub>3</sub>A, não influenciando negativamente o processo.

Longas agulhas de etringite são observadas devido à hidratação do C<sub>3</sub>A após o pico de reacção do C<sub>3</sub>S.

### 3.5.3. SULFATO DE CÁLCIO

O sulfato de cálcio mais correntemente usado na hidratação do cimento Portland é gesso; que tem como função principal prevenir a presa rápida e permitir um melhor desenvolvimento da resistência. Tanto o gesso como outros sulfatos reagem com alumina no cimento para formar etringite nas primeiras horas de hidratação. Habitualmente, todo o sulfato no cimento é consumido para formar etringite nas primeiras 24 horas.

Na presença de gesso, o aluminato tricálcico reage dando origem a etringite, com fórmula química  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32(\text{H}_2\text{O})$ . A etringite que tem como constituintes elementares o cálcio, alumínio, hidrogénio, enxofre e oxigénio desenvolve-se envolvida pela água e iões sulfato.

### 3.5.4. ALUMINOFERRATO TETRACÁLCICO

O aluminoferrato tetracálcico ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) reage de maneira idêntica ao  $\text{C}_3\text{A}$ , ou seja forma a etringite na presença de gesso. Contudo a hidratação desta fase ferrítica é muito mais lenta que a hidratação do aluminato de cálcio, pois o ferro não se encontra tão livre de circulação na pasta como o alumínio, o que pode causar a formação de uma camada menos permeável de ferro na superfície das partículas do  $\text{C}_4\text{AF}$  e regiões isoladas de hidróxido de ferro.

No cimento se o gesso for insuficiente para converter todo o  $\text{C}_4\text{AF}$  em etringite, então forma-se, uma camada rica de gel à superfície das partículas de silicato abrandando a reacção.

A descrição típica de um grão de cimento envolve partículas maiores de silicatos envolvidas por outras menores de  $\text{C}_3\text{A}$  e  $\text{C}_4\text{AF}$ .

A hidratação do cimento pode ser dividida em períodos distintos. A alumina e ferrite mais reactivas reagem primeiro e influenciam a reacção mais tardia dos silicatos [17].

Como foi referido ao longo do presente subcapítulo, o progresso da hidratação dos principais componentes do clínquer/cimento Portland, não se desenvolve do mesmo modo. Através da figura 3.8 podemos observar o progresso da hidratação de cada componente do cimento em função da idade de hidratação.

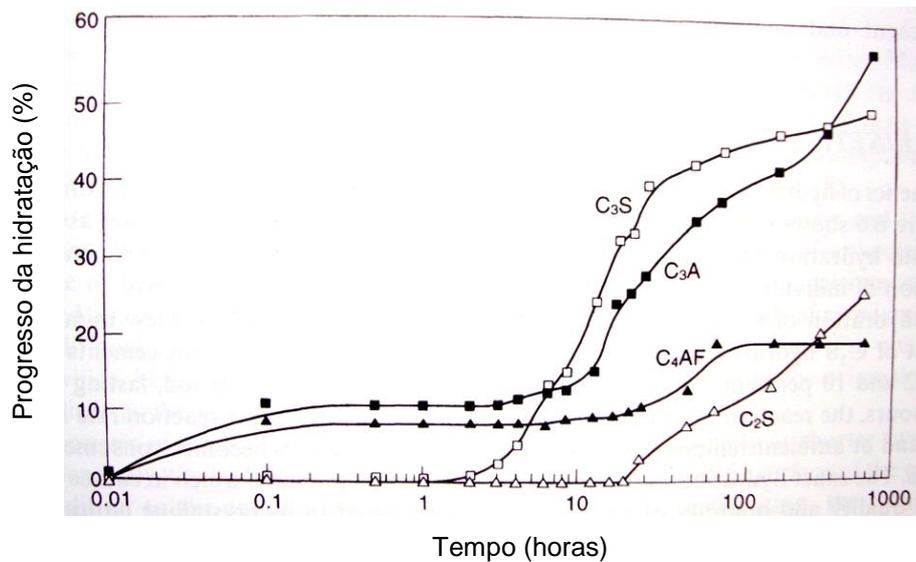


Fig.3.8 – Consumo dos principais compostos do clínquer em função do tempo (numa pasta de cimento Portland, hidratada, à temperatura ambiente) [20]

O aluminato tricálcico e o aluminoferrato tetracálcico iniciam a reacção instantaneamente após o contacto do cimento com a água. Por sua vez, o silicato tricálcico inicia a reacção aproximadamente com uma hora de hidratação enquanto o silicato bicálcico é o último destes componentes a reagir, um pouco depois das 10 horas.

Para concluir, é importante focar que a hidratação do cimento é mais complexa do que a soma das reacções de hidratação de minerais individualizados.

### 3.6. PRODUTOS DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO

Com a hidratação dos silicatos de cálcio, forma-se CSH, que ocupa cerca de 70% em peso em termos de matérias sólidas. Este produto denomina-se por vezes de gel pelo facto de não possuir estrutura cristalina nem composição química definida. A reacção é acompanhada pela formação de hidróxido de cálcio que pode ocupar cerca de 20% do peso em material sólido. Os restantes cerca de 10% correspondem aos aluminatos e aluminoferratos hidratados, sulfatos de cálcio hidratado e hidróxidos.

Com as reacções desenvolvidas, a estrutura heterogénea divide-se em duas fases principais:

- Uma fase sólida – Consiste numa matriz endurecida que se forma a partir do gel CSH onde se acumulam alguns precipitados. A estrutura é atravessada por um elevado número de poros capilares e bolsas onde se encontra retida uma fase líquida,
- Uma fase líquida – Saturada em hidróxidos de cálcio e metais alcalinos e que constitui a solução intersticial,
- Dispersos na estrutura encontram-se ainda poros com ar e alguns grãos de cimento que não hidrataram completamente.

Algumas reacções de hidratação são muito rápidas, havendo outras que podem demorar alguns anos a se desenvolver [7].

### 3.6.1. SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO

É o principal produto da reacção e a principal fonte de resistência do betão. O silicato de cálcio hidratado é formado por um conjunto de substâncias, compostas por uma associação de partículas quase amorfas que contêm cálcio, sílica e água na sua composição, embora em diferentes proporções, e que resulta, essencialmente, da hidratação dos silicatos de cálcio.

Somente em 1952 foi possível confirmar o carácter fibroso dos silicatos hidratados formados no seio das pastas de cimento [18].

Apesar do sulfato de cálcio (gesso) ser adicionado ao cimento para controlar a rápida hidratação do  $C_3A$ , ele também influencia a hidratação do  $C_3S$ . Uma quantidade certa de gesso irá conduzir a um máximo de resistência sendo a resistência uma função directa da hidratação do  $C_3S$ .

As camadas que se formam na envoltória dos silicatos de cálcio no período de indução têm espessura de algumas dezenas de nanómetros sendo mais densas que o produto formado inicialmente. Essas camadas formam-se na superfície dos grãos de alite e são progressivamente cobertas pelo CSH exterior, permanecendo enraizados ao grão através de um inicialmente frágil CSH interior.

É comum diferenciar ambos os CSH's. O CSH interior, que se encontra no espaço originalmente ocupado pelos grãos de cimento, do CSH exterior que se depositou no espaço anteriormente ocupado pela água.

- O CSH interior apresenta normalmente uma textura muito uniforme, com excepção dos casos em que a cura do betão é acelerada com elevação da temperatura.
- O CSH exterior apresenta uma textura muito mais irregular assim como grande variação na porosidade.

Nas pastas de cimento endurecido existe uma clara diferença entre a morfologia do CSH que se forma no espaço originalmente ocupado pela água (CSH exterior, figura 3.9), e o CSH interior, que se forma a no espaço ocupado pelas partículas.

A sua constituição é variável, tendo o CSH interior uma morfologia fina e aparência globular com diâmetro entre 3 e 8 nm aproximadamente. O CSH exterior apresenta morfologia dependente da composição química: Para razões elevadas de  $Ca/(Si+Al)$  tem morfologia fibrilar enquanto para razões baixas tem aparência lamelar. O CSH exterior contrariamente ao interior apresenta estrutura alongada e fina, com cerca de 3 nm por algumas dezenas de nm. A estrutura fibrilar consiste em aglomerações destas partículas alongadas [19].

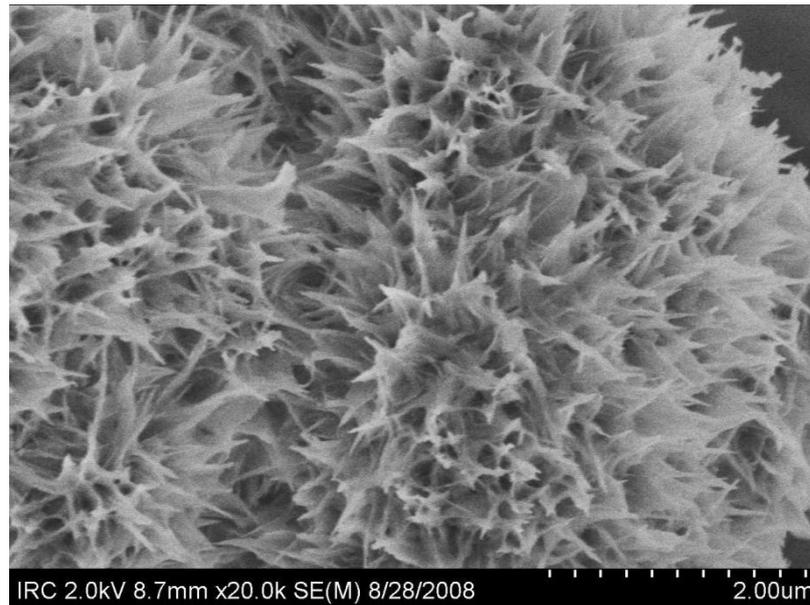


Fig.3.9 – CSH exterior com duas semanas de hidratação e razão água cimento de 0.8 – Imagem SEM [21]

Os silicatos de cálcio hidratados mais ricos em cálcio, que se formam exclusivamente pela hidratação do silicato tricálcico apresentam uma estrutura fibrosa, com repetição de células unitárias a 0.73 nm e em camadas com distância variável com o teor de água [18].

Está provado que a principal forma de ligação entre elementos que conduz ao endurecimento de cimento é o CSH com cadeias lineares de alumino-silicato. Contudo a natureza destas cadeias assim como a resistência do cimento, influenciada pelas mesmas, varia com a composição do cimento em termos de razão água cimento, temperatura de cura, grau de hidratação e presença de aditivos químicos ou minerais (adjuvantes ou adições). Todos estes factores têm como consequência uma tremenda variação na composição, nanoestrutura e morfologia dos compostos [22, 24].

Muito do conhecimento da nanoestrutura do CSH foi obtido de comparações e estudos envolvendo formas cristalinas. O CSH quando se forma perto da temperatura ambiente, apresenta semelhanças com os minerais cristalinos tobermorite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), determinados recentemente por métodos de difracção, e jennite ( $\text{Ca}_9(\text{Si}_6\text{O}_{18})(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ), mas é caracterizado por extensas imperfeições atômicas e variações estruturais à escala nanométrica. A sua formação resulta de um notável nível de complexidade estrutural de onde resultam mais de 30 fases cristalinas de CSH. As estruturas variam da forma semi-cristalina a quase amorfa, sendo todos descritos da mesma maneira, por CSH.

Uma característica importante destas estruturas é a sua habilidade para variar em composição, grau de polimerização e conteúdo cristalino enquanto mantêm as funções estruturais essenciais.

A nanoestrutura do CSH é correlacionada e definida com base em variações na relação Ca/Si, na estrutura dos silicatos, e nos teores de hidróxidos [25].

### 3.6.2. HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

É formado principalmente devido à hidratação do  $C_3S$ . Além dos cristais de silicatos de cálcio hidratados, nas pastas de cimento aparecem cristais muitas vezes com forma hexagonal, lamelares, com alguns micrómetros, de aluminatos de cálcio e especialmente de hidróxido de cálcio. O hidróxido de cálcio – HC – cristalizado é muitas vezes chamado de portlandite, figura 3.10.

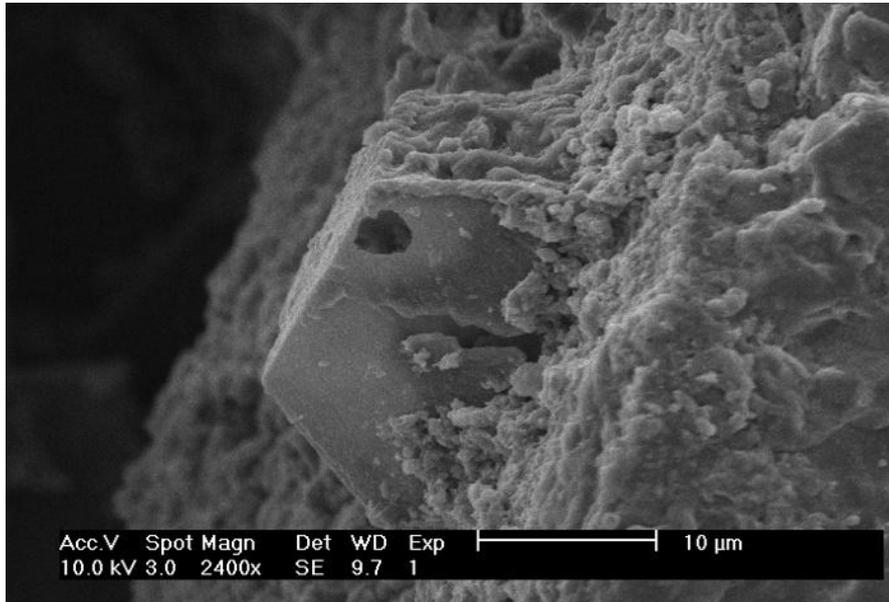


Fig.3.10 – Cristal de hidróxido de cálcio – Imagem SEM [25]

Apesar de serem amplamente conhecidas imagens de HC com uma forma cristalina de cristais lamelares hexagonais, este surge muitas vezes sob a forma de estruturas irregulares de dimensões variáveis.

A cristalização do hidróxido de cálcio ocorre, em geral, de acordo com dois padrões:

- O primeiro consiste na formação de alguns cristais compridos numa formação confusa, complexa e desigual.
- A segunda consiste em várias partículas pequenas, distribuídas uniformemente e bem organizadas na matriz da pasta.

Dependendo nas condições de hidratação, o hidróxido de cálcio no cimento Portland é conhecido pelo surgimento de grandes aglomerados ou cristais hexagonais, figura 3.10, isolados na estrutura. As estruturas de hidróxido de cálcio podem ter um tamanho médio de 7  $\mu\text{m}$  e têm como grande limitação ao seu crescimento os tortuosos caminhos de vazios capilares livres.

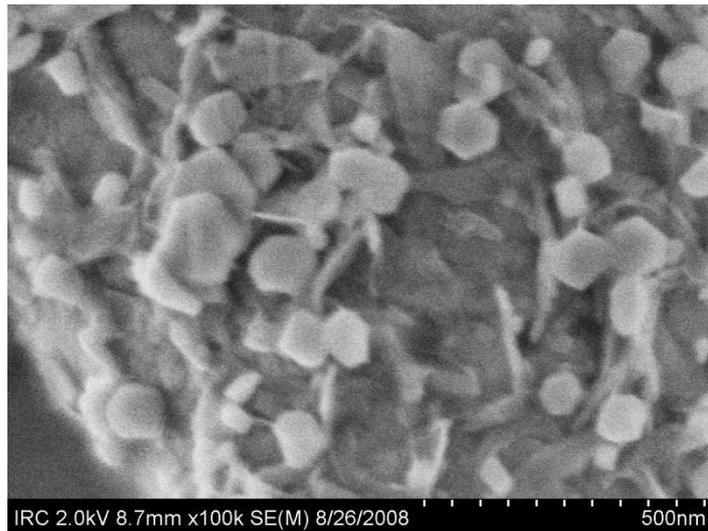


Fig.3.11 – Aglomerado de cristais de HC de forma hexagonal na superfícies de C3S após 2,5 horas de hidratação à temperatura ambiente e razão água cimento de 0.8 – Imagem SEM [21]

A estrutura física das partículas de hidróxido de cálcio é irregular e complexa, com várias formas e tamanhos, sendo essa irregularidade e complexidade geométrica reflexo da tortuosidade do espaço capilar dos poros.

A forma alongada surge devido a precipitarem em espaços estreitos entre partículas hidratadas de grãos de cimento.

O aumento de restrições geométricas ao crescimento e desenvolvimento das partículas de hidróxido de cálcio nas pastas de cimento Portland tem como consequência um aumento do número cristais de HC [27].

Ao hidróxido de cálcio correspondem cristais fisicamente distintos, responsáveis pela capacidade de doar cálcio. A ocorrência de HC é visível na vizinhança dos grãos de gesso e tem o seu pico de desenvolvimento quando maiores concentrações de CSH se vão desenvolvendo.

A nucleação do HC parece ser favorecida na vizinhança dos grãos de gesso, de tal forma que ambos se parecem fundir. Para idades mais avançadas, o crescimento de aglomerados de HC em torno do gesso é claramente visível. Para elementos mais grosseiros de gesso, a reacção é lenta, acontecendo que o espaço livre acabará preenchido por HC. Numa última fase, em que praticamente todo o gesso reagiu, desenvolvem-se aglomerados de HC nesses mesmos espaços, com aparência hexagonal e comprimento inferior a 20  $\mu\text{m}$ .

Como foi referido, o gesso parece actuar como núcleo para os aglomerados de HC, ou, pelo menos a sua vizinhança influenciar esta nucleação. Na realidade é isso que acontece pois a estrutura do HC, não é compatível com nenhuma estrutura dos sulfatos de cálcio. A nucleação e crescimento do HC estão relacionados com a presença de aluminatos. Contudo não pode ser feito um estudo do aluminato sem a presença de sulfatos de cálcio devido à presa instantânea.

Algumas características do meio ambiente, com influência nos cristais de gesso, podem favorecer a precipitação de HC. Os cristais de gesso influenciam a precipitação do HC devido a:

- Aumentarem a concentração de iões cálcio devido à dissolução do gesso,
- Ausência de elementos que degradam o crescimento em outras regiões.

Dois candidatos a elementos degradantes são os iões aluminato que inibem a reacção do CSH podendo suprimir a já baixa concentração de iões silicato na solução e também os silicatos, que absorvem o óxido de cálcio do CSH.

Em termos químicos o hidróxido de cálcio contribui significativamente para a corrosão, sendo um factor negativo. É muito vulnerável combinando-se facilmente com substâncias em contacto com ele. Nestas ligações, o pH da solução em equilíbrio sofre um abaixamento que resulta na degradação dos componentes e consequente diminuição da protecção da armadura em betão armado [16]. Apesar destes problemas, o estudo da hidratação dos hidróxidos de cálcio não tem sido alvo de uma investigação tão profunda quanto a de outros produtos.

Num sistema com alumina e gesso, existem em geral baixas concentrações de iões silicatos e de alumina em torno dos grãos de gesso, o que favorece a nucleação do hidróxido de cálcio. Outro facto relativo ao efeito conjunto do gesso e da alumina é que o consumo de algum sulfato pela reacção com a alumina conduz a uma maior dissolução do gesso, que aumenta ligeiramente a supersaturação de HC [28].

Os parâmetros essenciais relativos aos compostos de hidróxido de cálcio nas várias pastas cimentícias, são a sua nucleação e crescimento. Um dos estudos desenvolvidos baseia-se na análise de amostras polidas pois a partir deste método facilmente se tem acesso à distribuição de hidróxidos de cálcio, tamanho, forma e morfologia das partículas, na microestrutura da pasta.

Apesar de a estar relacionada com a hidratação do  $C_3S$ , a formação de cristais de hidróxido de cálcio numa pasta saturada de  $C_3S$  ou numa pasta de cimento Portland apresenta diferenças relativamente ao formato, tamanho e disposição das partículas. Tal facto pode ser atribuído à maior complexidade de reacções e reagentes e também às diferenças de pH.

### 3.6.3. ETRINGITE E MONOSSULFATO

Os silicatos de cálcio reagem para fornecer hidróxido de cálcio e silicato hidratado e as fases relacionadas com o aluminato e ferrite ao reagir com o sulfato de cálcio adicionado dão origem a dois grupos de produtos denominados AFt e AFm.

O termo AFt designa as fases relacionadas com a etringite (sulfato, alumínio e cálcio). Esta fase forma-se quando a concentração de iões sulfato na solução é relativamente elevada e tem morfologia de longos prismas hexagonais. As explicações relativas a estas fases são relativamente técnicas. A etringite é uma fase AFt porque contém três moléculas anidridas sendo a sua fórmula química  $C_3A.3CaSO_4.32H_2O$ .

As fases AFm são relacionáveis com sulfato, alumínio e cálcio, designando as fases relacionadas com o monossulfato. Estas fases apresentam forma de placas hexagonais [29]. São consideradas fases AFm devido a apenas possuírem uma molécula anidrida. Habitualmente estas fases são escritas como  $C_3A.CaSO_4.12H_2O$  [11].

Tanto a etringite como o monossulfato são compostos do  $C_3A$ ,  $CaSO_4$  e água, em diferentes proporções.

O aparecimento do monossulfato tende a verificar-se em fases posteriores da reacção, alguns dias depois do início da hidratação. Geralmente surge como substituto total ou parcial para a etringite.

A substituição do monossulfato pela etringite deve-se às quantidades de elementos disponíveis na pasta. A proporção de alumina disponível em relação ao sulfato aumenta com a hidratação do cimento. Num primeiro contacto com a água, a maioria do sulfato está disponível para reagir mas também muito do  $C_3A$  está contido dentro dos grãos de cimento, e portanto sem contacto inicial com a água. A rápida libertação do sulfato adsorvido durante o período de aceleração contribui para a explosão de uma segunda vaga na formação da etringite. Com o evoluir da hidratação, a alumina é gradualmente libertada e a proporção de etringite decresce da mesma maneira que o monossulfato aumenta a sua concentração.

Caso a disponibilidade de alumina seja superior à de sulfato, todo o sulfato ao reagir transformar-se-á em monossulfato. Caso se verifique o contrário, com um valor superior de sulfato em relação à alumina a pasta de cimento conterá uma mistura de monossulfato e de etringite.

Pontos de relevo sobre as fases AFm e AFt:

- Essencialmente na fase AFt, a presença de água é abundante,
- As proporções de enxofre e alumínio são variáveis,
- O alumínio pode ser parcialmente substituído por ferro em ambas as fases [11].

Uma adição adequada de iões cálcio e sulfato na fase aquosa da pasta de cimento é necessária para assegurar que se formam prismas achatados de etringite. É este tipo de etringite que conduz à máxima fluidez da pasta. A presença de longos cristais de etringite aumenta a interacção entre partículas conduzindo a um aumento da viscosidade para as pastas cimentícias [30].

De acordo com modelos gerais, é expectável que fazendo uma comparação entre prismas achatados e longos cristais de etringite (figura 3.12), os longos cristais sejam sempre associados a uma diminuição da fluidez. No entanto o impacto morfológico da etringite na pasta de cimento é difícil de identificar pois é habitualmente acompanhado por modificações noutros constituintes [30].

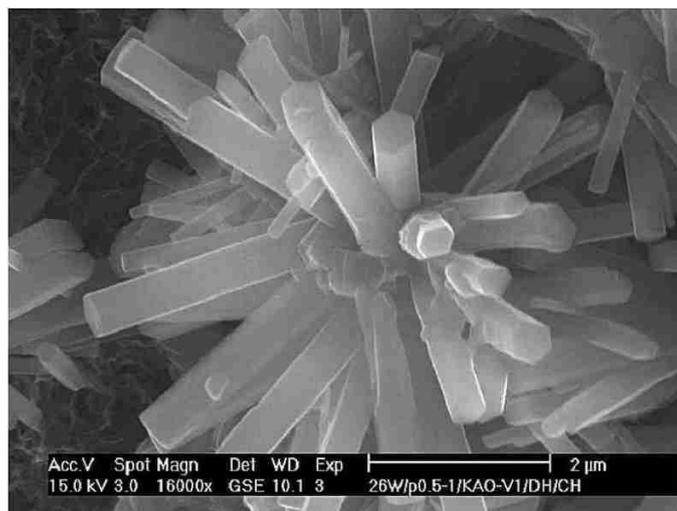


Fig.3.12 – Cristais alongados de etringite na hidratação do cimento – Imagem SEM [31]

Note-se que a formação de etringite está também relacionada com o ataque por sulfatos a betão endurecido. Este ataque resulta essencialmente da reacção química entre os aluminatos do betão e os iões sulfato, que podem ter diferentes origens, sendo os produtos de reacção essencialmente a etringite e algum gesso [4].

A etringite primária forma-se durante a fase de hidratação da pasta de cimento por dissolução do aluminato tricálcico e do gesso e não é nociva para o betão. A formação diferida de etringite, a etringite tardia, ocorre a longo prazo, em condições específicas relacionadas com o aquecimento excessivo como: a cura com vapor, a betonagem de uma grande massa em estruturas de grande secção, ou a betonagem em época estival. A etringite tardia pode ser expansiva e causar fissuração da pasta devido ao aumento de volume, pela formação de cristais micrométricos na pasta; podendo conduzir à perda de adesão e resistência. A formação de etringite tardia é acompanhada pela libertação de silício e de potássio, que podem dar origem a gel silício - cálcico - potássico igualmente expansivo [4].

A etringite pode apresentar diferentes configurações. É frequente em forma de plaquetas e alongada ou comprimida no contacto entre a pasta e as partículas de agregado. A etringite adapta a sua cristalização ao espaço disponível [4].

#### 3.6.4. CONCLUSÃO

A hidratação do cimento Portland é conhecida como um fenómeno bastante complexo, figura 3.13. O seu desenvolvimento microestrutural é conhecido, embora um importante número de questões esteja ainda por resolver.

Em virtude do elevado teor em água em algumas amostras torna-se difícil analisar quimicamente os produtos da hidratação no início desta. Essa dificuldade surge devido a uma severa contaminação do feixe de electrões e volatilização dos produtos de hidratação, especialmente do CSH e também etringite.

O fenómeno da formação dos produtos de hidratação envolvendo os grãos não depende da sua forma ou tamanho [14].

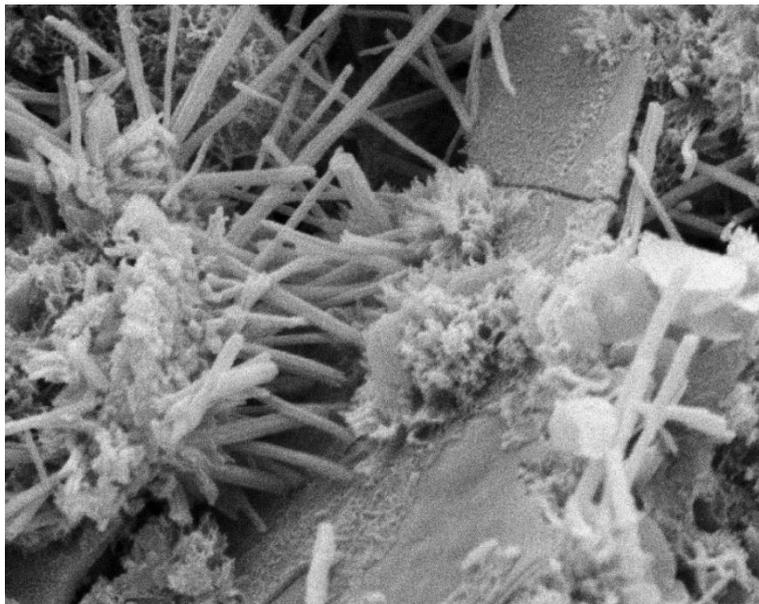


Fig.3.13 – Figura típica da hidratação do cimento, com CSH, hidróxido de cálcio e etringite – Imagem SEM [21]

De modo semelhante ao progresso de hidratação dos principais componentes do clínquer/cimento Portland, também a formação dos produtos de hidratação se processa de forma distinta ao longo do tempo. Na figura 3.14 podemos observar a evolução de cada produto da hidratação do cimento em função da idade de hidratação.

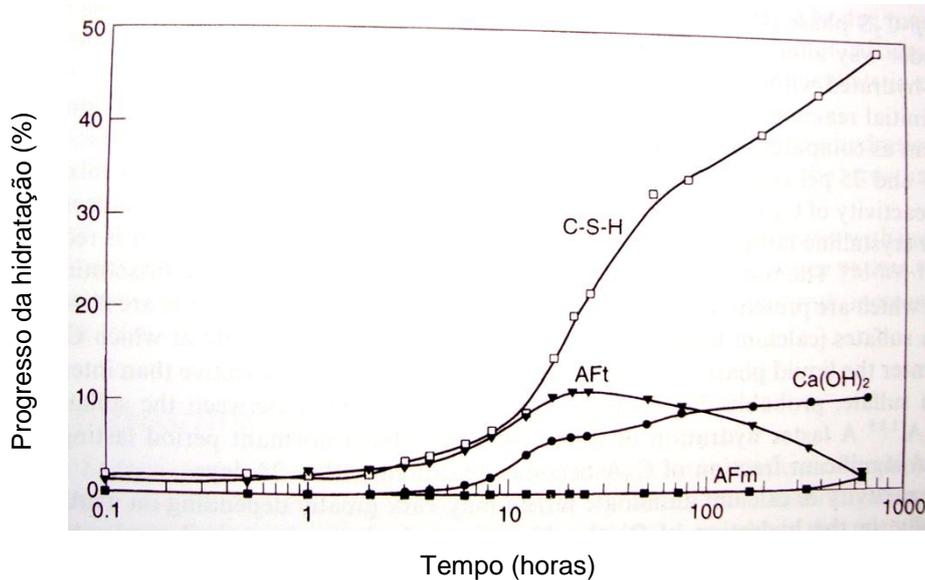


Fig.3.14 – Formação dos principais produtos da hidratação do cimento em função do tempo (numa pasta de cimento Portland, hidratada, à temperatura ambiente) [20]

A etringite (AFt) e o CSH formam-se no início da reacção de hidratação. Durante algumas horas, que correspondem ao período dormente, a evolução destes compostos não é notória. Um desenvolvimento marcante da etringite e do CSH é visível sensivelmente às 10 horas de hidratação. O hidróxido de cálcio começa a sua formação perto das 3 horas de hidratação, no entrando, o seu desenvolvimento é também mais marcante a partir das 10 horas. O monossulfato (AFm) é de entre os principais produtos da hidratação o que se forma mais tarde, apenas com alguns dias. Geralmente surge como substituto total ou parcial para a etringite.

### 3.7. GRÃOS DE HADLEY

A tendência dos grãos de cimento, ao hidratarem, formarem uma casca envolvente não é visível em todos os casos, havendo excepções. Há uma percentagem de grãos em que estas cascas não são visíveis, e de modo similar, acontece haverem cascas soltas no meio do espaço vazio, no sítio onde anteriormente existiu um grão de cimento. Estas cascas de hidratação são designadas por grãos de Hadley e foram visíveis pela primeira vez num estudo relativo à natureza da ligação entre cimento e agregados, levado a cabo pelo mesmo autor. As tensões causadas na preparação da amostra para estudos microscópicos, causam retracção e tensões que separam os constituintes da mistura com ligeiros contactos.

Em estudos após a descoberta de Hadley, desenvolveram-se procedimentos para expor a superfície da pasta através da separação física das camadas, figura 3.15.

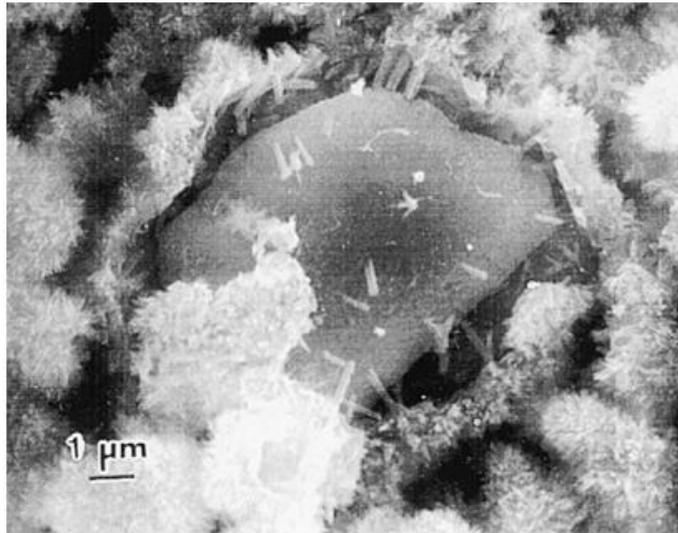


Fig.3.15 – Rotura de um grão hidratado, sendo visível o núcleo interior (amostra com 1 dia de idade e razão água cimento de 0,5), em SEM [22]

Para amostras jovens um filme duplo de hidróxido de cálcio e CSH permaneceu na superfície após separação da pasta de cimento. Nas amostras que Hadley estudou, com um dia de hidratação, foram detectados grãos de cimento apegados a este filme duplo. Durante a separação, a casca de alguns grãos rompeu mostrando o seu interior.

Alguns dos grãos de cimento hidratados, após a fractura mostram-se ocios por dentro (figura 3.16). Partículas longas, possivelmente de etringite, são visíveis no interior do espaço vazio destas cascas [22].

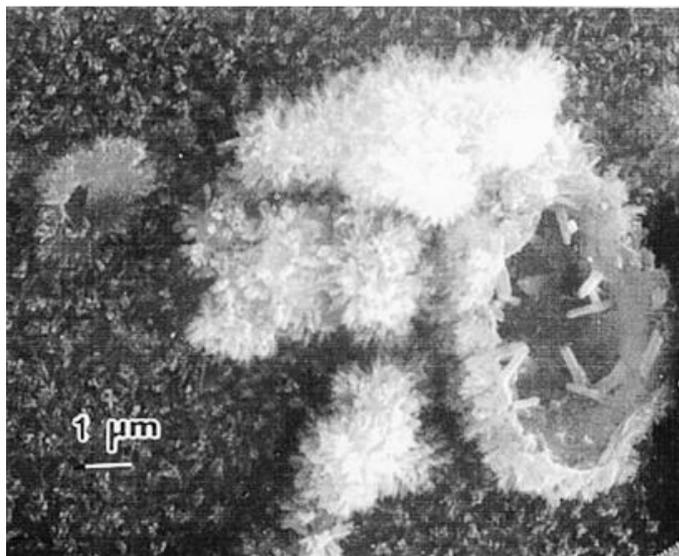


Fig.3.16 – Rotura de um grão hidratado, sendo visível o duplo filme exterior (amostra com 1 dia de idade e razão água cimento de 0,5), em SEM [22]

### 3.8. ADJUVANTES E ADIÇÕES

O “Desenvolvimento Sustentável” é uma forma de desenvolvimento económico que emprega os recursos naturais e o meio ambiente não apenas em benefício do presente, mas também das gerações futuras.

O emprego de adições minerais ao cimento Portland produz pastas de cimentos e betões com resistência mais elevada ao longo do tempo, aumentando a sua durabilidade com relação à penetração de líquidos, gases, etc; quando comparado com pastas de cimento e betões produzidos somente com cimento Portland comum [32].

Além da preocupação de produzir betões cada vez mais resistentes e duráveis, uma outra grande preocupação da construção, hoje em dia, é a sustentabilidade. O rápido crescimento económico de alguns países, só pode ser sustentado se estiverem disponíveis materiais de construção económicos e com baixo impacto ambiental.

O exemplo de adições (incorporadas no betão em quantidades superiores a 5% do peso em cimento) podemos indicar a sílica de fumo, cinza de casca de arroz, cinzas volantes, escória de alto-forno superfina, metacaulino (que será alvo de estudo detalhado neste trabalho), etc [31].

Como no fabrico de betões de elevada resistência é usado um alto teor de clínquer, na sua obtenção é libertado um elevado teor de dióxido de carbono. Uma maneira de reduzir esta libertação de gás é através da adição de materiais pozolânicos, em substituição de uma percentagem de clínquer, que mantêm as características do betão, ou, por vezes melhora-as [33].

As adições pozolânicas conduzem a mudanças tanto para uma pasta fresca como endurecida. As pozolanas são materiais com elevadas percentagens de sílica e alumina, naturais ou artificiais, que contêm um elevado teor em sílica em forma reactiva, capaz de reagir na presença de água e à temperatura normal com hidróxido de cálcio.

O adjuvante é um produto que é incorporado no betão em quantidades muito pequenas, inferiores a 5% do peso em cimento.

Quando são adicionados adjuvantes e/ou adições ao cimento Portland o sistema torna-se mais complexo sendo ainda mais difícil determinar o estado de hidratação nas pastas de cimento, pelas técnicas conhecidas [31].

Em relação aos adjuvantes, são misturas químicas que ao serem adicionados ao betão, antes, no momento, ou depois da mistura produzem significantes mudanças na pasta no estado fresco, primeiras idades ou quando esta endurece.

São adicionados em pequenas quantidades, tipicamente apenas 1 ou 2% do peso do cimento.

Os adjuvantes dividem-se em várias categorias, consoante a função que desempenham:

- Plastificantes
  - Incrementam fluidez e trabalhabilidade à pasta de cimento,
  - São formados por longas cadeias poliméricas,
  - Fornecem ao grão de cimento uma carga negativa que permite uma repulsão mútua na pasta de cimento (figura 3.17),
  - São também conhecidos como redutores de água, por mantêm a trabalhabilidade reduzindo a razão de água/cimento,

- Podem por vezes ter efeitos indesejáveis como actuar como retardadores, introduzir ar na pasta, ou conter impurezas.
- Superplastificantes
  - Idênticos aos plastificantes mas actuam com maior magnitude. É mais fácil obter fluidez e trabalhabilidade,
  - Conhecidos como elevados redutores de água,
  - Mais fiáveis relativamente à sua composição, menos susceptíveis a efeitos indesejáveis,
  - “Ingrediente” de muitos betões de elevado desempenho,
  - Correntemente existem vários tipos, sendo que os poliméricos contendo grupos de ácido carboxílico são os mais recentes e referidos como nova geração de superplastificantes,
  - Têm efeito variável consoante o tipo, composição do cimento, finura e razão água/cimento,
  - Têm melhor desempenho quando adicionados à pasta posteriormente após o primeiro contacto da água com o cimento.

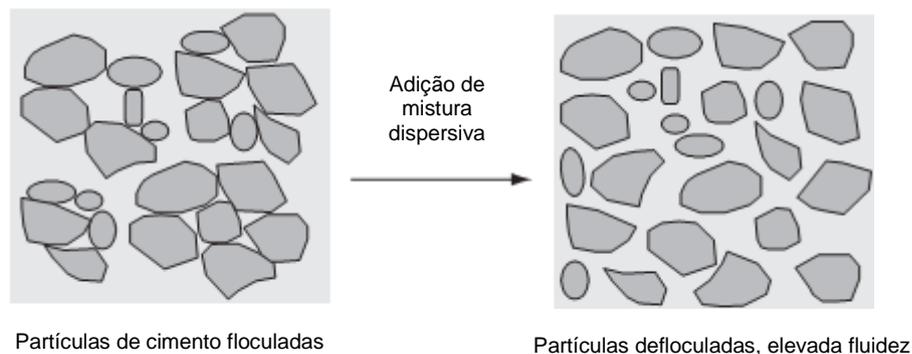


Fig.3.17 – Efeito dispersante de uma pasta com Plastificante ou Superplastificante [34]

- Aceleradores
  - Proporcionam desenvolvimento mais rápido da consistência/ganho de resistência da pasta de cimento,
  - Permitem descofrar mais cedo, reduzir o tempo de cura ou reduzir o tempo de presa para condições ambientais onde as temperaturas são baixas.
- Retardadores
  - Contrariam o efeito acelerador do ambiente quente – principalmente para betão transportado a longas distâncias,
  - Uniformizam o processo de aumento da resistência da pasta de cimento.
- Introdutores de ar
  - Proporcionam um incremento de bolhas microscópicas na pasta de cimento, estáveis durante as várias fases desde a preparação até ao endurecimento,
  - Aumentam a trabalhabilidade na mistura,
  - Combatem com sucesso o desgaste provocado pelos ciclos de gelo/degelo [2, 31].

Neste capítulo introdutório será dada especial relevo à análise da pasta com a adição de superplastificante e de metacaulino, visto terem sido o adjuvante e adição, usados na parte prática do trabalho.

### 3.8.1. PASTA DE CIMENTO OU BETÃO COM SUPERPLASTIFICANTE

As partículas de cimento ao entrarem em contacto com a água têm forte tendência para flocular. A floculação das partículas de cimento surge como resultado de diversos tipos de interações, envolvendo moléculas de água ou compostos hidratados como por exemplo as forças de Van der Waals entre as partículas – forças electrostáticas entre regiões com cargas opostas, de forte ligação. Com a floculação das partículas de cimento, parte da água existente na pasta fica aprisionada entre os grãos de cimento, reduzindo a disponibilidade de água para os processos de hidratação na mistura. Estes fenómenos aumentam a viscosidade da mistura e reduzem a área específica dos grãos de cimento disponível para as reacções de hidratação. Com o intuito de permitir uma distribuição de água na mistura homogénea, para que a adsorção se dê na superfície de todos os grãos, as partículas devem-se apresentar desfloculadas e com elevado grau de dispersão. É com a finalidade de promover estes processos que os superplastificantes têm grande importância na mistura das pastas cimentícias [35].

Em termos químicos, alguns superplastificantes, têm capacidade para criar uma capa de adsorção de grande volume em redor das partículas de cimento devido às suas grandes cadeias laterais, impedindo a floculação e facilitando a alta fluidez da pasta de cimento [35].

A diferença entre pastas com e sem sistema dispersivo pode ser vista na figura 3.18:

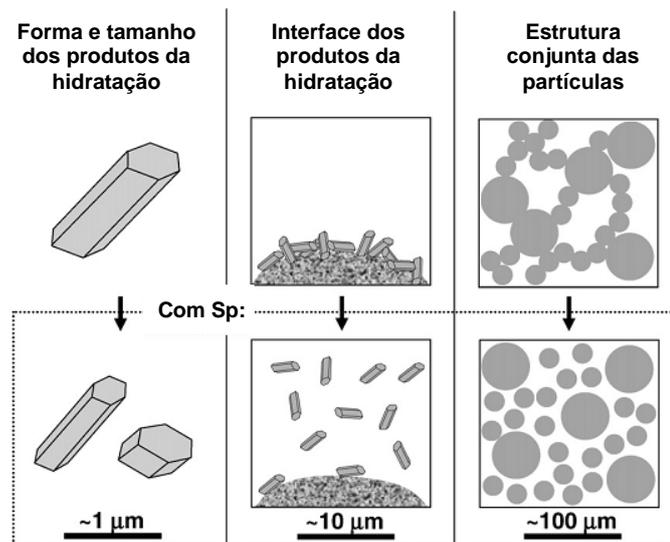


Fig.3.18 – Três principais diferenças estruturais entre sistemas não dispersivos (em cima) e dispersivos (em baixo):

- i) Mudança na forma e tamanho dos produtos da hidratação,
- ii) Mudança na interface e distribuição dos produtos da hidratação,
- iii) Mudança na estrutura conjunta das partículas [36].

Entre as acções produzidas pelo superplastificante sobre as partículas de cimento, podem-se distinguir quatro tipos de efeitos:

- Efeito da composição química do superplastificante,
- Efeito de adsorção função do tipo de cimento,

- Efeito da estabilização electrostática – figura 3.19 a),
- Efeito da estabilização estérica – figura 3.19 b).

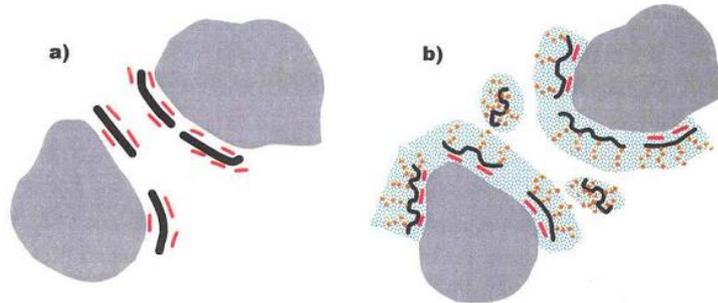


Figura 3.19 – a) Efeito da estabilização electrostática; b) Efeito da estabilização estérica (Nunes, 2001) [35]

Em virtude destes efeitos, os superplastificantes influenciam a hidratação do cimento a vários níveis [36].

Algumas considerações acerca de mudanças na estrutura química de pastas com superplastificantes do tipo policarboxilatos podem ser feitas em relação à fluidez da pasta e a sua evolução ao longo do tempo:

- Cadeias longas de policarboxilatos fornecem maior fluidez para a mesma dosagem, sendo que a fluidez decresce ao longo do tempo,
- O menor comprimento da cadeia principal faz aumentar a fluidez para a mesma dosagem e aumenta ligeiramente o tempo de presa. A perda de fluidez não é muito afectada com o tempo.
- Um maior teor de sulfatos no grupo polimérico dá maior fluidez à pasta, para a mesma dosagem [40].

O objectivo do uso de superplastificantes numa suspensão (massa de partículas coloidais carregadas) é evitar uma rápida aglomeração das partículas e aumentar a fluidez da mistura. Uma das principais razões para a aglomeração é a atracção devido a partículas com cargas opostas que formam agregados nas suspensões coloidais. De modo a prevenir este efeito, surgiram dispersantes como o SMFC – sulfonated melamine formaldehyde condensates – e o SNFC – sulfonated naphthalene formaldehyde condensates – que dotam a superfície das partículas de carga semelhante, surgindo a repulsão entre partículas devido a forças contrárias entre elas [34].

Os superplastificantes do tipo policarboxilato influenciam as pastas devido ao efeito estérico. O efeito da estabilização estérica é produzido pela presença de uma longa cadeia lateral ligada em vários pontos na cadeia central do polímero. Esta arquitectura produz um forte efeito dispersante, uma vez que o impedimento do entrelaçamento das cadeias laterais de diferentes moléculas de adjuvante cria uma capa de adsorção de grande volume que impede a aproximação das partículas de cimento [35].

Quando um superplastificante com capacidade de repulsão é adicionado à mistura, é absorvido pelas partículas positivas. Entre as partículas não revestidas pelo superplastificante a natureza da força de

repulsão é puramente electrostática. Este facto pode explicar a razão da necessidade de uma concentração relativamente baixa para se obterem sistemas dispersos, ou seja não é necessário cobrir cada partícula da suspensão, mas apenas as que têm carga positiva.

Uma imagem em microscopia electrónica de varrimento de um superplastificante pode ser observada na figura 3.20:

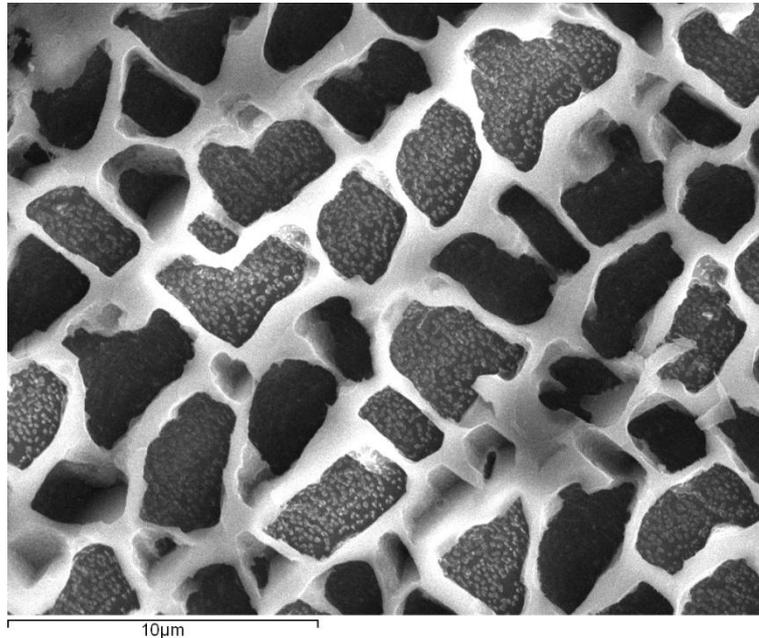


Fig.3.20 – Imagem em Cryo-SEM de superplastificante Sika ViscoCrete 3005 - CEMUP

No início da hidratação de pastas com e sem superplastificante, é visível a nucleação e precipitação de numerosos e pequenos cristais, na maioria etringite. As forças devidas à acção do efeito de dispersão do superplastificante impedem a aglomeração das partículas. Com sistemas de alta resolução de análise microscópica, é possível observar, localmente, produtos da hidratação nas superfícies de alguns minerais da pasta de cimento. Alguns precipitados menores que a etringite podem ser visualizados nas pastas. Uma análise cuidada da superfície demonstra que existe uma camada muito fina com certa rugosidade formada por uma massa gelatinosa. Essa camada pode ser entendida como uma fase precoce de CSH [36].

Em termos gerais, pode ser dito que:

- Os superplastificantes impedem a floculação que se forma na pasta, libertando a água presa,
- A acção dispersante dos superplastificantes opõe-se à sedimentação, fazendo com que esta ocorra mais lentamente,
- As partículas dispersas consolidam mais homogeneamente como sedimentos densos, prevenindo a formação de canais,
- Os superplastificantes retardam o início da hidratação,
- Os superplastificantes dispersam também as partículas mais finas podendo o movimento dessas partículas contribuir para uma estabilidade heterogénea nas pastas,
- O tempo de presa da pasta de cimento depende da concentração do conjunto iónico na fase aquosa da pasta de cimento.

- O superplastificante reduz significativamente a tensão de corte. Reduz expressivamente também a viscosidade plástica (medida da resistência da mistura ao aumento da velocidade desse escoamento) para razões água/cimento elevadas, enquanto que para razões água/cimento baixas essa variação é apenas ligeira.

Uma análise da estabilidade da pasta conduz a uma melhor compreensão de fenômenos como segregação e sedimentação, processos que ocorrem durante a fase denominada de “fresco” [37].

A trabalhabilidade melhorada do betão fresco devido ao superplastificante é uma consequência do efeito de dispersão. As forças repulsivas entre as partículas de cimento previnem a floculação, conduzindo ao comportamento reológico pretendido. Contudo, existem muitos factores que podem afectar este comportamento, por exemplo, a finura do cimento, o seu conteúdo em C<sub>3</sub>A e C<sub>4</sub>AF, a quantidade de sulfatos, a natureza do superplastificante e o seu peso molecular, assim como, a sequência de mistura e o tipo de misturadora [38].

Na realidade, a resistência mecânica, as propriedades de endurecimento e a durabilidade são parâmetros de determinação obrigatória para estudar o desempenho final dos materiais cimentícios. O estudo destes parâmetros está relacionado com um estudo reológico do betão no estado fresco. A reologia do betão é normalmente caracterizada pela trabalhabilidade que pode ser entendida como um índice de desempenho que representa a facilidade com que um é betão aplicado numa construção. Inclui a facilidade de mistura, transportabilidade, preenchimento de vazios, compatibilidade, acabamentos e resistência à segregação [39].

O termo superplastificante, aplicado a misturas cimentícias, significa que as partículas de cimento apresentarão uma melhor dispersão em relação a uma pasta normal ou com plastificante apenas. São estruturas com elevado peso molecular, havendo alguma dificuldade para caracterizar as suas estruturas químicas [39, 40].

A fluidez é mais sensível à dosagem de superplastificante para elevados valores de água/cimento em relação a razões mais baixas. O efeito da variação de superplastificante na fluidez da pasta para diferentes razões de água/cimento pode ser observado na figura 3.21. O índice de deformabilidade,  $G_m$ , é dado pela expressão 3.1.

$$G_m = \frac{(F^2 - F_o^2)}{F_o^2} \quad (3.1.)$$

Onde  $G_m$  representa a área de espalhamento relativa da argamassa,  $F$  é o valor do diâmetro de espalhamento em milímetros e  $F_o$  corresponde ao diâmetro da base do cone, também em milímetros.

Maior o valor de  $G_m$ , maior será a deformação da pasta.

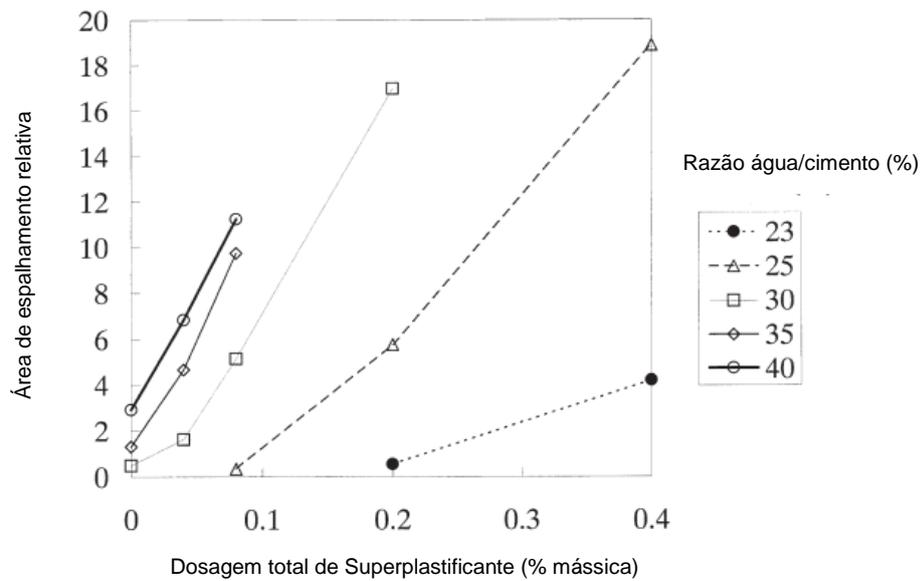


Fig.3.21 – Dosagem de superplastificante vs área de espalhamento relativa [40]

Caso a relação água/cimento seja baixa, a fluidez torna-se muito sensível à adição de um superplastificante: para uma mesma dosagem de superplastificante, uma ligeira variação no conteúdo de água pode causar variações de relevo na fluidez. Para situações onde haja uma elevada razão água/cimento, os efeitos na fluidez para a mesma dosagem de superplastificante não são muito significantes. O efeito de variações na razão de água cimento na fluidez da pasta de cimento para dosagens específicas de superplastificante é apresentado na figura 3.22.

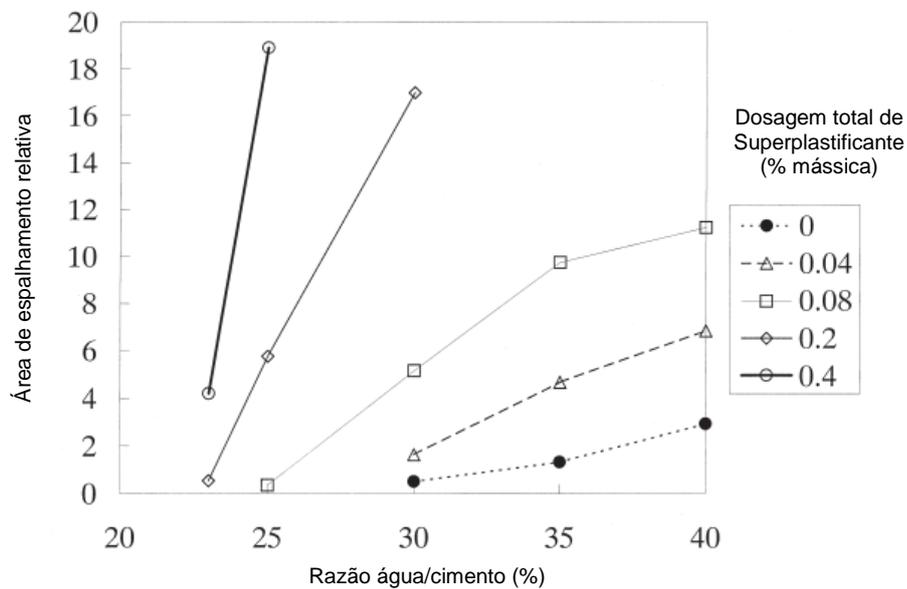


Fig.3.22 – Razão água cimento vs área de espalhamento relativa [40]

É devido a estas variações e dependências, que podem ser visíveis nas figuras 3.21 e 3.22, que a fluidez no betão, com superplastificante, é difícil de controlar [40].

A adição de superplastificante reduz a viscosidade plástica e a tensão de corte e, por outro lado, aumenta a área de espalhamento [40].

As presas inicial e final surgem tardiamente em função da dosagem de superplastificante. A diferença entre os tempos de presa inicial e final aumenta pela adição de uma pequena dosagem em massa de superplastificante, normalmente cerca de 0.1% em massa. Para variações superiores aos 0.1% em massa, a diferença não sofre alterações significativas [40].

A influência do superplastificante na presa inicial pensa-se estar relacionada com a hidratação do  $C_3S$ . Após o início da hidratação do  $C_3S$ , o superplastificante deixa de ter influência no atraso da presa. O atraso na presa inicial está relacionado com a concentração de grupos de ácidos na fase aquosa [40].

O superplastificante aumenta a fluidez do betão atrasando ao processo de hidratação e ganho de consistência. Para cada superplastificante deverão ser realizadas ensaios de fluidez e evolução do tempo de presa para várias dosagens [40].

### 3.8.2. PASTA DE CIMENTO OU BETÃO COM METACAULINO

#### 3.8.2.1. Introdução

O metacaulino é obtido pela calcinação de caulino a elevadas temperaturas (normalmente superiores a  $800^{\circ}C$ ), seguindo-se uma eventual moagem de forma a obter elevada superfície específica, que confere elevada pozolanicidade. As mudanças físicas ao longo do processo de calcinação podem ser visíveis na figura 3.23.

A reactividade, geralmente designada como grau de pozolanicidade, depende da proporção dos silicatos que se encontram na forma vítrea, visto que a sílica cristalina é muito estável à temperatura normal, e também devido à dimensão das partículas – a reactividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior quanto menores forem as partículas que o compõem.

A reactividade pozolânica de um metacaulino depende da cristalinidade de origem, granulometria e grau de amorfização. Estes 3 aspectos são independentes e modificáveis através da tecnologia [33].

No quadro 3.2 pode ser vista a composição química típica do metacaulino:

Quadro 3.2 – Composição química do metacaulino [42]

% por massa	
SiO <sub>2</sub>	51,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40,18
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,23
CaO	2
MgO	0,12
K <sub>2</sub> O	0,53
SO <sub>3</sub>	0
TiO <sub>2</sub>	2,27
Na <sub>2</sub>	0,08
LOI	2,01

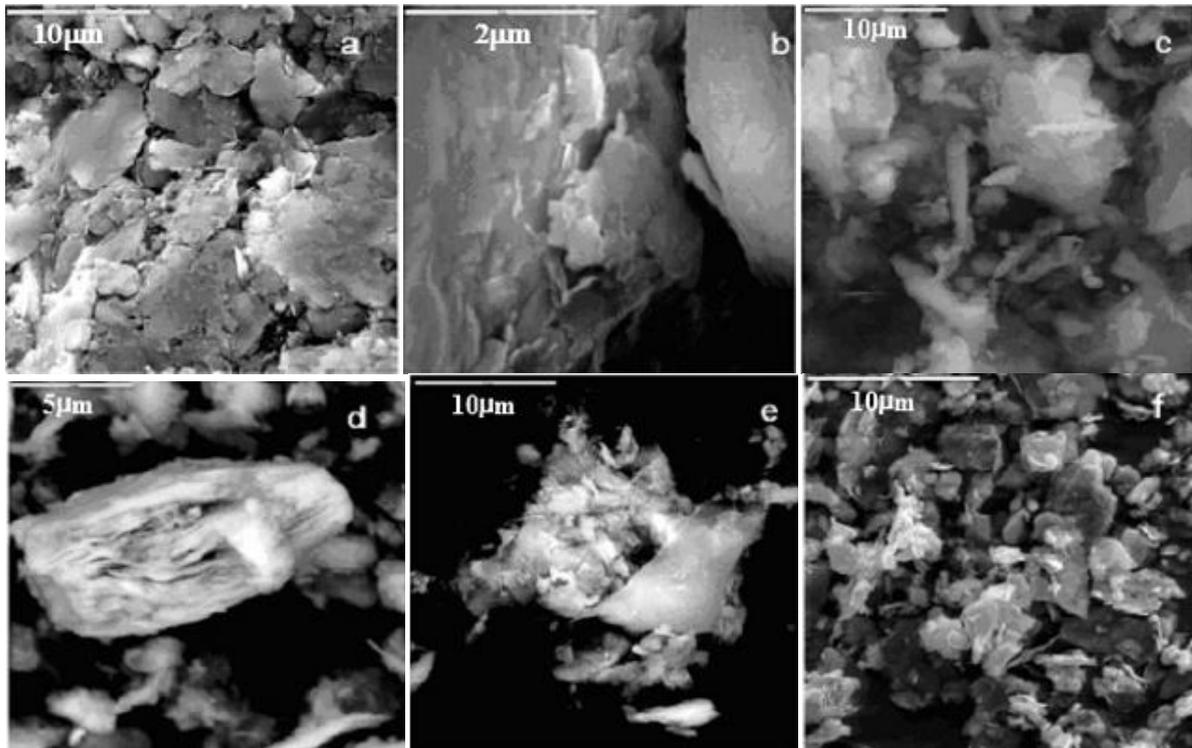


Fig.3.23 – Imagens de microscopia electrónica do caulino à temperatura: (a) ambiente, (b) 500°C, (c) 700°C, (d) 800°C, (e) 900°C e (f) 1000°C [43]

### 3.8.2.2. Hidratação de misturas de cimento Portland com metacaulino

Estudos do calor de hidratação libertado em pastas contendo metacaulino quando comparado com pastas de cimento Portland demonstram que se verifica a aceleração da hidratação devido ao ligeiro incremento do calor de hidratação libertado essencialmente durante a fase inicial [44].

O aumento de actividade, verificada pelos dados fornecidos pelo calorímetro na figura 3.24, sugere que ocorrem algumas reacções exotérmicas adicionais. O aumento de actividade pode estar relacionado a reacções pozolânicas ou hidráulicas, ou ainda relacionado com dissolução do metacaulino [44, 46].

Em betões ou pastas de cimento Portland, quando o metacaulino está presente reage a temperaturas normais com o hidróxido de cálcio presente na mistura cimentícia. Dessa reacção forma-se um gel CSH adicional que reduz a porosidade total e refina a estrutura dos poros aumentando a resistência e impermeabilidade da estrutura cimentícia [36]. O metacaulino é um mineral capaz de se combinar com o hidróxido de cálcio e desse modo aumentar inúmeros parâmetros nas pastas de cimento Portland ou betões. Um aumento na resistência à compressão pode ser visualizado quando o metacaulino é incorporado na mistura devido à diminuição do hidróxido de cálcio ou pela mudança nas ligações químicas da estrutura – diminuição da razão Ca/Si [33, 44].

É também conseguido um aumento da durabilidade da pasta, argamassa ou betão, quando se sujeita a amostra a um regime de cura adequado. Isto é, devido ao facto de o hidróxido de cálcio reagir com a

pozolana e produzir um gel que tem na mistura um efeito de bloqueio dos poros e, portanto, de alterar a estrutura destes e a resistência. Além disso, a redução do hidróxido de cálcio conduz a uma maior resistência ao ataque de iões sulfato, e à reacção álcalis-sílica [45].

No que respeita às curvas relativas à libertação de calor de hidratação, são normalmente observáveis três picos para os dados de calorimetria em pastas de cimento, ver figura 3.24 a).

Um pico inicial surge imediatamente após a mistura da água com incorporação do metacaulino com o cimento e ocorre devido à formação inicial da etringite, fase AFt. Contudo, este pico inicial é difícil de quantificar rigorosamente porque ocorre por vezes ainda antes da amostra ser colocada no calorímetro.

Na pasta de cimento, com o final do período de indução, a solução torna-se supersaturada em  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  começando a nucleação de alguns produtos,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . O segundo pico da hidratação corresponde à hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  que forma CSH e portlandite - HC.

Quanto maior for o conteúdo de  $\text{C}_3\text{S}$ , mais cedo o segundo pico ocorre, isto para cimentos com aproximadamente o mesmo valor de álcalis. O declive da curva de libertação de calor total para idades, sensivelmente, entre 12 e 24 horas é mais acentuado para quantidades mais elevadas de  $\text{C}_3\text{S}$  presentes, como seria espectável.

O terceiro pico observado está tipicamente associado à reacção de  $\text{C}_3\text{A}$ , e corresponde a uma nova formação de etringite. Este pico ocorre entre 1-5 horas após o segundo pico.

Por vezes é visível um quarto pico, por volta das 30 horas de hidratação. Este relevo na curva de hidratação está associado à hidratação de parte da fase ferrítica ou à conversão da fase AFt em AFm [47].

Embora o metacaulino influencie a taxa de hidratação de ambas as fases cálcicas,  $\text{C}_3\text{S}$  e  $\text{C}_3\text{A}$ , tem aparentemente um efeito menos acelerador na hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$  (segundo pico) e um efeito mais acelerador na hidratação do  $\text{C}_3\text{A}$  (terceiro pico). Esta reacção, fortemente exotérmica, é a que mais contribui para a libertação de calor em cimentos com metacaulino nas primeiras 24 horas de hidratação [37].

Esse facto é também consumado pela análise da figura 3.24 a), onde o terceiro pico de hidratação para pastas com metacaulino ser sempre superior ao segundo, referente à hidratação do  $\text{C}_3\text{S}$ . Para o caso da pasta com 100% de cimento Portland sucede o oposto; o segundo pico de hidratação é superior ao terceiro [46].

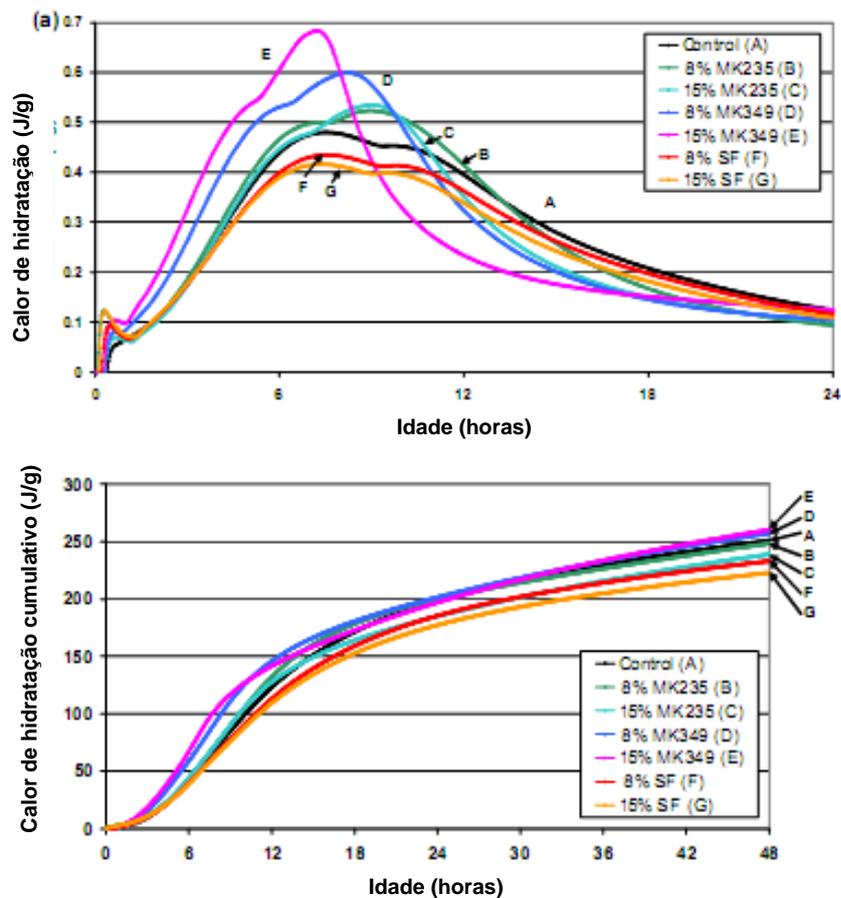


Fig.3.24 – Curvas relativas ao de calor de hidratação: a) libertação de calor ao longo do tempo e b) evolução cumulativa de calor de hidratação para pastas de cimento e outras com metacaulino e sílica de fumo (em diferentes proporções) [46]

O metacaulino parece ter um efeito catalisador na reacção de hidratação do cimento, conduzindo a uma aceleração das reacções, a um aumento da curva cumulativa de calor libertado durante o início do processo e também, em alguns cimentos, a um aumento do calor libertado em alguns períodos específicos.

A superfície específica do metacaulino parece influenciar a hidratação do cimento numa fase inicial. Devido à elevada superfície específica do material, uma taxa superior de calor é libertada, sendo esse o factor que conduz a uma maior evolução da curva cumulativa e maior intensidade durante a hidratação inicial. O metacaulino pode também actuar com o objectivo de melhorar a dissolução das fases cimentícias e providenciar uma boa dispersão para os produtos na hidratação.

A reacção do metacaulino aparenta ser bastante sensível a variações no teor de álcalis no cimento, em particular, quando se comparam pastas com composição semelhante; quando o teor em álcalis aumenta, a inserção do metacaulino, introduz um valor exagerado no terceiro pico da curva de hidratação. Deste facto resulta que um aumento da taxa de dissolução de metacaulino com o aumento da taxa de álcalis no cimento faz acelerar ou intensificar a reacção de  $C_3A$  [47].

Os materiais com elevada actividade pozolânica, como o metacaulino, têm mais capacidade para absorver hidróxido de cálcio, aumentando desse modo o calor de hidratação devido à reacção pozolânica em relação a materiais com pozolanicidade normal. Também aceleram a reacção, devido à sua quantidade de materiais finamente divididos. Esta aceleração pode ter efeitos negativos na durabilidade das argamassas ou betões devido a mudanças de volume, retracção, que conduz a formação de pequenas fissuras.

Por todas estas razões é importante fazer estudos sobre a evolução do calor de hidratação em misturas contendo cimento e metacaulino [48].

### 3.8.2.3. Caracterização de misturas cimentícias com metacaulino relativamente à resistência

Seria de esperar que uma redução na razão água cimento aumentasse a resistência, conduzindo a uma redução da água livre, assim como do teor de HC na pasta de cimento. Quando o metacaulino é adicionado como substituição parcial do cimento, a variação no teor de HC, juntamente com a evolução no tempo de cura é muito mais complexa [50].

O grau em que cada reacção contribui para a produção de calor e também para o desenvolvimento de resistência dependerá tanto das mudanças de entalpia, como da cinética das duas reacções [49].

A porosidade e a distribuição do tamanho dos poros varia com as condições da cura das pastas de cimento com metacaulino. Embora o volume de poros introduzido decresça com o aumento do tempo de cura, com metacaulino, dá-se um aumento do volume de poros numa fase intermédia da hidratação. Existe também uma redução na permeabilidade global da pasta fruto da estrutura de poros finos que se desenvolve [45].

Para misturas de cimento com metacaulino, o volume de poros total sofre uma redução até aos 14 dias. Na data compreendida entre os 14 e os 28 dias o volume de poros sofre um aumento. Após 28 dias o volume dos poros continua a decrescer com a idade apesar de a uma taxa inferior. Existe então um ponto mínimo que define uma alteração no processo, aos 14 dias, e este ponto coincide com um valor máximo da resistência e com um valor mínimo de hidróxido de cálcio presente na mistura. Após esse ponto e até aos 28 dias, devido ao reaparecimento de hidróxido de cálcio renovado, a resistência baixa e o volume de poros aumenta. Assim sendo, a contribuição do metacaulino para o reforço da resistência do betão não é linear, tendo o seu “ponto fraco” entre os 14 e os 28 dias, devido ao reaparecimento do HC e abrandamento da reacção pozolânica. No entanto, o metacaulino, mostra um enorme potencial como adição na produção de argamassas e betões [48, 49].

A diminuição da resistência e aumento da porosidade entre os 14 e 28 dias pode-se dever à formação de uma camada inibidora que funciona como protecção em torno das partículas de metacaulino. Deste modo a sua reacção com o HC sofre uma pausa devido à formação de um gel bloqueador. Os poros mais grosseiros, formados pela dissolução de cristais de HC, não podem ser rodeados pelo gel formado, não sendo impedida a sua hidratação [45, 49].

Os níveis de substituição de cimento por metacaulino, até cerca de 20% de substituição produzem um refinamento geral na estrutura dos poros [45].

A contribuição pozolânica para a resistência será baixa para a maioria das percentagens de metacaulino adicionadas, para 1 dia de hidratação – ver figura 3.25. A resistência, relativamente a uma

pasta sem adições, aumenta com o aumento da quantidade de metacaulino, até cerca de 1,2 vezes para uma substituição de 10% e depois baixa rápida e linearmente para perto de 0,75. O aumento da resistência relativa para 1 dia de hidratação é interpretado como sendo devido ao aumento da velocidade de hidratação combinada com o efeito de filler. Relativamente à queda no valor da resistência absoluta com o aumento do teor em metacaulino será devido a um efeito de diluição [49].

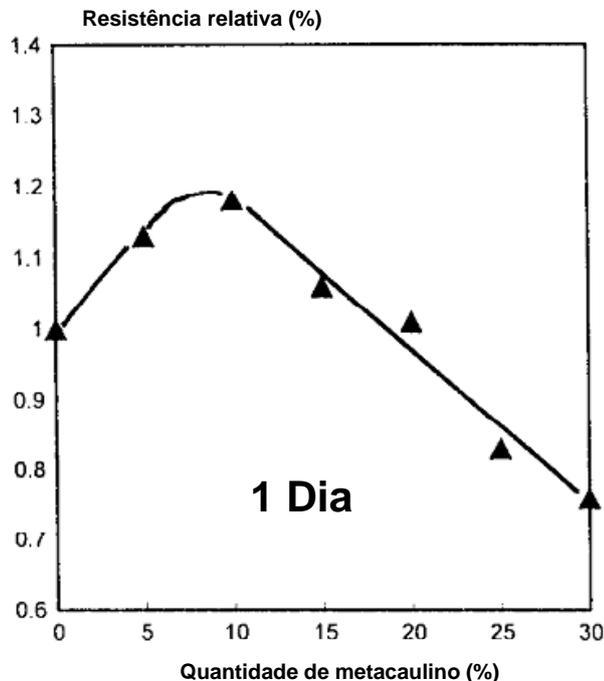


Fig.3.25 – Resistência relativa vs percentagem de metacaulino, para 1 dia de hidratação [49]

Para 90 dias de hidratação, o gráfico da resistência relativa vs quantidade de metacaulino (%) é distinto. A resistência relativa baixa ligeiramente da unidade, sendo no mínimo superior a 0,95, para aproximadamente 5% de substituição. Após esse valor a resistência relativa sobe atingindo um máximo - cerca de 1,20 - para um teor de 20%, devido essencialmente ao efeito pozolânico do metacaulino [49].

A influência da substituição de cimento por uma pozolana é mais marcante para longo prazo em sistemas de pasta – agregado. Devido ao seu modo de actuação, a substituição contribui para a modificação da natureza das zonas de interface, melhorando-a. A adsorção superficial de água pelo agregado, a tendência para segregação e a menor densidade dos grãos de cimento na sua interface conduz, inevitavelmente, a um aumento da razão água cimento nesta zona de interface. Além disso, a superfície da partícula de agregado possibilita a nucleação e o crescimento de cristais de HC. Muitas vezes os cristais de HC depositam-se segundo uma orientação preferencial, contribuindo isso para um aumento localizado da resistência nessas zonas. Em pastas, sem a existência destas zonas de interface este processo não acontece [50].

A evolução da percentagem em hidróxido de cálcio na mistura de cimento com metacaulino pode ser observada na figura 3.26. Quanto maior a percentagem de metacaulino, maior o consumo de HC.

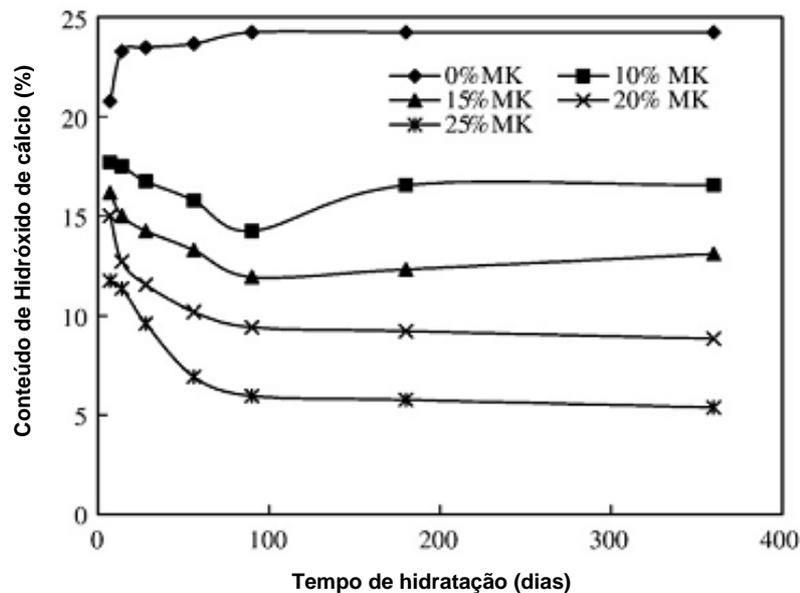


Fig.3.26 – Conteúdo de hidróxido de cálcio em função do tempo de hidratação [49]

O nível óptimo de substituição de cimento Portland por metacaulino que fornece a maior resistência a longo prazo é cerca de 20%. Este valor não é constante para todos os produtos pozolânicos; por exemplo a sílica de fumo produz melhorias na resistência a longo prazo até teores de substituição perto de 28%.

O aumento da resistência à tracção e aumento do pico de resistência aumentam com o teor de metacaulino enquanto que o modulo de elasticidade demonstra apenas ligeiro crescimento [51].

O metacaulino é uma adição muito eficiente no reforço da resistência do betão [51]. Contudo, a fluidez da mistura com metacaulino é empobrecida em relação a uma sem metacaulino para dosagens de superplastificante e razões de água ligante semelhantes [52].

O metacaulino e também a sílica de fumo podem ser usados para produzir betões de elevada resistência por exemplo 80 MPa aos 28 dias como reportado por alguns investigadores [53].

#### 3.8.2.4. Reactividade do hidróxido de cálcio – Problemas de durabilidade

O hidróxido de cálcio formado devido à reacção de hidratação é fortemente reactivo, particularmente quando exposto a ambientes ácidos e devido a esse efeito contribui em grande parte para problemas estruturais relacionados com durabilidade do betão. Uma vez que seja possível remover total ou parcialmente o HC, o seu “efeito nocivo” será reduzido e a mistura torna-se menos reactiva, o que se traduz num incremento da durabilidade, na resistência ao ataque por sulfatos e na reacção álcali-silica [50].

As misturas contendo cimento Portland são bastante susceptíveis à degradação devido a:

- Porosidade da pasta de cimento e a sua zona interfacial de transição que permitem o transporte rápido de água e de produtos químicos agressivos.

- Produção de elevados níveis de hidróxido de cálcio durante o processo de hidratação (cerca de 20% do volume de hidratação do cimento Portland). O HC é um material pouco solúvel e facilmente reactivo.

#### 3.8.2.5. Trabalhabilidade na mistura

A trabalhabilidade na mistura dos materiais cimentícios é pouco influenciada por pequenos teores de metacaulino, até cerca de 5%. No entanto para adições de metacaulino em maiores percentagens, a trabalhabilidade é diminuída. Com o recurso a superplastificantes esta pode ser controlada eficazmente. Na realidade a dispersão das partículas e a trabalhabilidade são problemas que são facilmente ultrapassados pelo uso de superplastificantes [49, 51].

Alguns estudos demonstraram que níveis crescentes de substituição de metacaulino por cimento conduziram a uma maior necessidade de água para se obter trabalhabilidade suficiente. A mistura de base cimentícia pode também ser ajustada pela adição de um redutor de água ou de um superplastificante de modo a manter na mistura as propriedades da pasta, dispersar uniformemente o metacaulino e melhorar a zona interfacial entre a os agregados e o resto da pasta [51].

Com o objectivo de aumentar a fluidez do betão no estado fresco, uma pequena quantidade de superplastificante é quase sempre adicionada à mistura. A fluidez da pasta aumenta com o aumento da dosagem em superplastificante, contudo, para um determinado valor, a fluidez da pasta não aumenta significativamente, atingindo-se aí o chamado ponto de saturação. Quanto melhor for a compatibilidade entre o superplastificante e a pasta cimentícia ou betão, menor será a dosagem de superplastificante necessária, mais elevada será a fluidez da pasta e menor será a perda de fluidez ao longo do tempo [52].

Para betões com percentagens de superplastificante diferentes, foi determinada a trabalhabilidade em função do ensaio de abaixamento. O abaixamento diminui progressivamente com o aumento de metacaulino mas aumentando o teor de superplastificante consegue-se melhor trabalhabilidade, como visível na figura 3.27 [51].

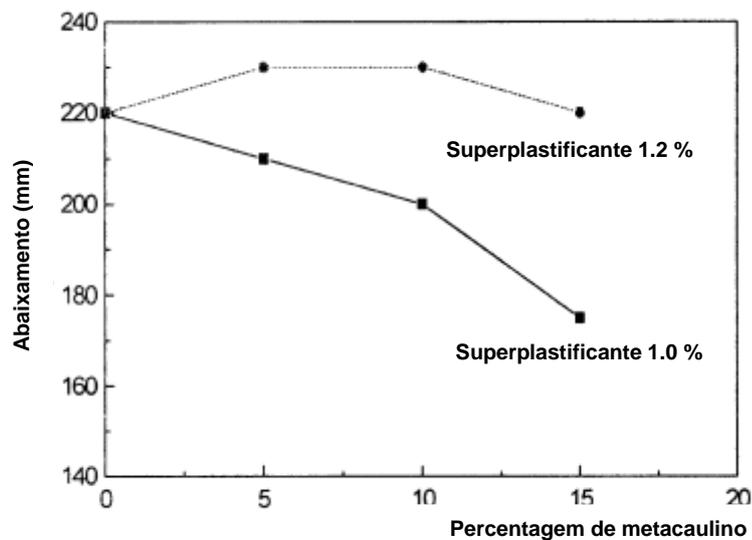


Fig.3.27 – Relação entre abaixamento e percentagem de metacaulino no betão para duas percentagens distintas de superplastificante [51]

Na realidade quando se pretende utilizar adições minerais e superplastificantes deverão ser sempre realizados ensaios prévios. A compatibilidade reológica é um aspecto particularmente necessário para casos onde as razões água/cimento são baixas e o uso de superplastificante é essencial de modo a obter a consistência e trabalhabilidade necessárias [53].

#### 3.8.2.6. Conclusões

Existem 3 factores que influenciam a contribuição do metacaulino na resistência do betão:

- Efeito filer,
- Aceleração da hidratação do cimento Portland,
- Reacção pozolânica do metacaulino com o hidróxido de cálcio.

O efeito filer é imediato, a aceleração da hidratação causa o maior impacto nas primeiras 24 horas e o máximo da reacção pozolânica ocorre entre os 7 e os 14 dias [49].

O metacaulino tem sido usado em várias aplicações relacionadas com betão:

- Alto desempenho, elevadas resistências e betões leves,
- Pré-fabricados de betão,
- Misturas com fibra de vidro,
- Betão armado,
- Argamassas, estuques, material de reparação, etc [42].

Vantagens do uso de metacaulino:

- Aumento da resistência à compressão e à flexão,
- Redução da permeabilidade,
- Aumento da resistência ao ataque por sulfatos,
- Aumento da durabilidade,
- Redução dos efeitos devido à reactividade álcalis-silica.
- Redução da retracção devido à maior densidade do betão,
- Trabalhabilidade e acabamento do betão melhorados.
- Redução da efluorescência,
- A cor branca permite a sua aplicabilidade em betão branco – vasta aplicabilidade arquitectónica [42, 52].

### 3.9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – <http://deltate.br.tripod.com/obras.html>. 22-07-2010.
- [2] – Zbyšek Pavlík. *Apontamentos de Material Engineering*, Praga 2010
- [3] – Madalena Teles. *Apontamentos teóricos de Materiais de Construção 2*, MIEC, Porto 2008
- [4] – Gonçalves Fernandes, M.I. *Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betões*. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2005.
- [5] – Joana de Sousa Coutinho. *Materiais De Construção 2, Ligantes*. FEUP, Departamento de Engenharia Civil, 2002, Actualizado em 2010.
- [6] – [www.cienciaquimica.hpg.com.br/interessante/cimento/cimento.htm](http://www.cienciaquimica.hpg.com.br/interessante/cimento/cimento.htm). 22-07-2010.
- [7] – Maria de Fátima Montemor e António Costa. *Materiais de Construção – Guia de utilização. Arquitectura e vida / Engenharia e vida, Capítulo 1 Betão*. Portugal, 2005
- [8] – L.A. Falcão Bauer. *Materiais de construção – Novos Materiais para Engenharia Civil*. Volume 1 - 5ª Edição revisada LTC editora, 2000
- [9] – X. Feng, E.J. Garboczi, et al. *Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure*, Cement and Concrete Research, 2003, Elsevier, U.S.A.
- [10] – Manu Santhanam e Ravindra Gettu. *Early-age properties of concret*. Em ICE Manual of construction materials por Michael C. Forde (University of Edinburgh): Volume 1, Chapter 13, India, 2009
- [11] – [www.understanding-cement.com/hydration.html](http://www.understanding-cement.com/hydration.html). 22-07-2010.
- [12] – Judy Brewer. Department of materials science and engineering, University of Illinois <http://matse1.mse.uiuc.edu/concrete/prin.html>. 22-07-2010.
- [13] – E. Knapen e D. Van Gemert. *Cement hydration and microstructure formation in the presence of water-soluble polymers*, Cement and Concrete Research, 2008, Elsevier, Bélgica

- [14] – E. Gallucci, P. Mathur, et al. *Microstructural development of early age hydration shells around cement grains*, Cement and Concrete Research, 2009, Elsevier, Laboratory of Construction Materials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça.
- [15] – S.M. Clark e G.R. Morrison. *The use of scanning transmission X-ray microscopy for the real-time study of cement hydration*, Cement and Concrete Research, 1999, Elsevier, U.K.
- [16] – R. Krstulovic Â e P. Dabic Â. *A conceptual model of the cement hydration process*, Cement and Concrete Research, 2000, Elsevier, Croácia.
- [17] – Andrew R. Barron. *Hydration of Portland cement*. <http://cnx.org/content/m16447/latest/>. 22-07-2010.
- [18] – A. De Sousa Coutinho. *Fabrico e propriedades do betão*. Volume 1. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Lisboa 1997
- [19] – I.G. Richardson. *The calcium silicate hydrates*, Cement and Concrete Research, 2007, Elsevier, U.K.
- [20] – Ivan Odler. *Hydration, setting and hardening of Portland cement*. Em *Lea's Chemistry of cement and concrete*, editado por Peter C. Hewlett, 4ª edição, Elsevier, 2004.
- [21] – [www.cementlab.com/cement-art.htm](http://www.cementlab.com/cement-art.htm). 22-07-2010.
- [22] – D.W. Hadley, W.L. Dolch, et al. *On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste*, Cement and Concrete Research, 1999, Elsevier, U.S.A.
- [23] – I.G. Richardson. *Tobermorite/jennite- and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, h-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume*, Cement and Concrete Research, 2004, Elsevier, U.K.
- [24] – Jeffrey J. Chen, Jeffrey J. Thomas, et al. *Solubility and structure of calcium silicate hydrate*, Cement and Concrete Research, 2004, Elsevier.
- [25] – <http://www.mssmat.ecp.fr/Axe-de-recherche,1529>. 22-07-2010.
- [26] – Knut O. Kjellsen e Harald Justnes. *Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate – a comparison to Portland cement*, Cement and Concrete Research, 2004, Elsevier, Noruega.
- [27] – E. Gallucci e K. Scrivener. *Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems*, Cement and Concrete Research, 2006, Elsevier, Laboratory of Construction Materials, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suíça.
- [28] – Karen L. Scrivener. *The microstructure of concrete*. Em *Materials science of concrete I*, Editado por Jan Skalny. Imperial College, 1989
- [29] – C. Röbber, A. Eberhardt et al. *Influence of hydration on the fluidity of normal Portland cement pastes*, Cement and Concrete Research, 2008, Elsevier.
- [30] – [http://www.uni-weimar.de/Bauing/fib/forschung/eng-fo\\_shz.htm](http://www.uni-weimar.de/Bauing/fib/forschung/eng-fo_shz.htm). 22-07-2010.
- [31] – <http://www.toolbase.org/Technology-Inventory/Foundations/concrete-admixtures>. 22-07-2010.
- [32] – Paulo Sérgio Bardella e Gladis Camarini. *Desenvolvimento sustentável na construção civil*, Universidade Estadual de Campinas.

- [33] – Joaquim Sampaio, J. Sousa Coutinho, et al. *Melhoria do desempenho de betões pelo metacaulino*, 43º Congresso Nacional do Concreto, Instituto Brasileiro do Concreto.
- [34] – John Dransfield. *Admixtures*. Em ICE Manual of construction materials por Michael C. Forde (University of Edinburgh): Volume 1, Chapter 10, U.K, 2009
- [35] – Helena Isabel Maia Figueiras. *Estudo e desenvolvimento experimental de composições de betão auto-compactável. Aferição das suas características mecânicas e durabilidade*. Dissertação apresentada para obtenção do grau de Mestre em Estruturas de Engenharia Civil, FEUP, Porto, 2006.
- [36] – Anatol Zingg, Lorenz Holzer, et al. *The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes – New insight by cryo-microscopy*, Cement and Concrete Research, 2007, Elsevier.
- [37] – Nikola Mikanovic e Carmel Jolicoeur. *Influence of superplasticizers on the rheology and stability of limestone and cement pastes*, Cement and Concrete Research, 2008, Elsevier, Canadá.
- [38] – Sandra Conceição Barbosa Nunes. *Betão Auto-compactável: Tecnologia e propriedades*. Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Estruturas de Engenharia Civil, FEUP, Porto, 2001.
- [39] – Shunsuke Hanehara e Kazuo Yamada. *Rheology and early age properties of cement systems*, Cement and Concrete Research, 2007, Elsevier, Japão.
- [40] – Kazuo Yamada, Tomoo Takahashi, et al. *Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer*, Cement and Concrete Research, 1999, Elsevier, Japão.
- [41] – Lucia Ferrari, Josef Kaufmann, et al. *Interaction of cement model systems with superplasticizers investigated by atomic force microscopy, zeta potential, and adsorption measurements*, Journal of Colloid and Interface Science, 2010, Elsevier.
- [42] – Rafat Siddique e Juvas Klaus. *Influence of metakaolin on the properties of mortar and concrete: A review*, Applied Clay Science, 2008, Elsevier.
- [43] – Janneth Torresa, Ruby Mejía de Gutiérrez et al. *Proceso de hidratación de pastas de OPC adicionadas con caolín tratado termicamente*, Em Revista da Faculdade de Eng. Da Universidade de Antioquia N.º 43. Março, 2008.
- [44] – F. Cassagnabère, M. Mouret, et al. *Early hydration of clinker–slag–metakaolin combination in steam curing conditions, relation with mechanical properties*, Cement and Concrete Research, 2009, Elsevier, França.
- [45] – J.M. Khatib e S.Wild. *Pore Size Distribution Of Metakaolin Paste*, Pergamon, 1996, Elsevier, Centre for Research in Built Environment, University of Glamorgan, Pontypridd, UK.
- [46] – Joy M. Justice. *Evaluation of metakaolins for use as supplementary cementitious materials*, Tese de Mestrado em Ciências dos Materiais e Engenharia, Georgia Institute of Technology, 2005
- [47] – Fabien Lagier e Kimberly E. Kurtis. *Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin, short communication*, Cement and Concrete Research, 2006, Elsevier.
- [48] – M. Frías, M.I. Sánchez de Rojas et al. *The effect that the pozzolanic reaction of metakaolin has on the heat evolution in metakaolin-cement mortars*, Cement and Concrete Research, 1999, Elsevier
- [49] – S. Wild, M.I. Sánchez de Rojas, et al. *Relative strength, pozzolanic activity and cement hydration in superplasticised metakaolin concrete*, Cement and Concrete Research, 1996, Elsevier.

[50] – S. Wild e J.M. Khatib. *Portlandite consumption in metakaolin cement pastes and mortars*, Cement and Concrete Research, 1996, Elsevier, Centre for Research in the Built Environment, University of Glamorgan, Pontypridd, Reino Unido.

[51] – Xiaoqian Qian e Zongjin Li. *The relationships between stress and strain for high-performance concrete with metakaolin*, Cement and Concrete Research, 2001, Elsevier, China.

[52] – Zongjin Li e Zhu Ding. *Property improvement of Portland cement by incorporating with metakaolin and slag*, Cement and Concrete Research, 2002, Elsevier, Department of Civil Engineering, Hong Kong University of Science and Technology.

[53] – Veronez, M., Calmon, J.L., et al. *Metakaolin and silica fume hpc made with different kinds of superplasticizers: a comparison of physical and mechanical properties development*, Fédération Internationale du Béton, Proceedings of the 2nd International Congress, Session 13 – Concrete, 2006, Nápoles, Itália.

# 4

## PARTE PRÁTICA: OBSERVAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM AUXÍLIO DE TÉCNICAS MICROSCÓPICAS

### 4.1. INTRODUÇÃO

Com o objectivo de fazer um estudo relativo ao desempenho do betão em função da sua composição, foram analisadas pastas de cimento Portland com e sem adições e adjuvantes. Essas pastas foram observadas à escala nanométrica através da utilização de técnicas de microscopia electrónica de varrimento; nomeadamente ESEM e Cryo-SEM.

A concepção sustentável de betões exige uma selecção e combinação adequada dos seus materiais constituintes, explorando as sinergias existentes entre os cimentos e diferentes adições. Assim sendo, existe a possibilidade de desenvolver ferramentas e metodologias cientificamente fundamentadas que permitam estudar as propriedades relevantes dos materiais.

A geometria dos elementos estruturais, o processo construtivo seleccionado e a zona de aplicação definem que o betão tenha variadas características específicas relativas ao calor de hidratação, retracção e resistência à compressão, flexão, tracção, penetração de cloretos, carbonatação e ataque de sulfatos e álcalis-silica. O envolvimento de técnicas de microanálise no estudo detalhado de pastas de cimento Portland ou betões permite ter uma outra noção das relações entre constituintes assim como a evolução destes ao longo do tempo.

Propõe-se neste trabalho o estudo do material cimentício e o efeito de interacção entre parâmetros para o estado fresco e semi-endurecido, ao longo das primeiras 24 horas de hidratação. Nessa investigação foram comparadas diferentes pastas de cimento Portland utilizando técnicas de microscopia.

A fase inicial do presente trabalho correspondeu a experiências e ajustes relativos às técnicas de microscopia, preparação das pastas e acondicionamento e transporte de amostras de modo a afinar um método consistente, fiável, de simples aplicação e repetível.

Os métodos de análise microscópica considerados no presente trabalho e cujas características fundamentais foram referidas ao longo do capítulo 2 – Enquadramento teórico da microscopia electrónica de varrimento – são os seguintes:

- Microscópio electrónico de varrimento e microscópio electrónico de varrimento ambiental – FE ESEM / EDS / EBSD;
  - FEI, modelo Quanta 400 FEG ESEM e EDS / EBSD marca EDAX modelo Pegasus X4M.
- Microscópio electrónico de varrimento em condições Criogénicas – FE SEM / Cryo-SEM / EDS;
  - Cryo-SEM marca Gatan modelo ALTO 2500 Microscópio FESEM JEOL JSM6301F com EDS marca Oxford, modelo INCA Energy 350.

As amostras analisadas correspondentes a diferentes materiais e pastas foram as seguintes:

- Diferentes metacaulinos,
- Sílica de fumo comercial,
- Pasta de cimento Portland,
- Pasta de cimento Portland e super-plastificante,
- Pasta de cimento Portland, super-plastificante e metacaulino (nacional e internacional)

## 4.2. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Utilizando as pastas de cimento Portland com e sem super-plastificante, foram utilizados os equipamentos de análise microscópica ESEM e Cryo-SEM de modo a identificar e avaliar quais as vantagens e desvantagens de cada equipamento na pretendida análise. Foi também objectivo do estudo definir um tipo de acondicionamento para a amostra que permita condições de transporte em circunstâncias de temperatura e humidade constantes.

A visualização das amostras foi executada, para “timings” de hidratação distintos. Em função de ajustamentos pontuais, alguns tempos de observação variaram alguns minutos em relação ao inicialmente programado.

Após algumas observações foi possível escolher o equipamento de análise microscópica que mais convém ao estudo. Relativamente à preparação da pasta, determinou-se qual o modo de mistura, preparação, acondicionamento e transporte que fornece maior viabilidade de resultados e facilidade na preparação da amostra.

## 4.3. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ENVOLVIDOS NO ESTUDO

As características dos materiais utilizados ao longo deste trabalho são descritas nos pontos seguintes, com base nas informações, provenientes do fabricante dos materiais. Num primeiro ponto apresenta-se a caracterização do cimento Portland, depois dos dois metacaulinos utilizados, um nacional e outro internacional, expondo depois as características do superplastificante.

### 4.3.1. CIMENTO

#### 4.3.1.1. Tipo de cimento

Neste estudo foi utilizado cimento Portland da fábrica da SECIL de Outão do Tipo I 42.5R (segundo a NP EN 197-1 (2001) No quadro 4.1 apresenta-se caracterização química, física e mecânica do cimento

utilizado; obtidas a partir do controlo estatístico anual do ano de 2007, realizado pelos laboratórios da empresa.

#### 4.3.1.2. Caracterização química, física e mecânica

Quadro 4.1 – Algumas características (típicas) dos principais tipos de microscopia

		<b>CEM I 42.5R (SECIL-Outão)</b>
<b>Características Químicas</b>	SiO <sub>2</sub>	19.55%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.21%
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.34%
	CaO total	62.61%
	MgO	2.51%
	SiO <sub>3</sub>	3.26%
	Perda ao fogo	2.93%
	Cloretos	0.03%
	Cal livre	1.34%
	Resíduo insolúvel	1.01%
<b>Características Físicas</b>	Massa volúmica	3120 kg/m <sup>3</sup>
	Superfície específica	4071 cm <sup>2</sup> /g
	Resíduo 45 mm	1.9 %
	Tempo início de presa	133 minutos
	Tempo fim de presa	169 minutos
	Expansibilidade	0.6 %
<b>Características Mecânicas</b>	Resist. flexão 2 dias	6.0 MPa
	Resist. flexão 7 dias	7.7 MPa
	Resist. flexão 28 dias	8.6 MPa
	Resist. compressão 2 dias	33.5 MPa
	Resist. compressão 7 dias	46.1 MPa
	Resist. compressão 28 dias	57.3 MPa

#### 4.3.1.3. Curva granulométrica

A curva de distribuição granulométrica é apresentada figura 4.1 tendo sido determinada através da técnica de difracção laser.

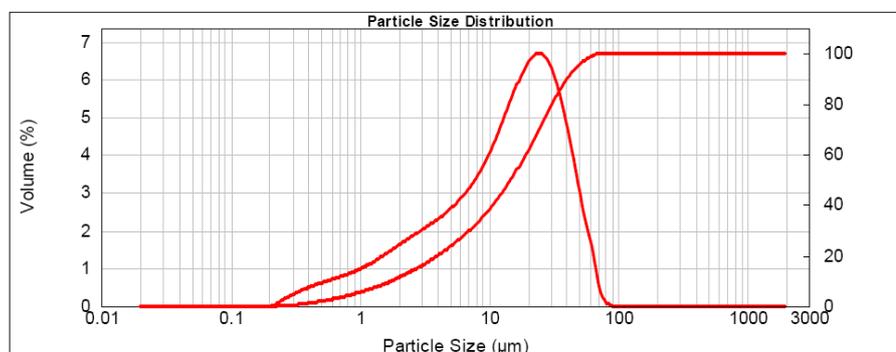


Fig.4.1 – Curva granulométrica do CEM I 42.5R - distribuição do volume de partículas em função do tamanho e distribuição do volume de partículas acumulado

#### 4.3.1.4. Imagens em microscopia electrónica de varrimento

Uma imagem do cimento utilizado foi obtida através do microscópio electrónico de varrimento referido anteriormente e é apresentada na figura 4.2.

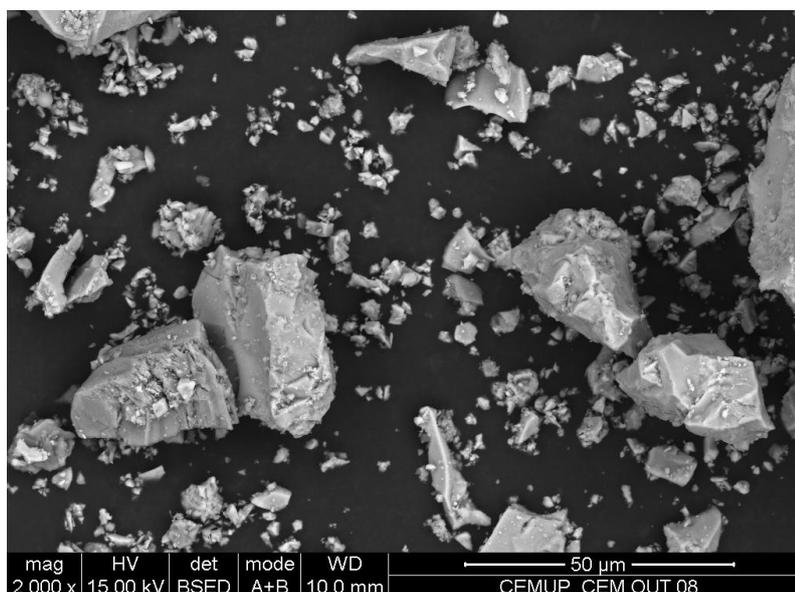


Fig.4.2 – CEM I 42.5R observado no microscópio electrónico de varrimento com uma ampliação de X 2000

### 4.3.2. METACAULINO

#### 4.3.2.1. Caracterização física e química dos metacaulinos

As principais características físicas e químicas das adições sobre as quais incide o presente estudo são apresentadas no quadro 4.2.

Quadro 4.2 – Caracterização física e química das adições metacaulino internacional (Optipozz) e nacional

Designação	MTK Z	MTK N
Aspecto	fornecido em pó	fornecido em pó
Cor	branca	laranja
Massa volúmica	2200 kg/m <sup>3</sup>	2550 kg/m <sup>3</sup>
Teor de sólidos	-	-
Granulometria	d=10%	2.021µm
	d=50%	7.115 µm
	d=90%	21.133 µm
Principais elementos químicos	Silício (Si)	Silício (Si)
	Alumínio (Al)	Alumínio (Al)
	Oxigénio (O)	Oxigénio (O)

## 4.3.2.2. Curvas granulométricas

Nas figuras seguintes, 4.3 e 4.4, apresenta-se, para cada uma das adições, a curva de distribuição granulométrica e a curva acumulada, em termos de volume.

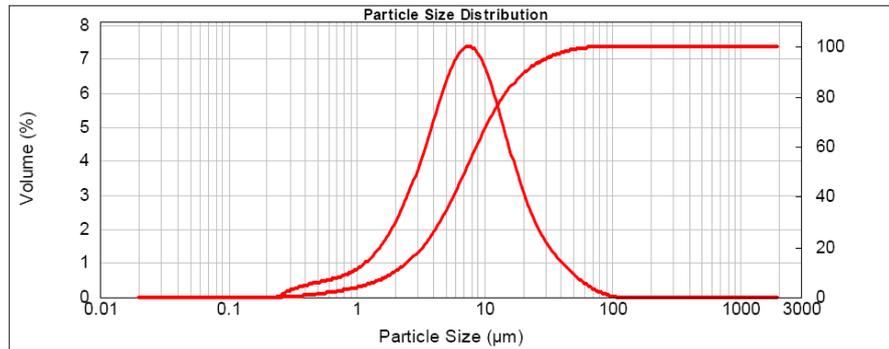


Fig.4.3 – Curva de distribuição granulométrica e curva acumulada do MTK Z.

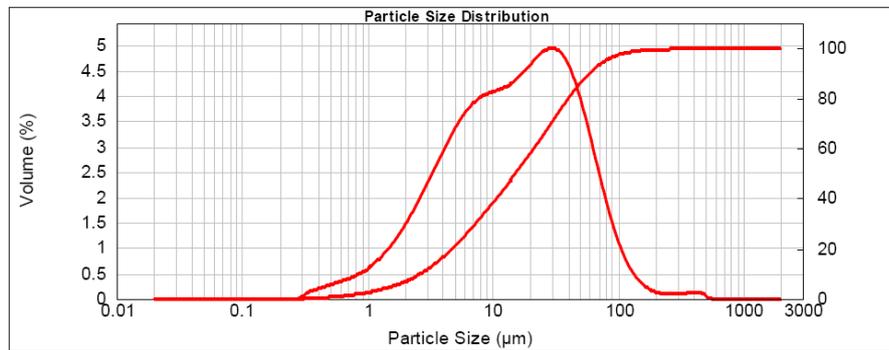


Fig.4.4 – Curva de distribuição granulométrica e curva acumulada do MTK N.

## 4.3.3. SUPER-PLASTIFICANTE

Como adjuvante foi utilizado o superplastificante Viscocrete 3008, de uma das marcas presentes no mercado português, SIKA. As principais propriedades deste superplastificante apresentam-se no quadro 4.3, de acordo com a informação disponibilizada pelo fornecedor.

- Principais propriedades:

Quadro 4.3 – Propriedades do superplastificante Viscocrete 3008 da SIKA.

Designação	Viscocrete 3008
Base	policarboxilatos modificados
Aspecto/cor	líquido, castanho claro
Peso específico (23°C±2°C)	1.07 ± 0.02 g/cm <sup>3</sup>
Teor de sólidos	26.5 ± 1.3%
pH (23°C±2°C)	5.5 ± 1.0
Teor de íões cloreto	< 0.1%
Dosagem recomendada	0.5 – 1.5% (*)

(\*) dosagem relativa à massa de cimento

## 4.4. PREPARAÇÃO DAS PASTAS

Em fases precedentes à realização das várias pastas foi feito um estudo relativamente ao modo de preparação das pastas e de composição, em que a determinação das percentagens dos constituintes resultou da experiência e “know-how” anteriores.

A quantidade total de volume de pasta dependeu da facilidade de mistura de modo a obter homogeneidade suficiente e também em termos de economia de materiais.

No quadro 4.4 é possível ver qual a composição usada na preparação das misturas.

Quadro 4.4 – Quantidades usadas na preparação das pastas:

Referência da pasta	w/l	Sp/l	Cimento (g)	MTK (g)	Sp (g)	Água corrigida (g)*
CTL	0,4	0	41,578	0	0	16,631
Sp	0,4	0,005	41,578	0	0,208	16,479
Sp + mtk Z	0,4	0,008	153,298	30,776	1,473	60,237
Sp + mtk N	0,4	0,008	155,75	31,16	1,495	61,201

w/l – razão em massa de água/ligante,

Sp/l – razão em massa de superplastificante/ligante,

MTK – Metacaulino,

Sp – Super-plastificante e

Água corrigida – Água destilada adicionada tendo em conta a quantidade de água presente no Sp.

As referências “ctl”, “sp”, “sp + mtk Z” e “sp + mtk N” referem-se respectivamente às pastas de:

- Cimento Portland e água,
- Cimento Portland, água e super-plastificante,
- Cimento Portland, água e metacaulino da Optipozz e
- Cimento Portland, água e nacional.

As pesagens foram executadas com uma balança electrónica com capacidade para exibir 4 casas decimais – figura 4.5. Contudo, a precisão utilizada nas pesagens foi de 3 casas decimais.



Fig.4.5 – Balança utilizada na pesagem dos materiais

Quanto à preparação e mistura das pastas, ligeiras variações foram introduzidas de modo a otimizar o processo e tornar a pasta o mais homogénea possível. A mistura entre os constituintes da pasta, exceptuando os casos das pastas entre os 0 e os 90 minutos, foi executada com uma misturadora eléctrica que possibilita velocidades de rotação até 2000 rpm – figura 4.6. Todos os movimentos de mistura, são realizados, utilizando um “movimento planetário” com o recipiente que contém a pasta.



Fig.4.6 – Misturadora eléctrica

- Preparação da pasta controlo:
  - Incorporação da água no recipiente com cimento,
  - A uma velocidade de 500 rpm, durante 3 minutos mistura-se o cimento com a água,
  - Pausa na mistura durante 2 minutos,
  - Com velocidade a 2000 rpm, durante 2 minutos é novamente misturada a pasta.
  
- Preparação da pasta sp:
  - Incorporação do super-plastificante na água e, posteriormente, de ambos no recipiente com cimento,
  - A uma velocidade de 500 rpm, durante 3 minutos mistura-se o cimento com a água e super-plastificante,
  - Pausa na mistura durante 2 minutos,
  - A uma velocidade de 2000 rpm, durante 2 minutos é novamente misturada a pasta,
  - Nova pausa na mistura de 15 minutos de modo a tentar contrariar o fenómeno de exsudação,
  - Mistura rápida a 2000 rpm durante 30 segundos.
  
- Preparação da pasta Sp + mtk opt e Sp + mtk nac (figura 4.7):
  - Incorporação do metacaulino no cimento Portland,
  - Junção de cerca de metade da água aos constituintes sólidos,
  - Mistura lenta a 500 rpm durante 1 minuto, tentando dissolver os grânulos que se formam, figura 4.7 b)
  - Aumenta-se a velocidade para 1000 rpm durante outro minuto, figura 4.7 c)
  - Pausa durante 1 minuto,
  - Adição do super-plastificante na restante água e junção destes na mistura,
  - Mistura a 1000 rpm durante 2 minutos, figura 4.7 d)
  - Pausa na mistura durante 1 minuto,
  - Com velocidade a 2000 rpm, durante 2 minutos é concluído o processo, figura 4.7 e)

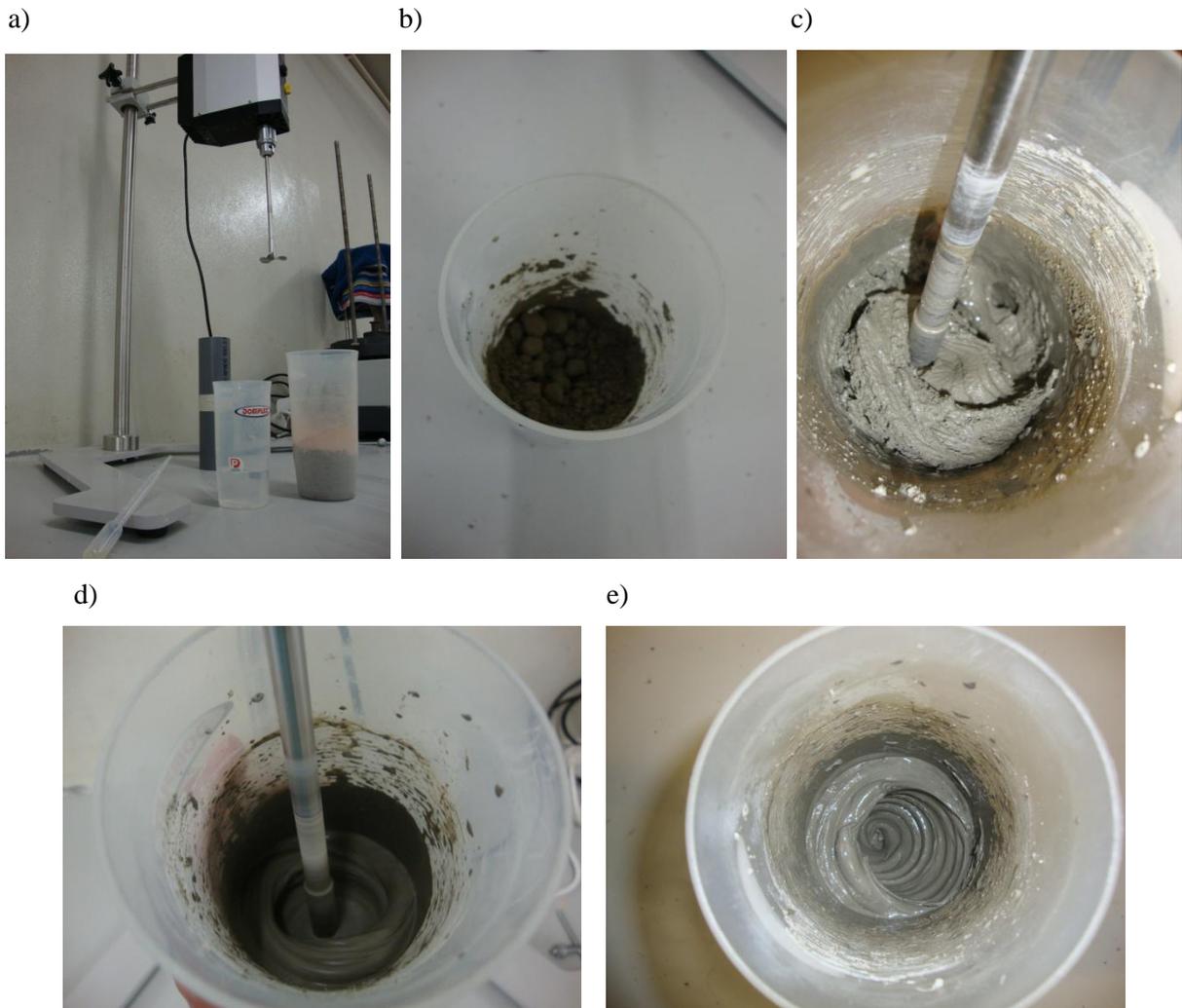


Fig.4.7 – Várias fases da mistura de cimento Portland, água, metacaulino (nacional) e super-plastificante

- a) Materiais prontos para mistura,
- b) Cerca de 30 segundos após mistura
- c) Pasta após primeiros 2 minutos iniciais,
- d) Acção de mistura, após adição do super-plastificante e metade da água,
- e) Aspecto final da pasta, 8 minutos após o início do processo de mistura.

#### 4.5. PROCESSO DE CURA E ACONDICIONAMENTO DA AMOSTRA

Após o processo de mistura dos constituintes as pastas foram colocadas, a partir do copo de mistura, em lamela, no porta-amostras ou em tubos vedados nas extremidades; dependendo do processo optado para visualizar as amostras. Em seguida as pastas foram colocadas na câmara de cura até serem transportadas para o CEMUP.

##### 1. Amostra colocada em lamela:

No caso da amostra colocada em lamela, num recipiente plástico, vaza-se a pasta directamente do copo de mistura, sendo depois fechada e vedado com fita-cola. Na figura 4.8 apresentam-se dois exemplos de lamelas contendo a amostra antes de retirar e colocar o espécime no porta-amostras.

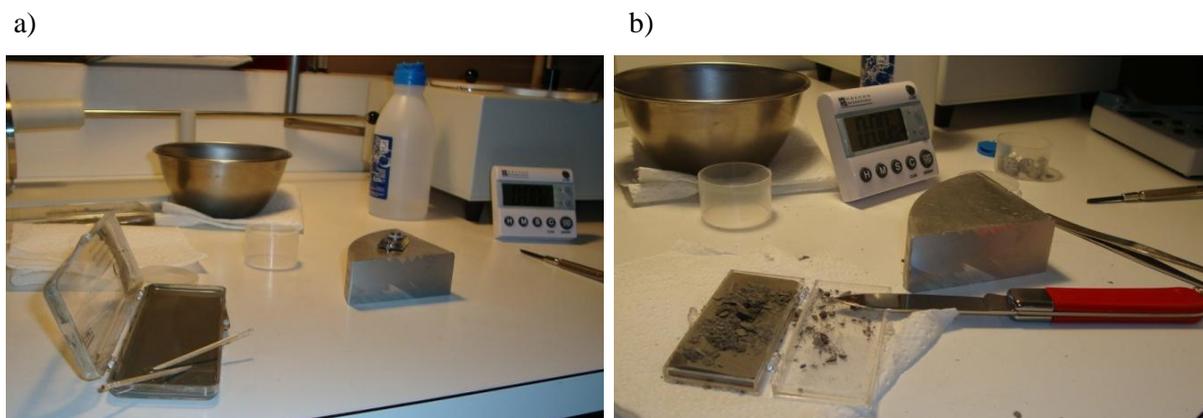


Fig.4.8 – Distintos modos de colocação dos espécimes no porta-amostras em pastas:

a) pouco consistentes, b) muito consistentes

## 2. Amostra colocada directamente no porta-amostras:

Outro dos processos realizados, onde o objectivo principal era evitar a dificuldade de preparação do espécime, foi colocar a pasta directamente no porta-amostras após o processo de mistura. Devido ao tipo de porta-amostras utilizado variar de acordo com o equipamento de análise, ESEM ou Cryo-SEM, o modo de colocação da pasta no porta-amostras foi distinto.

A colocação da pasta no porta-amostras, utilizado em observações no ESEM, foi conseguido com uma pipeta, enquanto em Cryo-SEM foram utilizados palitos. Neste caso, como se vê na figura 4.9, convém que o espécime (pasta colocada no porta-amostras) fique com um ligeiro “cume” para facilitar o corte no interior do Cryo-SEM.



Fig.4.9 – Pasta no porta-amostras para visualização em Cryo-SEM

## 3. Amostra colocada em tubo de plástico vedado em ambas as pontas:

O método de preparação mais utilizado, que forneceu maior segurança relativamente à viabilidade do processo na análise dos resultados estudados, foi a colocação da pasta no interior de tubos de plástico. Esse processo é conseguido, com mais ou menos dificuldade consoante a consistência da pasta e consiste em, com o auxílio de uma pipeta, colocar a pasta dentro de um tubo de plástico com cerca de

5 cm de comprimento e 5 mm de diâmetro, vedando-o em ambas as pontas após a colocação – figura 4.10.



Fig.4.10 – Pipeta e tubo plástico onde a pasta é inserida após mistura

O método dos tubos de plástico foi apenas utilizado no ESEM e com a grande vantagem de ser bastante fácil separar e colocar a amostra no porta-amostras, figura 4.11, constituindo um espécime.



Fig.4.11 – Exemplos de porta-amostras utilizados em ESEM

O tubo de plástico, não adere à pasta de cimento, permitindo que por corte ou fractura, quando as pastas apresentam relativa consistência, seja fácil obter um espécime em boas condições para observação.

Após a passagem do copo, onde a mistura foi feita, para o objecto onde as amostras foram transportadas (caixa plástica em lamela, porta-amostras ou tubo de plástico), estas foram colocadas numa câmara de cura a 98% de humidade relativa e a 20 °C de temperatura onde decorreria o processo de cura.

Devido à distância entre a FEUP, onde as amostras foram realizadas e o CEMUP, onde foram observadas, ser perto de 10 km e não existir câmara de cura no CEMUP, era necessário reduzir ao mínimo as variações térmicas nas várias amostras, quer durante a viagem, quer durante o tempo de espera de cada amostra para ser analisada. Isto foi conseguido através de um recipiente térmico, cheio

com água à temperatura de 20 °C. O recipiente térmico com água era colocado na câmara de cura juntamente com as amostras de modo que as condições fossem semelhantes – figura 4.12.

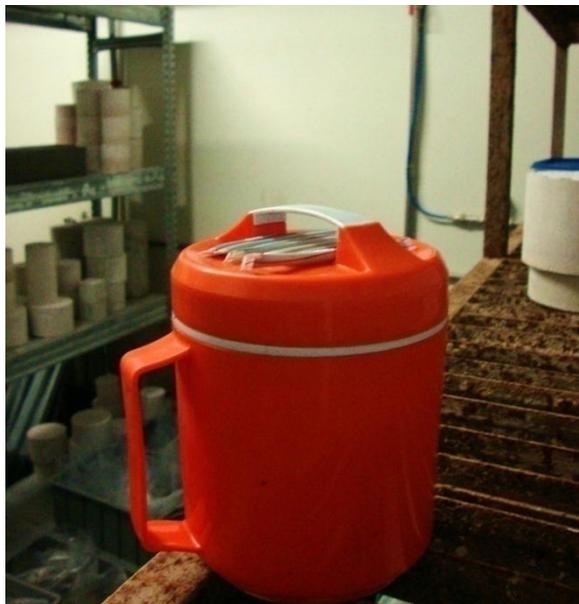


Fig.4.12 – Recipiente térmico com amostras na câmara de cura

#### **4.6. OBSERVAÇÃO DE MATERIAIS E PASTAS DE BASE CIMENTÍCIA EM SEM, ESEM E CRYO-SEM – APERFEIÇOAMENTO DO PROCESSO**

Os materiais estudados foram sujeitos a um processo cuidado de preparação de modo a serem observados.

Com o auxílio de fita de carbono, que adere ao porta-amostras e também aos materiais sólidos, estes foram retirados dos respectivos recipientes. Através de um borrifador de ar foi afastado o material em excesso da fita de carbono.

Tendo uma quantidade razoável de amostra para observação o passo seguinte foi revestir a mesma com uma cobertura ultra-fina de um material electricamente condutor, num aparelho concebido para o efeito. Um exemplar pode ser visto na figura 4.13.

O material para observação foi revestido com uma camada de ouro/paládio durante aproximadamente 5 minutos. Este procedimento possibilita uma melhor condução do feixe de electrões e previne a acumulação de campo eléctrico na amostra devido à irradiação com electrões durante a produção de imagem.



Fig.4.13 – Equipamento utilizado para revestimento de amostras SEM [1]

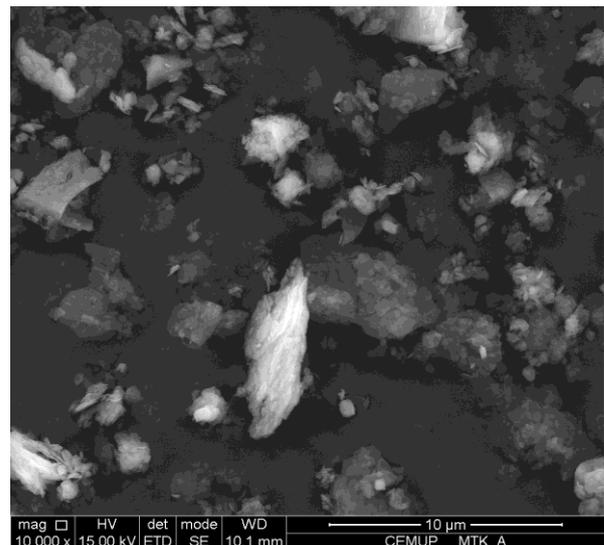
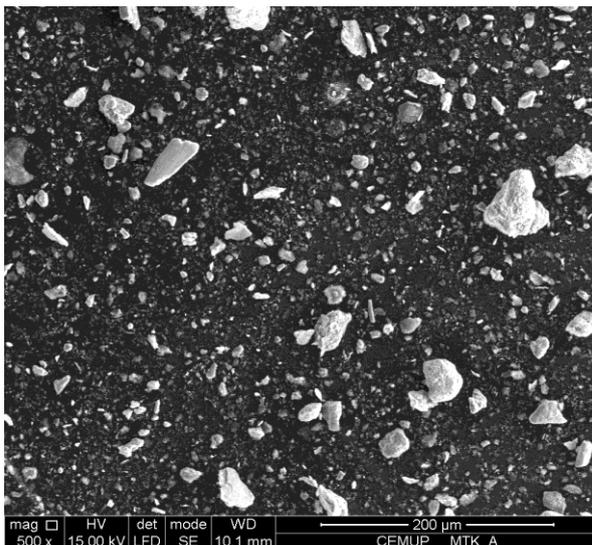
Para as amostras em suspensão, é necessário um processo de secagem para que sejam observadas em SEM. Após o processo de secagem, em vácuo e à temperatura ambiente, forma-se um “filme” em cada uma das amostras. Depois do processo de secagem as amostras foram revestidas com ouro/paládio ficando assim prontas para observação.

#### 4.6.1. OBSERVAÇÃO DE MATERIAIS EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

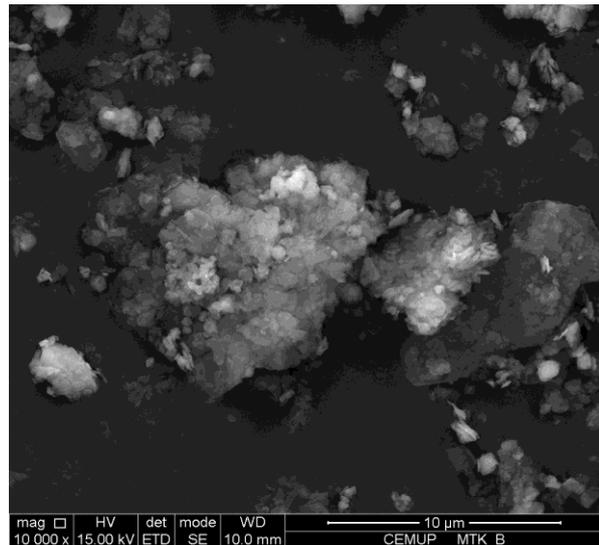
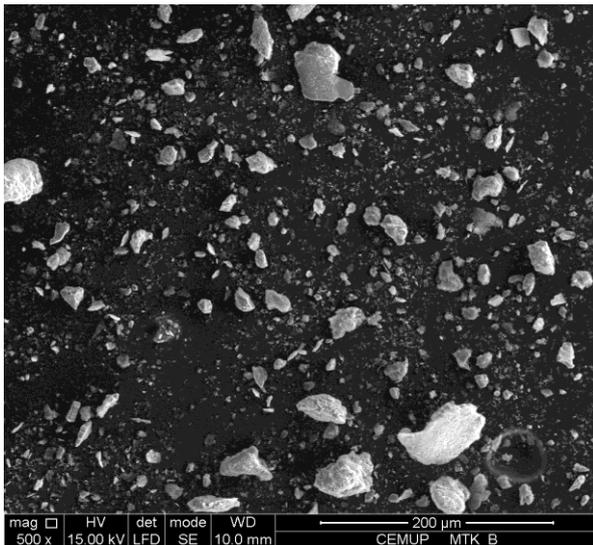
##### 4.6.1.1. Metacaulino Nacional

Foram observadas 3 amostras de metacaulino nacional, denominadas por A, B e C, provenientes do mesmo fornecedor sendo que cada uma delas apresenta datas de fabrico distintas, figura 4.14. Com esta observação foi possível determinar, a uma escala microscópica, se o processo de fabrico é constante no tempo.

A.



B.



C.

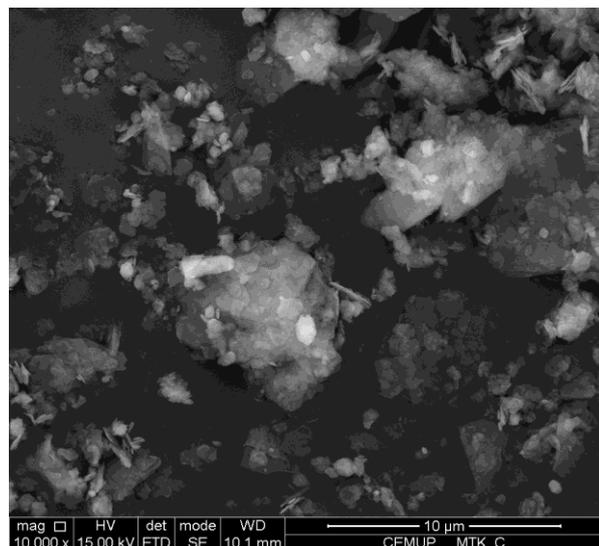
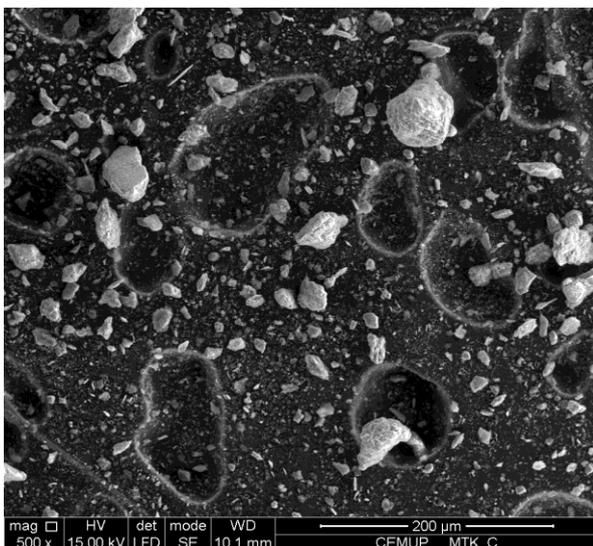


Fig.4.14 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de 3 remessas distintas de metacaulino nacional com ampliações de X 500 e X 10000

Da observação das amostras de metacaulino nacional, nota-se a existência de partículas muito distintas, entre os 0.5 nm e os 65 µm. Foi observado um elevado número de partículas de grande dimensão (30-65 µm) e todas elas apresentando elevada irregularidade. Devido a esta irregularidade pode ter sucedido que o revestimento não foi 100% eficaz para revestir toda a superfície de algumas partículas.

No caso das imagens analisadas no modo de electrões retrodifundidos – BSED – é de salientar a existência de algumas partículas com elevado número atómico, às quais corresponde a cor branca e brilhante que manifestam na imagem. Esse facto pode ser comprovado na análise elementar apresentada na figura 4.16, onde para a zona Z1 se observa além do alumínio e silício típicos do metacaulino, ferro e uma ligeira presença de titânio.

Este tipo de análise EDS fornece a composição elementar embora, em geral, os elementos façam parte de compostos, nestes casos, em geral incluindo o oxigénio.

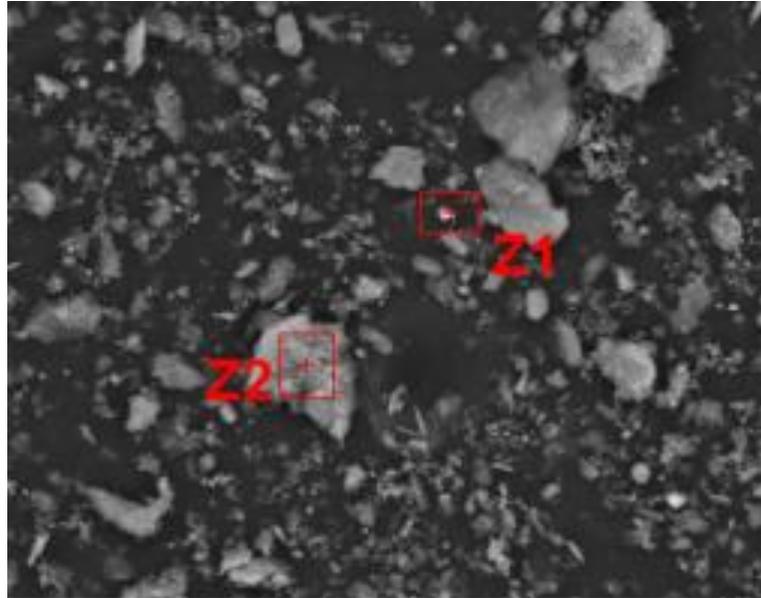


Fig.4.15 – Zonas da análise elementar no metacaulino nacional para duas partículas distintas, Z1 e Z2

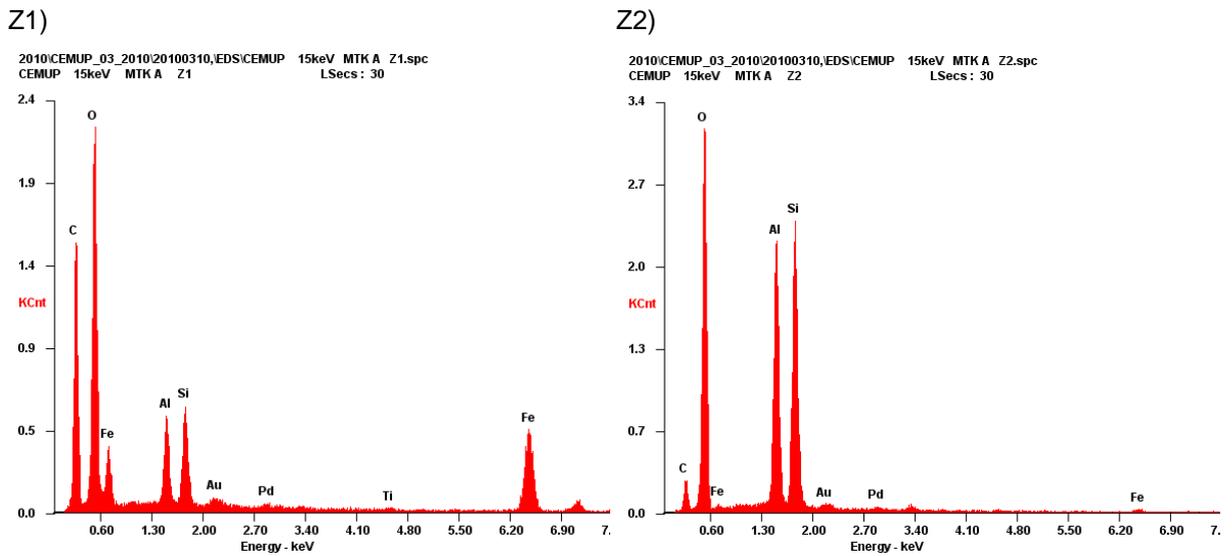


Fig.4.16 – Análise EDS relativa às zonas apresentadas na figura 4.15

A quantidade de ferro observada para o metacaulino nacional pode ter reflexo na sua tonalidade alaranjada.

Aumentando a ampliação, é “possível observar” a elevada superfície específica apresentada por este material pozolânico assim como a sua estrutura lamelar – figura 4.17.

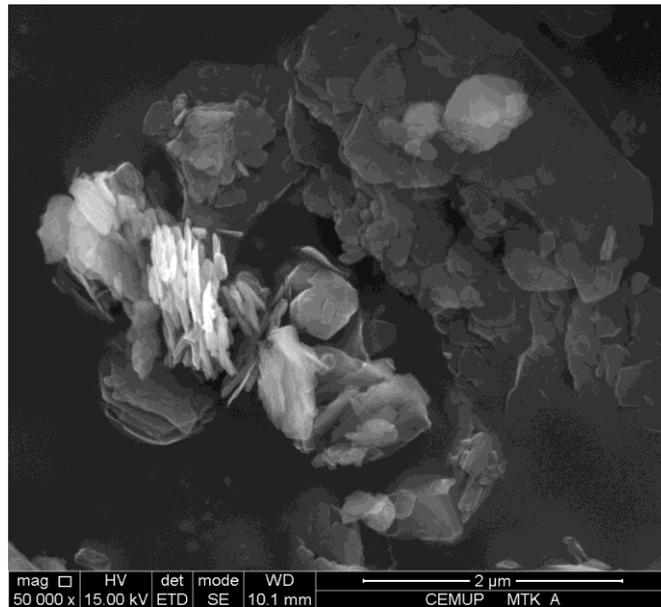
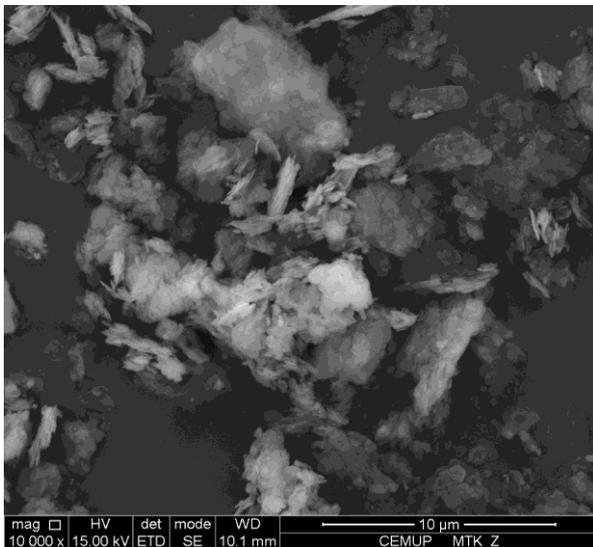


Fig.4.17 – Observação da estrutura lamelar de metacaulino tipo A, com ampliação de X 50000 em SEM

#### 4.6.1.2. Metacaulino Internacional - Optipozz

Apresenta uma estrutura física muito idêntica ao metacaulino nacional – figura 4.18.

a)



b)

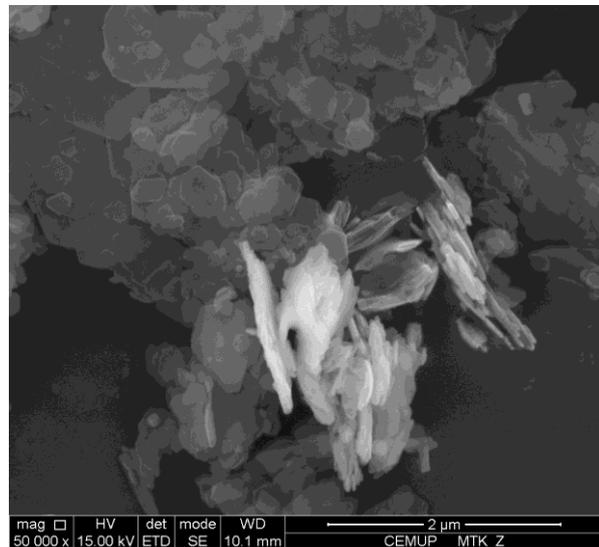


Fig.4.18 – Imagens em SEM no modo de electrões secundários, de metacaulino internacional com ampliações de X 10000 a) e X 50000 b)

A maior diferença entre o metacaulino nacional e internacional baseia-se na sua composição. Algumas análises elementares, EDS, foram executadas numa amostra de metacaulino internacional, sendo uma das zonas escolhidas e respectiva análise visível nas figuras 4.19 e 4.20:

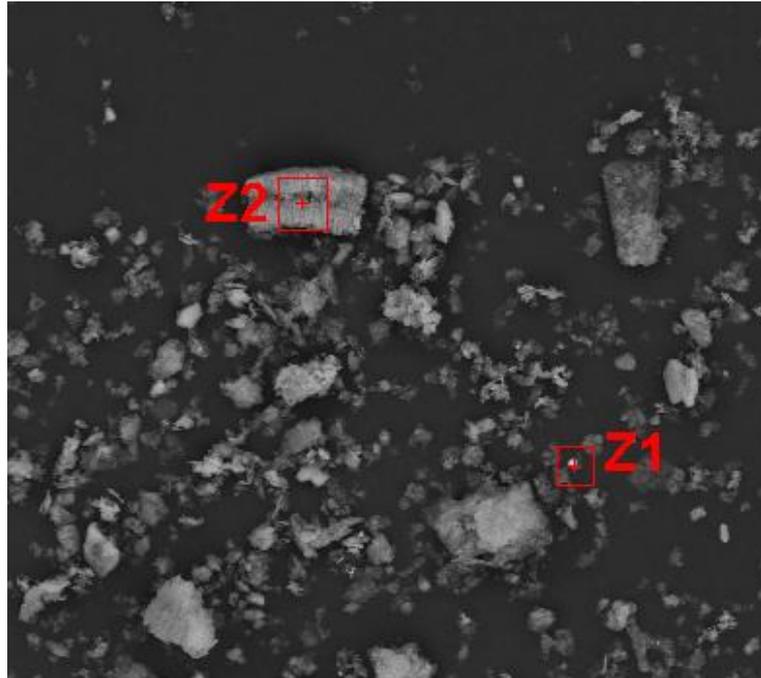


Fig.4.19 – Zonas da análise elemental no metacaulino internacional para duas partículas distintas, Z1 e Z2

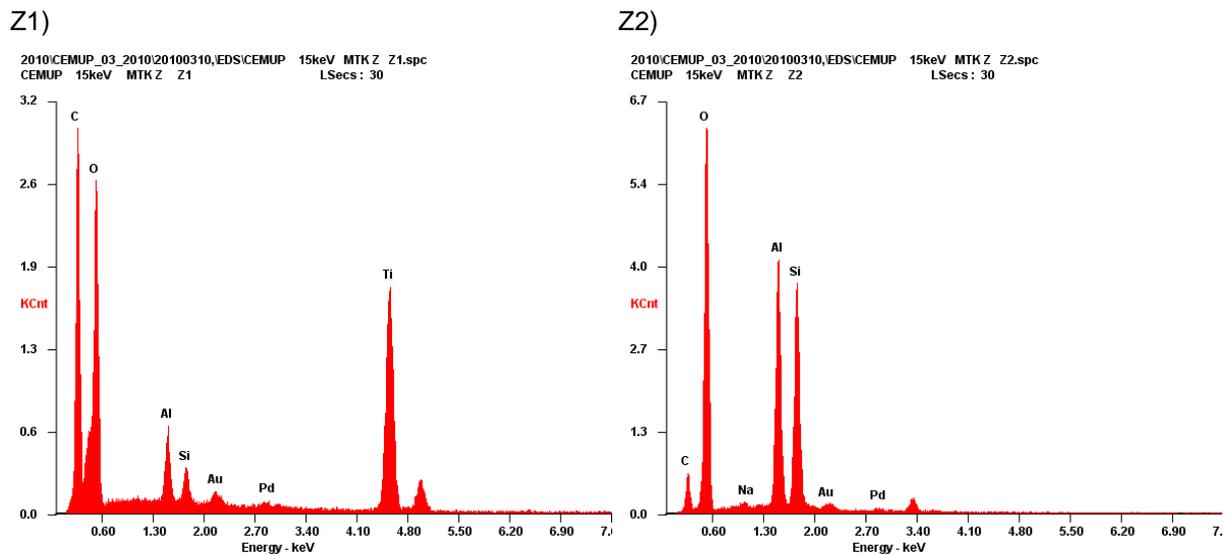


Fig.4.20 – Análise EDS relativa às zonas Z1 e Z2 apresentadas na figura 4.19

Da análise elemental das partículas de metacaulino internacional, foram encontradas quantidades de titânio superiores às encontradas no metacaulino nacional. As partículas onde o titânio é relevante apresentam-se brilhantes nas imagens obtidas com recurso a electrões retrodifundidos devido ao seu elevado número atómico.

Relativamente à cor branca do metacaulino da Optipozz isso pode ser devido à pureza dos seus constituintes; apresentando muito baixas quantidades de ferro.

#### 4.6.1.3. Metacaulino em suspensão

Este metacaulino tem aparência física microscópica idêntica às amostras observadas anteriormente. A estrutura lamelar está presente mas, devido ao facto de ter estado em suspensão e ter sido sujeito a secagem antes da observação, perdendo a água existente, apresenta-se com as partículas menos dispersas, como pode ser visto no conjunto de imagens da figura 4.21.

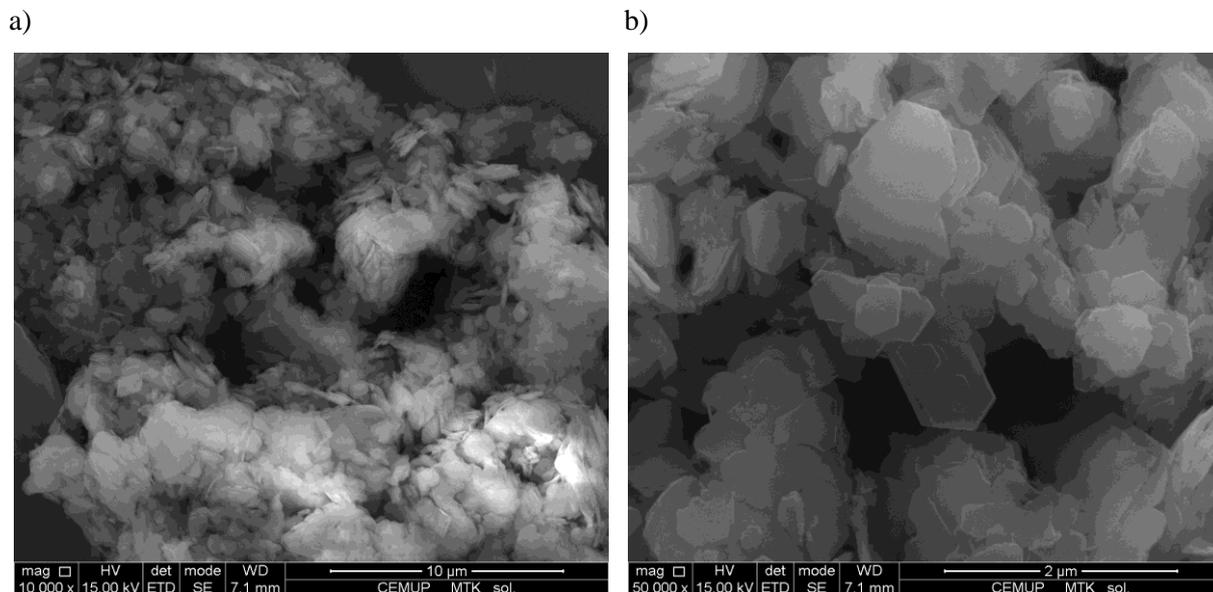


Fig.4.21 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de metacaulino em suspensão com ampliações de X 10000 a) e X 50000 b)

#### 4.6.1.4. Sílica de fumo em solução aquosa

Tal como no caso do metacaulino em suspensão, também para a sílica de fumo foi necessário realizar um processo de secagem, devido à elevada quantidade de água que estava presente na solução. Em algumas zonas a visualização de imagens torna-se difícil devido à presença de uma “camada” que aparenta conectar as partículas, impedindo uma correcta observação individual.

Estas partículas, esféricas, são como se pode observar na figura 4.22, de reduzida dimensão, tendo na maioria dos casos diâmetro inferior a 600 nm.

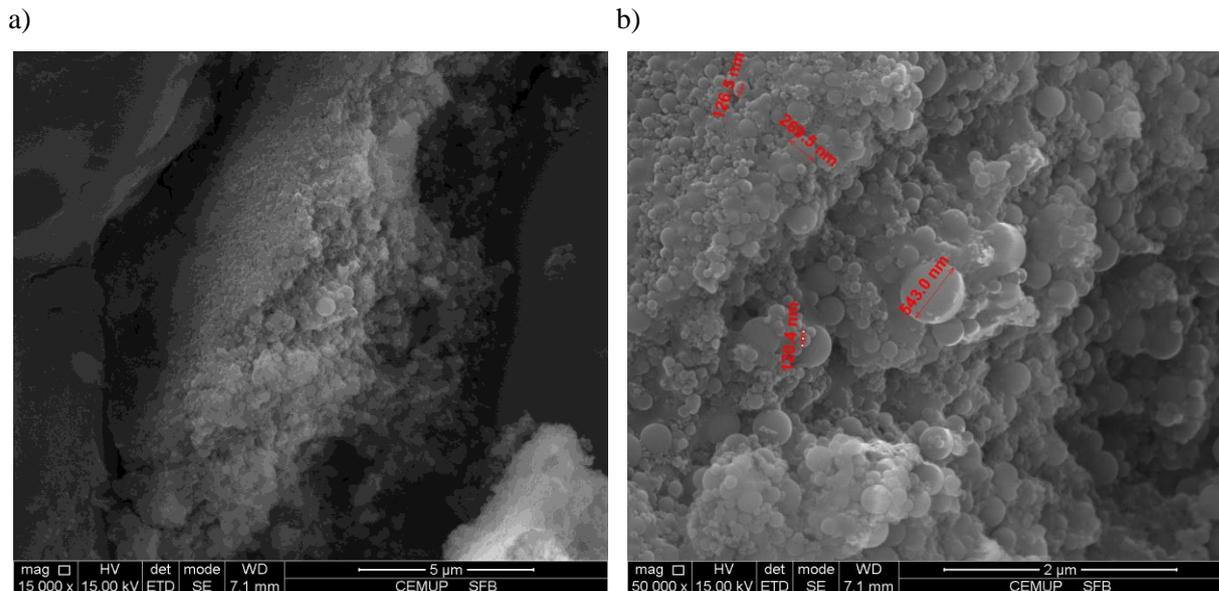


Fig.4.22 – Imagens em SEM, no modo de electrões secundários, de sílica de fumo em suspensão com ampliações de X 15000 a) e X 50000 b)

#### 4.6.2. OBSERVAÇÃO DE PASTAS DE CIMENTO PORTLAND EM MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO

Após uma fase inicial de observação de alguns dos materiais que podem ser usados como adições em pastas de cimento Portland, procurou-se realizar um estudo comparativo entre as técnicas de ESEM e Cryo-SEM de modo a ir afinando o processo de avaliação de pastas de cimento Portland durante a hidratação.

O trabalho de comparação foi desenvolvido em paralelo, fazendo observações ora em Cryo-SEM ora em ESEM. Durante este processo foram também aperfeiçoados pormenores relativos à preparação das amostras desde o momento da mistura até ao momento da observação.

##### 4.6.2.1. Observação em Cryo-SEM

Foram realizadas observações em Cryo-SEM, envolvendo sempre as primeiras 24 horas de hidratação.

Observaram-se 10 pastas obtidas com cimento Portland e água e 4 com cimento Portland, água e super-plastificante.

Para as pastas de cimento Portland e água, chamadas de controlo, foram feitas algumas alterações a nível de colocação da pasta após mistura e também de transporte. Um dos factores que se afinou foi o transporte da amostra, desde o Laboratório de Estruturas da FEUP, onde as pastas eram produzidas e sofriam o processo de cura, para o CEMUP, onde existem os instrumentos de observação.

Passou-se a utilizar o recipiente térmico, descrito anteriormente, onde as amostras eram mantidas no trajecto da FEUP para o CEMUP e até à preparação da amostra para congelamento, passando a ser possível impedir grandes variações de temperatura das amostras.

Outra das afinações efectuadas ao longo das observações foi onde depositar uma amostra das pastas de modo a facilitar o modo de preparação do espécime. No início, depois do fabrico da amostra na FEUP, colocava-se uma dada quantidade numa caixa de plástico de pequena espessura, aproximadamente

3 mm, de modo a obter uma lamela. Estas caixas, com as pastas, eram então transportadas para o CEMUP e na altura da preparação retirava-se da lamela um pequeno espécime que se colocava sobre o porta-amostras para observação. Devido à consistência de algumas pastas, na maioria dos casos devido à sua dureza, a preparação do espécime para colocação no porta-amostras exigia alguns cuidados, figura 4.8 b) De modo a superar este problema, optou-se por uma outra solução que consistiu em colocar directamente no porta-amostras uma porção da pasta previamente produzida na FEUP e transporta-la num recipiente térmico fechado de cerca de 500 cm<sup>3</sup> de volume.

Relativamente às condições de sublimação, revestimento e observação, foram realizados ligeiros ajustes ao longo de observações anteriores. As condições de observação das amostras em Cryo-SEM, foram as seguintes: Sublimação durante 2 minutos a -90°C; revestimento de ouro/paládio durante 45 segundos e fase de observação a uma temperatura de -140°C – nesta fase de observação, a baixa temperatura é assegurada pela entrada de azoto na câmara.

Em seguida são apresentados os resultados das observações realizadas envolvendo os diferentes processos de acondicionamento da amostra e preparação dos espécimes pela seguinte ordem:

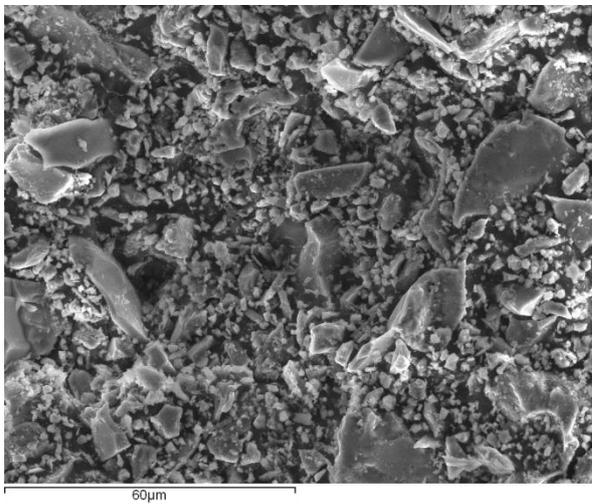
- Pasta de controlo
  - Amostra com 15 e 90 minutos – Pasta executada no local de observação, por agitação de recipiente fechado,
  - Amostra com duas horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),
  - Amostra com 4 horas – Transporte na lamela e dentro do recipiente isotérmico,
  - Amostra com 4h, 7h, 12h e 16h – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,
  - Amostra com 20 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),
  - Amostra com 24 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,
- Pasta com superplastificante
  - Amostra com 12 e 90 minutos – Pasta executada no próprio local por agitação de recipiente fechado
  - Amostra com duas horas e 20 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico)

- 15 minutos – Pasta executada no local de observação, por agitação de recipiente fechado:

Para as imagens de menor ampliação observa-se uma vasta granulometria, com partículas desde algumas unidades de nanómetros até outras com cerca de 50 nanómetros – figura 4.23 a). Ao aumentar a ampliação é visível uma ligeira rugosidade, muito subtil, que estará relacionada com a formação de etringite sob a forma de pequenos cristais achatados. Estes pequenos cristais pela fase precoce em que o processo de hidratação se encontra não envolvem o total dos grãos de cimento, resultando da afinidade das zonas contendo aluminatos ( $C_3A$ ) com os sulfatos – gesso – que existe sempre no cimento Portland para evitar a presa instantânea.

Para ampliações na ordem das 40000 vezes é visível, figura 4.24 b), ainda que, em quantidades extremamente reduzidas um fino gel, com aparência de tentáculos de uma anémone por exemplo.

a)



b)

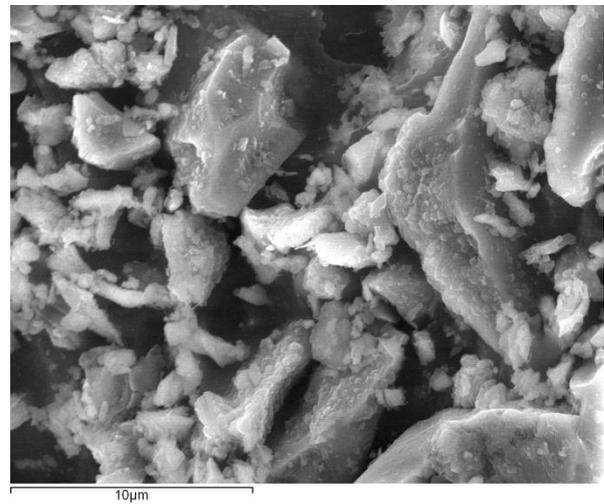
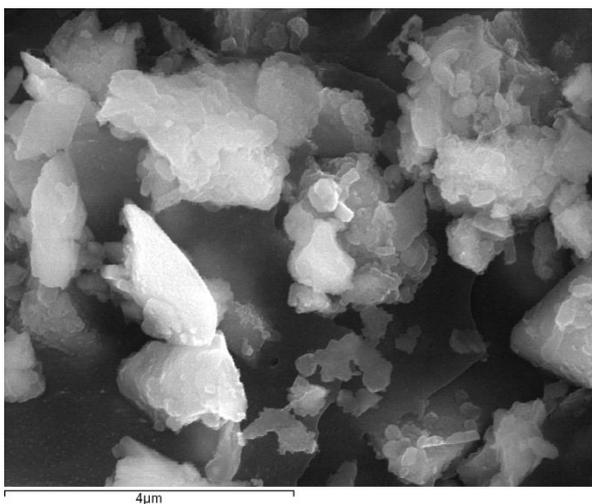


Fig.4.23 – Imagens em Cryo-SEM, no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com 15 minutos de hidratação, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

a)



b)

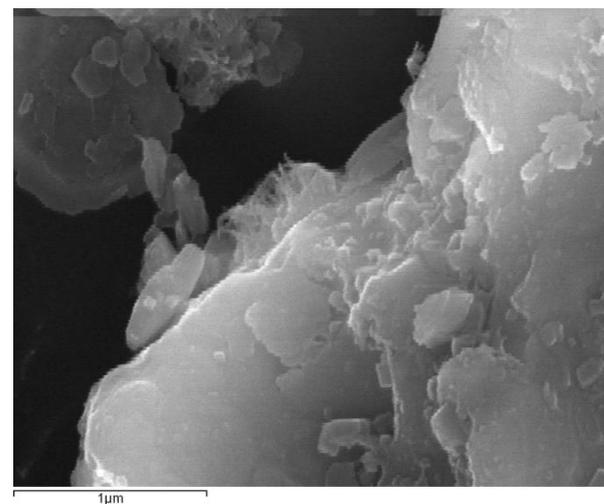


Fig.4.24 – Imagens em Cryo-SEM, no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com 15 minutos de hidratação, com ampliações de X 15000 a) e X 40000 b)

- 90 minutos – Pasta executada no próprio local por agitação de recipiente fechado,

A pasta usada para a observação aos 15 minutos foi também utilizada aos 90 minutos. Não são visíveis modificações significativas na estrutura microscópica, como era de esperar, devido a nesta idade se verificar o “período de dormência”.

Uma análise EDS na envolvente das partículas de cimento, figura 4.26, num certo volume, demonstra existirem percentagens elevadas de enxofre, cálcio e oxigénio e quantidades mais reduzidas alumínio e silício. Perante estes dados podemos supor estar na presença de uma partícula de gesso,  $\text{CaSO}_4$ , em maioria, mas também alguma etringite.

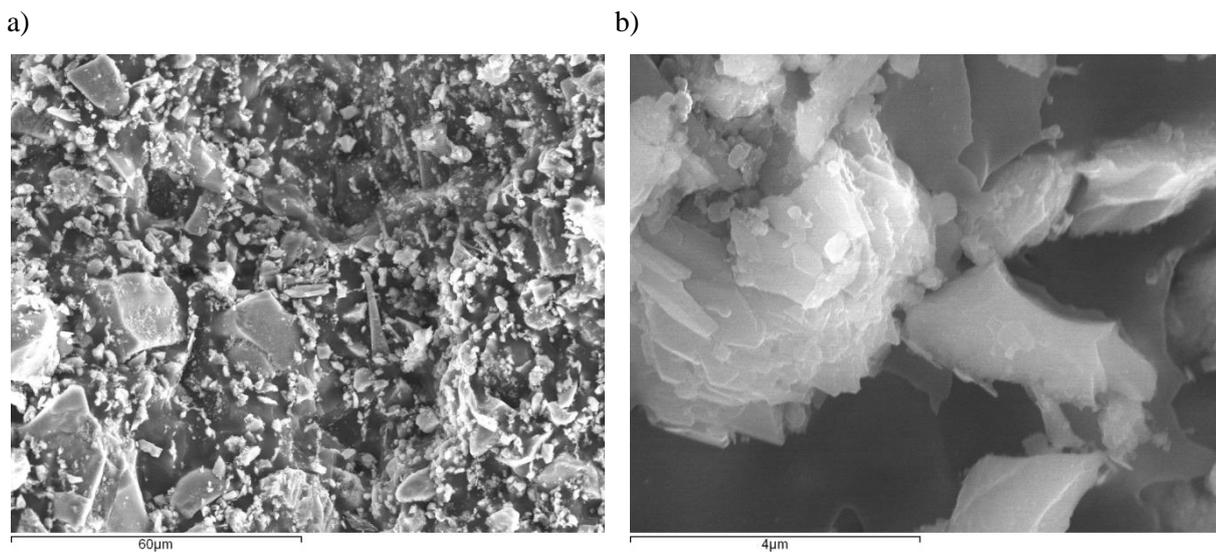


Fig.4.25 – Imagens em Cryo-SEM, no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com 90 minutos de hidratação, com ampliações de X 1000 a) e X 15000 b)

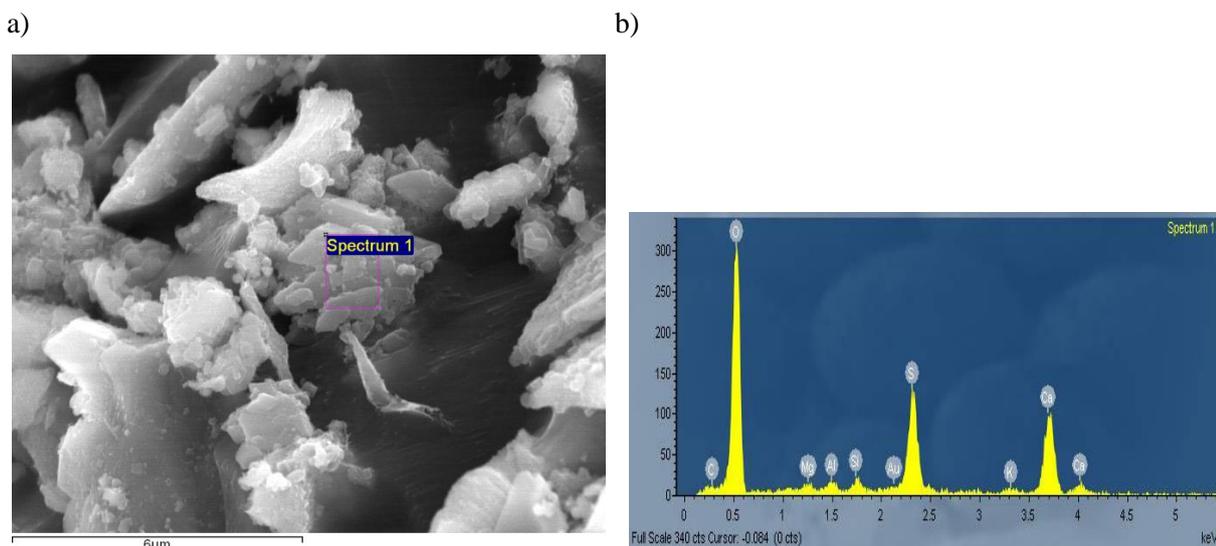


Fig.4.26 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 90 minutos de hidratação, com ampliação de X 10000 a) e respectiva análise elementar, EDS b)

- 2 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),

Com duas horas de hidratação, as partículas de cimento apresentam-se com poucos produtos de hidratação na sua superfície. Identifica-se por exemplo na figura 4.27 b) uma ligeira estrutura lamelar que cobre o gesso e também um fino gel, com aparência de tentáculos de uma anémone idêntico ao já identificado, aos 15 minutos, na figura 4.24 b), mas em quantidade e tamanho superior.

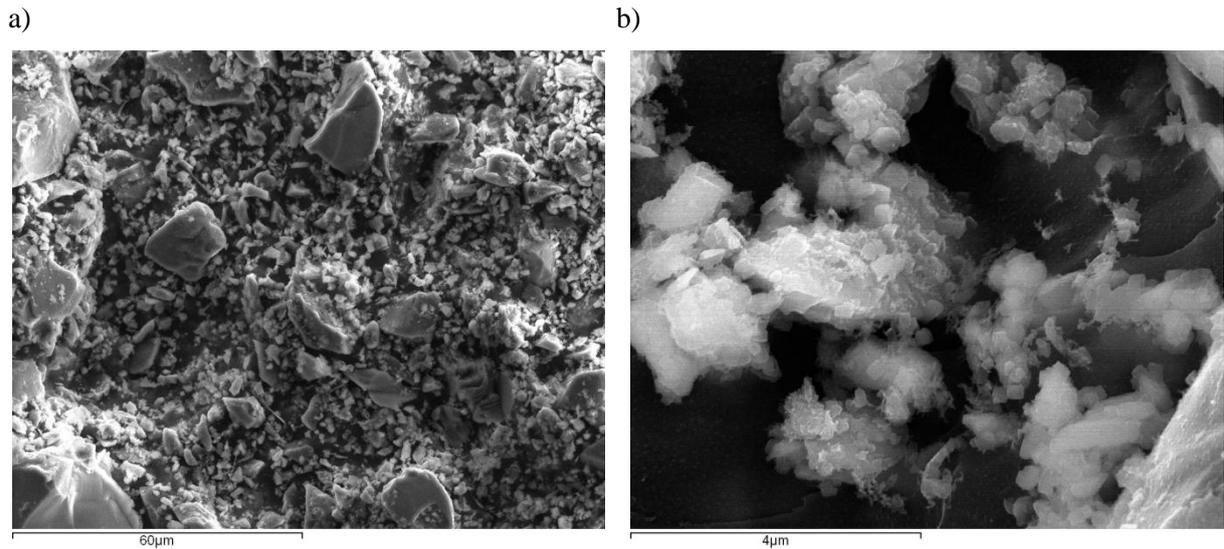


Fig.4.27 – Imagens em Cryo-SEM, no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 a) e X 15000 b)

Pela análise elementar EDS realizada, figuras 4.28 e 4.29, pode-se concluir que na sua maioria a superfície hidratada dos grãos com duas horas, para a pasta de controlo, é formada por silício, cálcio, oxigénio, os principais elementos do cimento Portland (clínquer) e água, como seria de esperar.

É visível uma zona com elevadas quantidades de silício e oxigénio, podendo ser sílica, figura 4.29 a) A sílica é um dos principais constituintes da matéria-prima do cimento e por isso não é de admirar a sua identificação na análise.

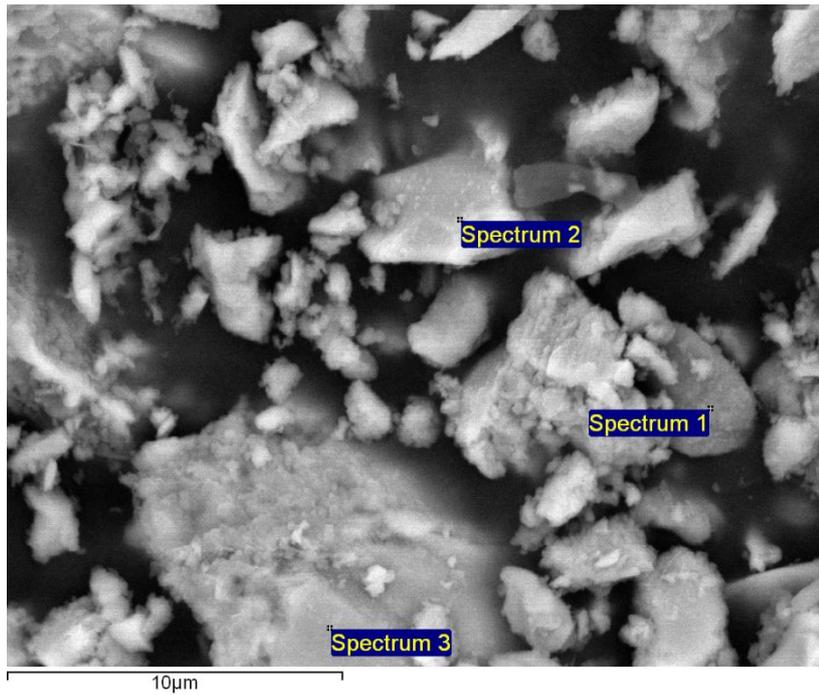


Fig.4.28 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, com ampliação de X 5000 e respectivas zonas de análise elemental, EDS, apresentadas na figura 4.29.

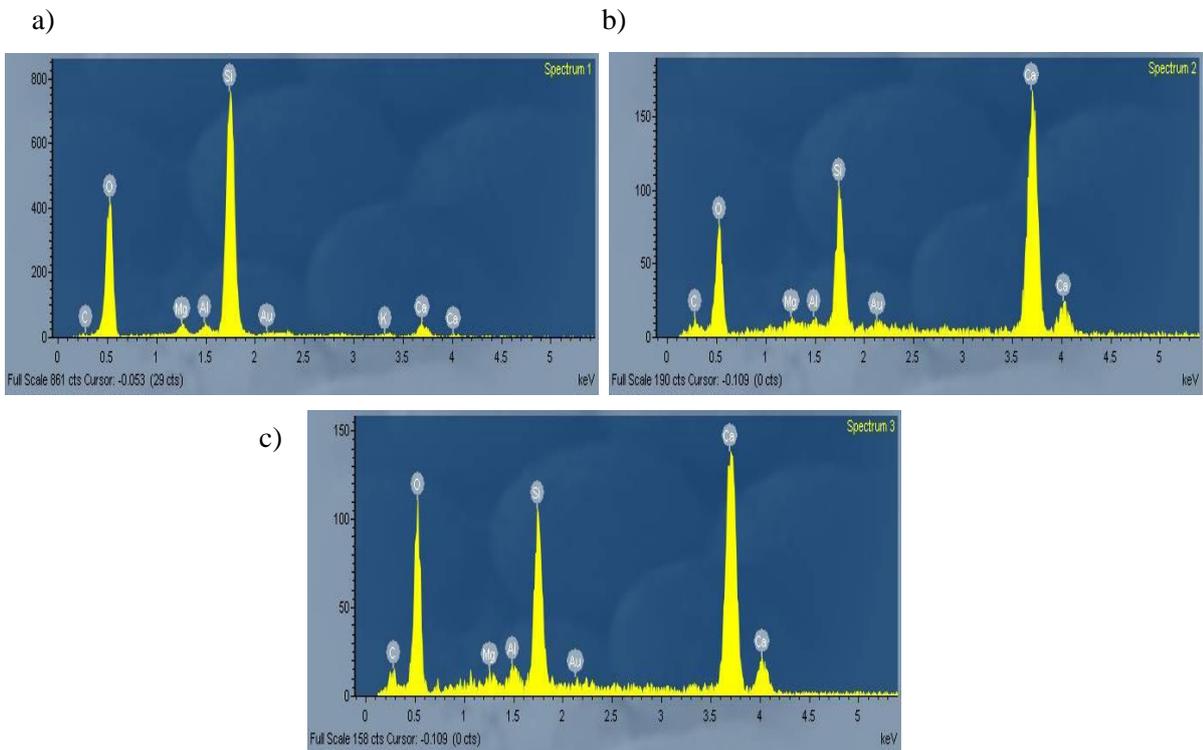


Fig.4.29 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.28:

a) espectro 1,      b) espectro 2,      c) espectro 3.

- 4 horas – Transporte na lamela e dentro do recipiente isotérmico,

Em relação à observação da microscopia do espécime para ampliações reduzidas, dois factores de relevo podem ser identificados: um primeiro relacionado com a presença de estruturas finas na ordem de algumas dezenas de micrómetros, figuras 4.30 e 4.31 a) Essas estruturas finas, são muito longas, parecendo exceder por vezes os 600 nm e têm aparência de barreira ou parede.

O outro factor de relevo deve-se à manutenção da estrutura em termos grosseiros. Continuam visíveis os grãos do cimento, sem produtos da hidratação no seu contorno para as menores ampliações, quando é analisada a amostra no seu geral. Este facto é desmentido ao aumentar a ampliação. Os pequenos cristais lamelares continuam visíveis e os “tentáculos de anémona”, como anteriormente denominados, são observáveis em maior quantidade – Figura 4.31.

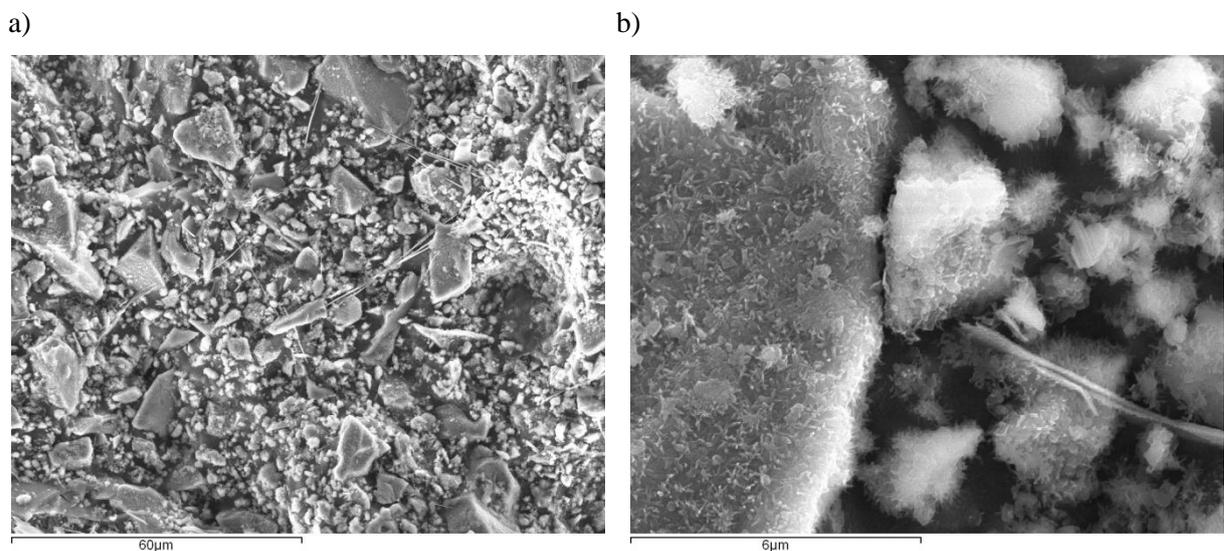


Fig.4.30 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

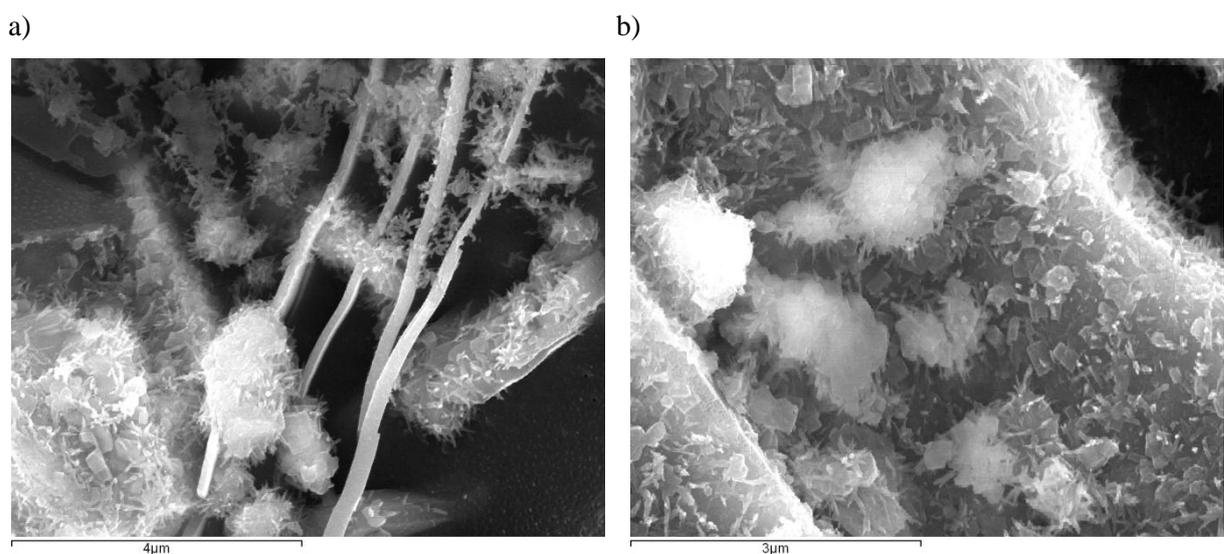


Fig.4.31 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 15000 a) e X 20000 b)

- 4 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,

Verificou-se com esta idade que existe uma diferença substancial relativa ao evoluir da hidratação entre os modos de acondicionamento da amostra, revelando-se este método – de transporte no porta-amostras – fortemente acelerador da reacção. O espaço ocupado por água, entre partículas de cimento, encontra-se preenchido por inúmeras “pontes”. Essas “pontes” são a etringite, numa fase adiantada da sua formação como se vê nas figuras precedentes 4.32 b) e 4.33.

Devido à aceleração da hidratação, são visíveis, embora em quantidades reduzidas, silicatos de cálcio hidratados. O CSH não é rectilíneo e prismático apresentando-se similarmente a uma fina teia que entrelaça alguns prismas de etringite. Distinguem-se essencialmente, na microestrutura, as agulhas de etringite devido à sua estrutura física.

Algumas placas de gesso são visíveis, agregadas a partículas de cimento – figura 4.33 a).

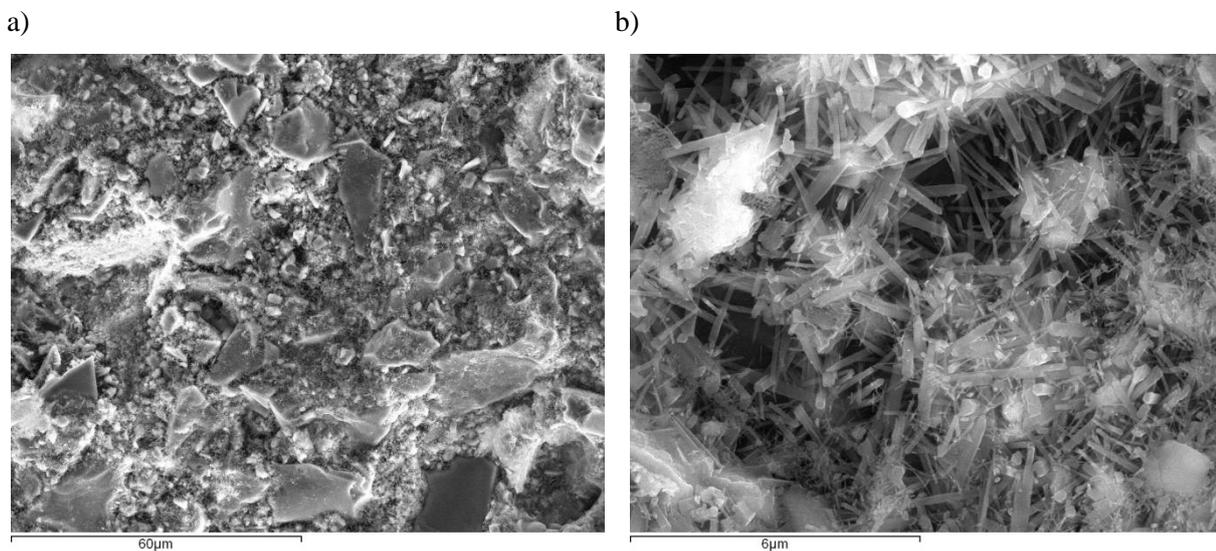


Fig.4.32 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

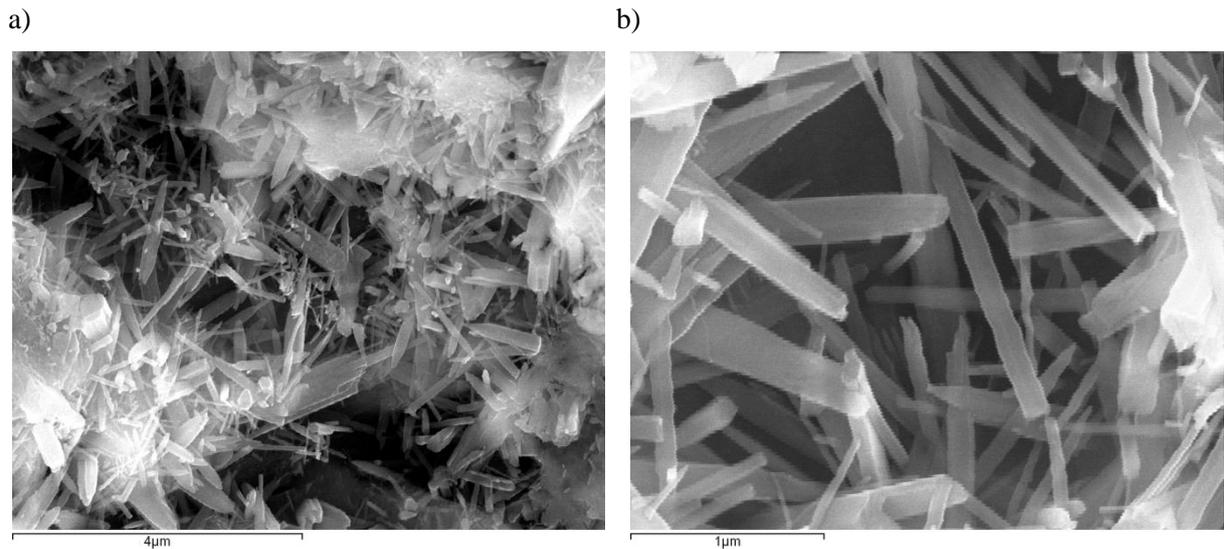


Fig.4.33 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 4 horas de hidratação, com ampliações de X 15000 a) e X 40000 b)

- 7 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,

Em relação à observação anterior, “4 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico”, poucas alterações são visíveis.

São visíveis alguns cristais de etringite, longos e com arestas aproximadamente rectas que compõem, em algumas zonas, grande parte da microestrutura, como por exemplo na figura 4.35 b).

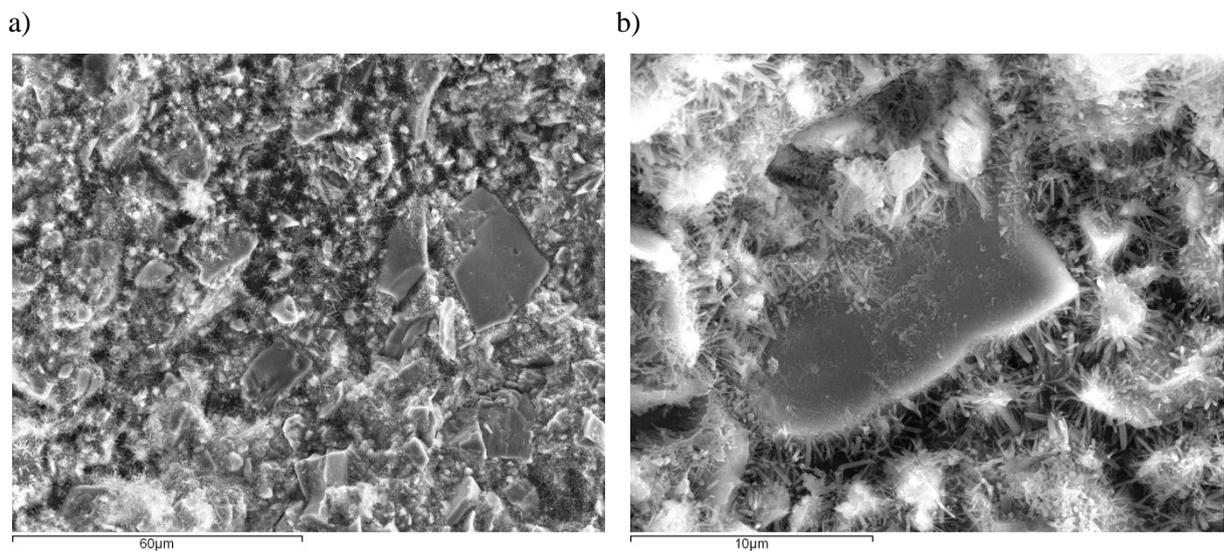


Fig.4.34 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 7 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

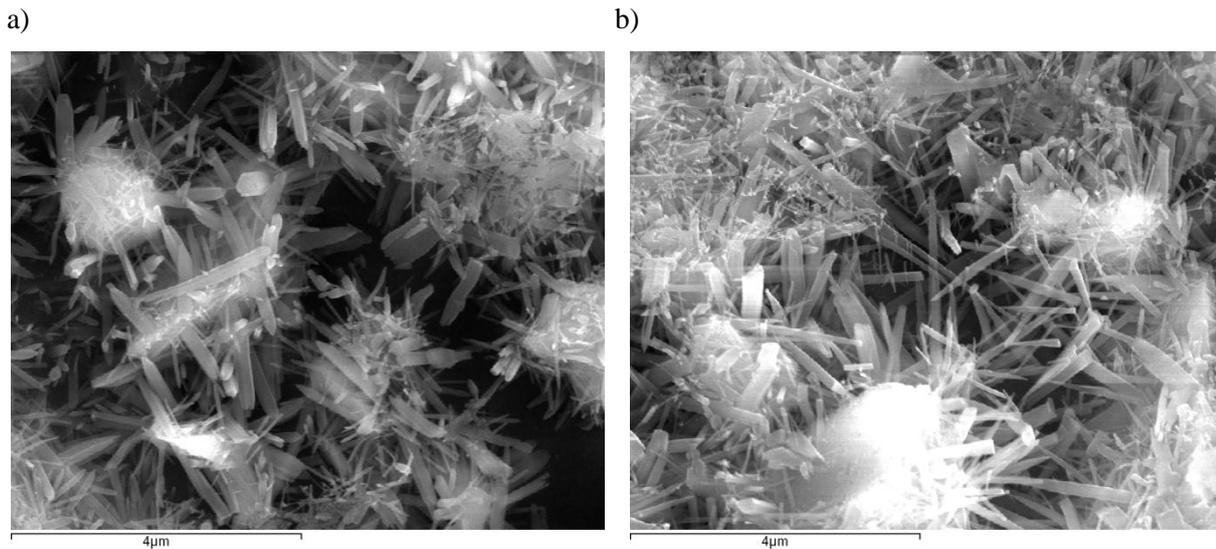


Fig.4.35 – Imagem no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 7 horas de hidratação e transporte no porta-amstras, com ampliações de X 15000 a) e b)

- 12 horas – Transporte no porta-amstras e dentro do recipiente isotérmico,

Às 12 horas e transportando a amostra/espécime no porta-amstras e dentro do recipiente isotérmico verifica-se que a etringite continua a ser o composto com maior saliência na microestrutura da amostra. Tem aparência menos flexível e apresenta contornos mais rectilíneos que o CSH. Esse facto pode ser visto, com maior detalhe na figura 4.37.

A presença de CSH é superior, à observada em fases anteriores, enquanto a etringite não apresenta crescimento/desenvolvimento físico marcante.

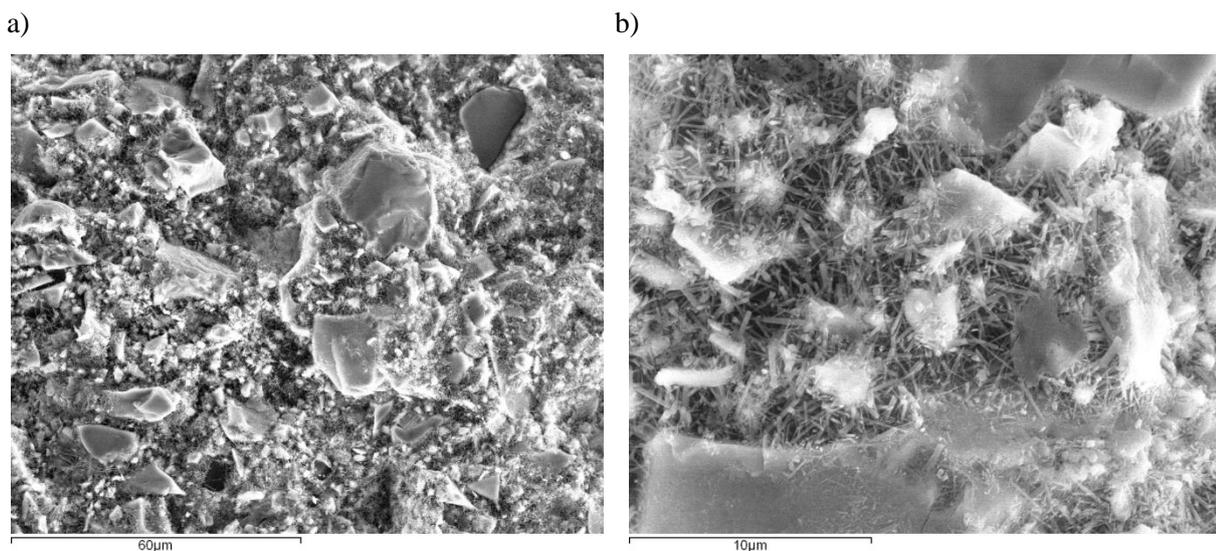


Fig.4.36 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 12 horas de hidratação e transporte no porta-amstras, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

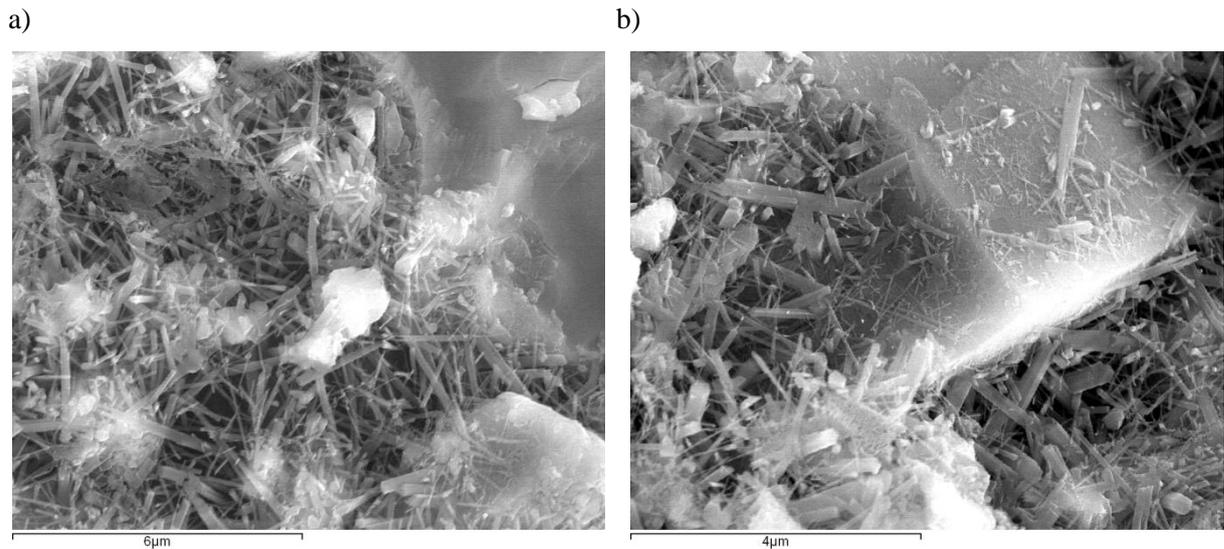


Fig.4.37 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 12 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 10000 a) e X 15000 b)

- 16 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,

Entre as 12 e as 16 horas parece existir um forte crescimento do CSH – embora devido ao método de acondicionamento e transporte da amostra ter sido diferente e não se devam tirar muitas conclusões.

Neste ponto da hidratação, a estrutura praticamente não apresenta vazios quando são aplicadas baixas ampliações, figura 4.38 a)

Ao aumentar a ampliação confirma-se o elevado crescimento que sucedeu em relação ao CSH e também ao hidróxido de cálcio. O CSH praticamente envolve a etringite e os cristais de hidróxido de cálcio. O crescimento dos silicatos de cálcio hidratados dá-se a partir do exterior da partícula de cimento para o espaço livre, entrelaçando os restantes produtos da hidratação, figura 4.39.

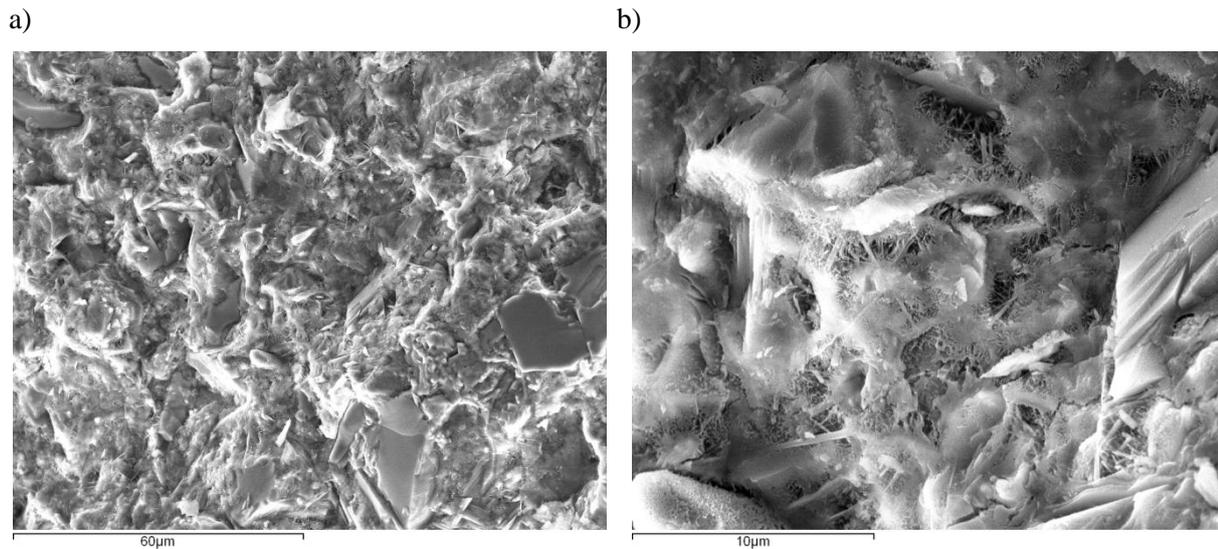


Fig.4.38 – Imagem no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

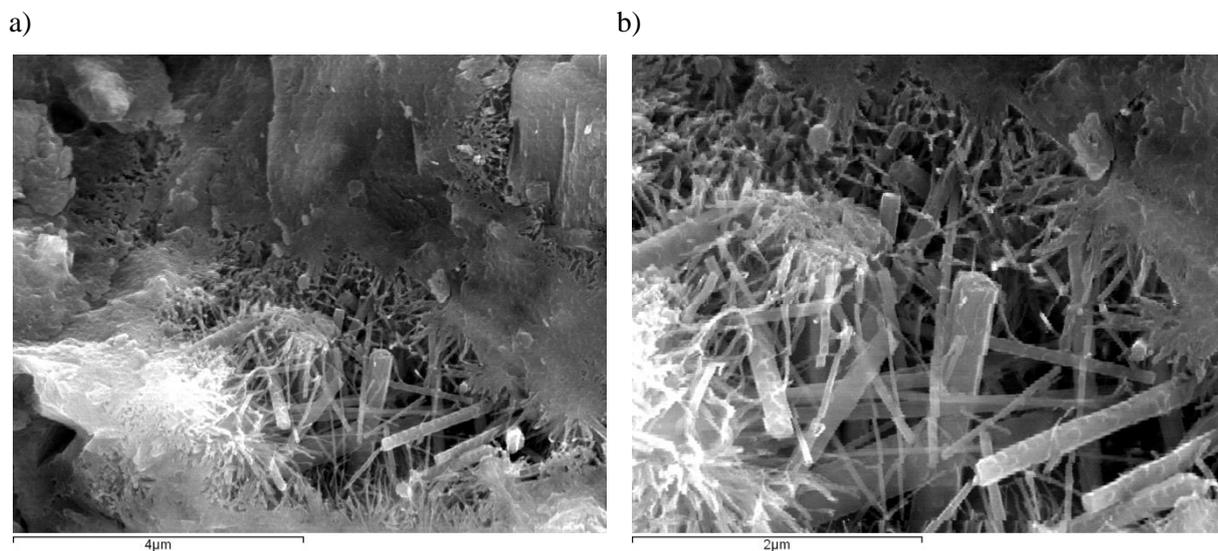


Fig.4.39 – Imagem no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 15000 a) e X 30000 b)

Nas 4 zonas identificadas na figura 4.40 foi executada uma análise elemental. Na figura 4.41 apresentam-se os espectros relativos a essa análise, onde têm maior relevo os elementos cálcio, silício, oxigénio, enxofre e alumínio. Os 3 primeiros (juntamente com o hidrogénio), são os elementos maioritários do CSH. Em relação ao hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), grandes quantidades de oxigénio e cálcio identificam a sua presença; enquanto que a etringite é identificável quando o enxofre, alumínio, cálcio e oxigénio apresentam relevância no espectro.

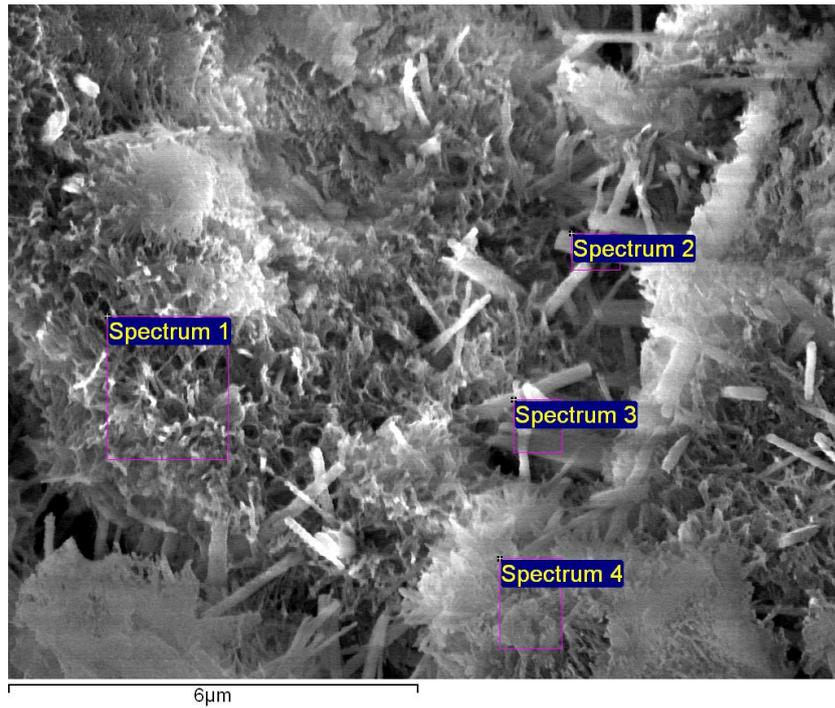


Fig.4.36 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 16 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliação de X 10000 e respectivas zonas de análise elemental, EDS, apresentadas na figura 4.41.

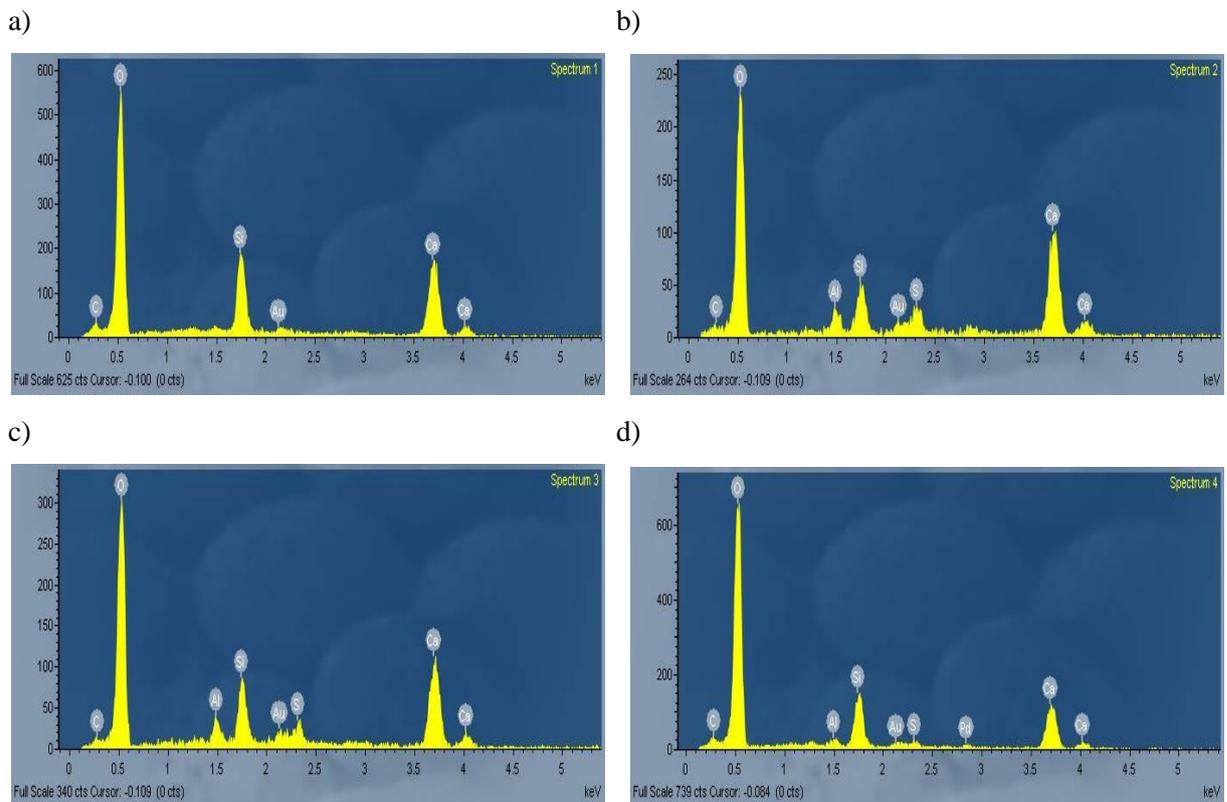


Fig.4.41 – Espectros EDS relativos a 4 zonas distintas da figura 4.40:

a) espectro 1,      b) espectro 2,      c) espectro 3 e      d) espectro 4.

- 20 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),

As diferenças entre as 16 e as 20 horas são praticamente imperceptíveis.

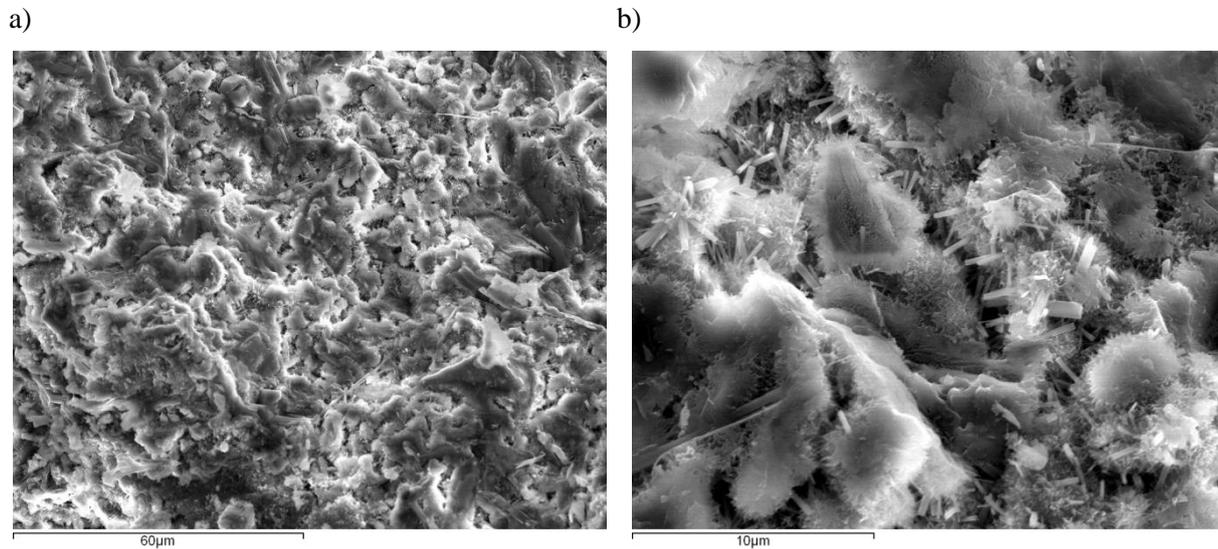


Fig.4.42 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação e transporte na lamela à temperatura ambiente, com ampliação de X 1000 a) e X 10000 b)

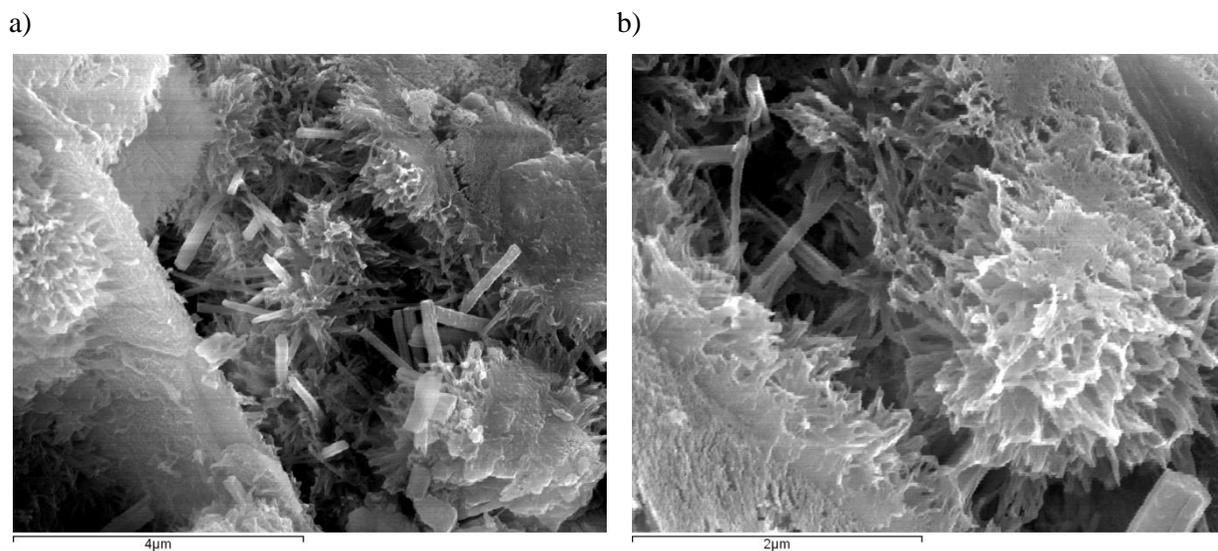


Fig.4.43 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação e transporte na lamela à temperatura ambiente, com ampliação de X 15000 a) e X 25000 b)

Os 3 espectros apresentados na figura 4.45, relativos a 3 zonas identificadas na figura 4.44, referem-se a microvolumes onde os compostos estão bem definidos e são facilmente identificados tanto pela sua aparência física, como pela análise EDS que fornece os elementos químicos. Analisando a figura 4.44 e os respectivos espectros de EDS relativos a cada zona, verifica-se para todos a correspondência entre elementos químicos e elementos físicos. Na figura 4.45 a), correspondente a uma zona densa em CSH,

os elementos cálcio, silício e oxigénio, são perfeitamente identificáveis. Em relação à 2ª zona – figura 4.45 b) – são identificáveis no espectro, além dos elementos cálcio, silício e oxigénio quantidades relevantes de enxofre e alumínio que remetem para uma zona densa em etringite. O último espectro identificado nesta análise, figura 4.45 c), sobre uma placa de hidróxido de cálcio apresenta superioridade de cálcio e oxigénio em relação aos outros elementos.

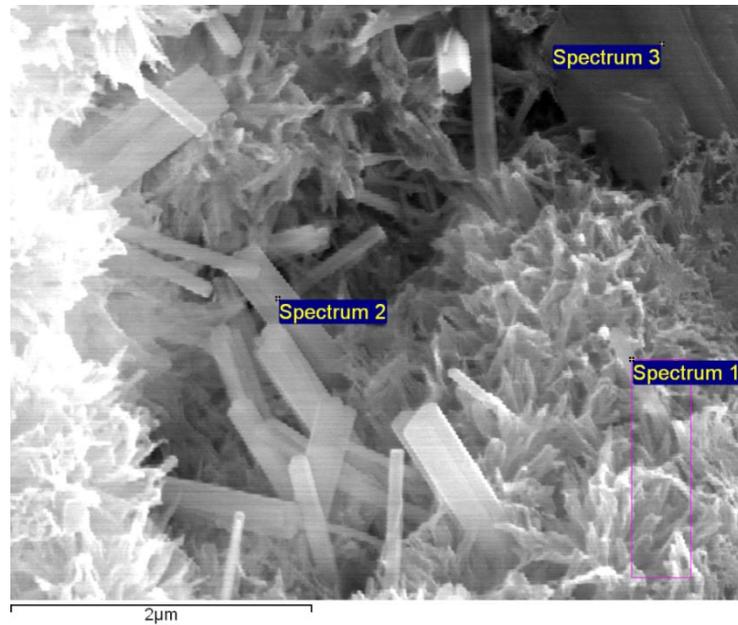


Fig.4.44 – Imagem no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 20 horas de hidratação, com ampliação de X 25000 e respectivas zonas de análise elementar, EDS, apresentadas na figura 4.45.

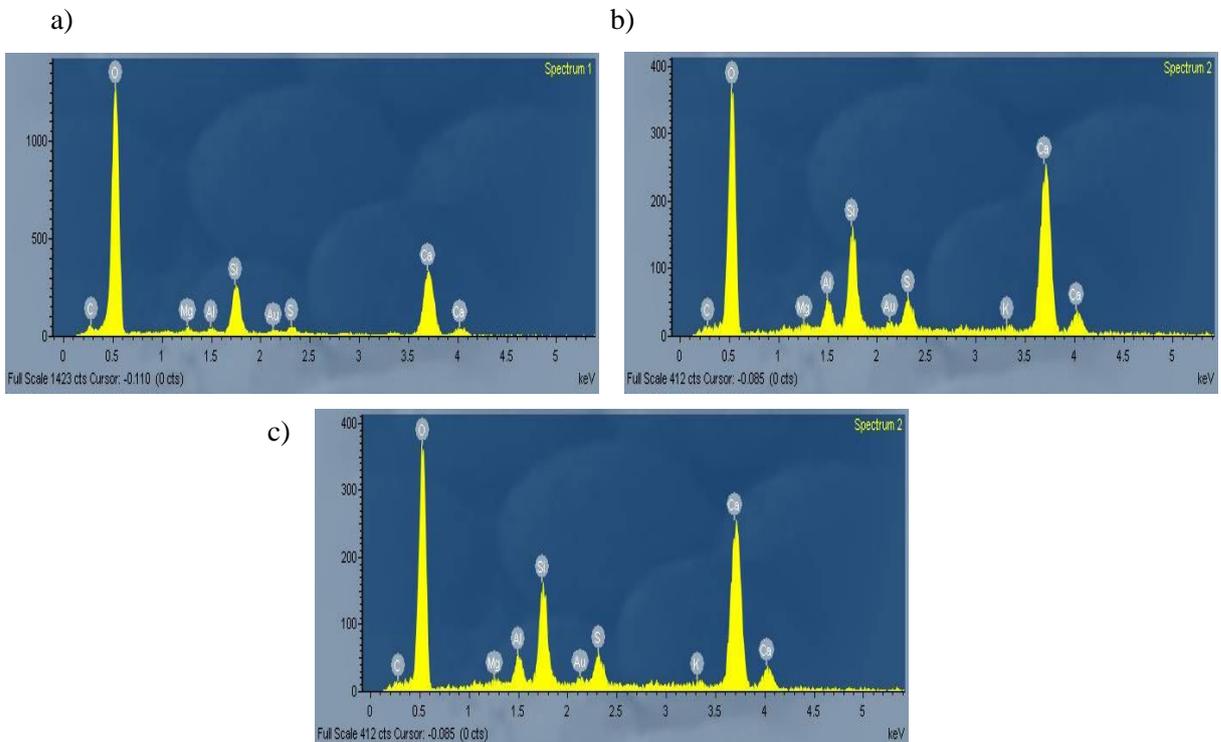


Fig.4.45 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.44:

a) espectro 1,      b) espectro 2,      c) espectro 3.

- 24 horas – Transporte no porta-amostras e dentro do recipiente isotérmico,

A estrutura interna é invisível salvo raras exceções (figura 4.46 b) O CSH é cada vez mais abundante e os espaços vazios ocupados pela água deixam de se conseguir distinguir. Relacionado com este facto, estará certamente um incremento da resistência da pasta. A fractura efectuada antes da visualização no espécime, já na câmara do Cryo-SEM, não foi suficiente para desagregar os produtos da hidratação.

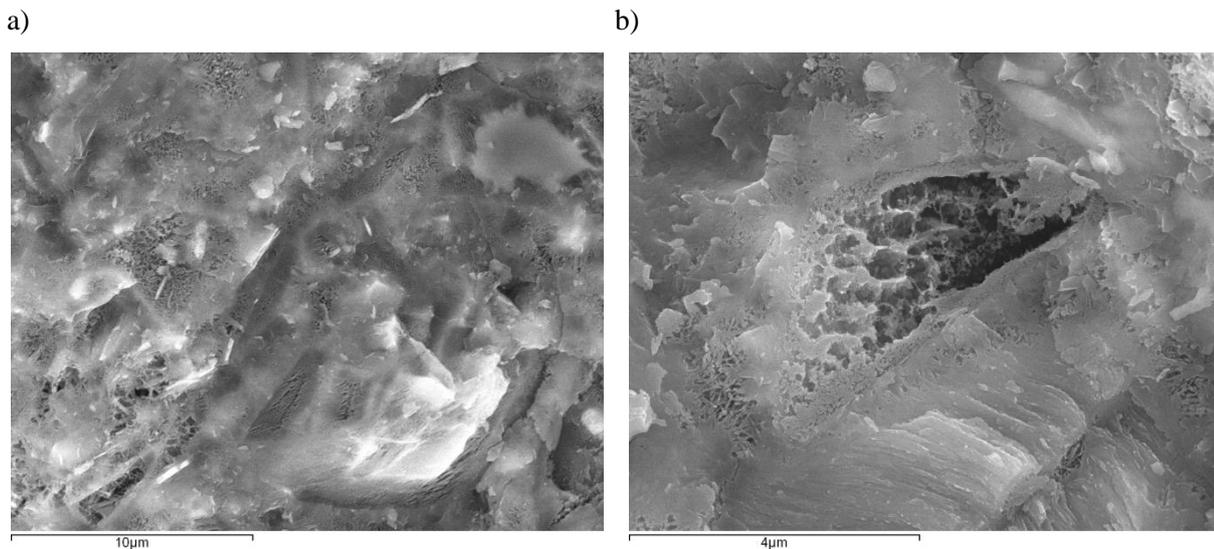


Fig.4.46 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta de CTL, com 24 horas de hidratação e transporte no porta-amostras, com ampliações de X 5000 a) e X 15000 b)

Em relação às pastas com cimento Portland, água e super-plastificante apenas foram feitas observações para 4 idades diferentes, 12 e 90 minutos, 2 e 20 horas. Estas pastas podem ser comparadas com as de controlo (cimento e água) sempre que haja semelhança no método de acondicionamento.

- 12 minutos – Pasta executada no local de observação, por agitação de recipiente fechado,

Devido ao efeito dispersante do superplastificante, as partículas de cimento, em geral, encontram-se mais dispersas, pelo que comparando com a pasta de 15 minutos sem superplastificante (pode-se considerar que a idade de hidratação é semelhante), a com superplastificante apresenta-se mais homogénea, figuras 4.23 a) e 4.47 a).

Em relação ao estado de hidratação de uma pasta nesta idade, com superplastificante, ela apresenta pequenos depósitos na superfície das partículas de cimento, figura 4.47 b), possivelmente pequenas placas de etringite acopladas a placas de gesso, como anteriormente observado aos 15 minutos de hidratação para a pasta de controlo.

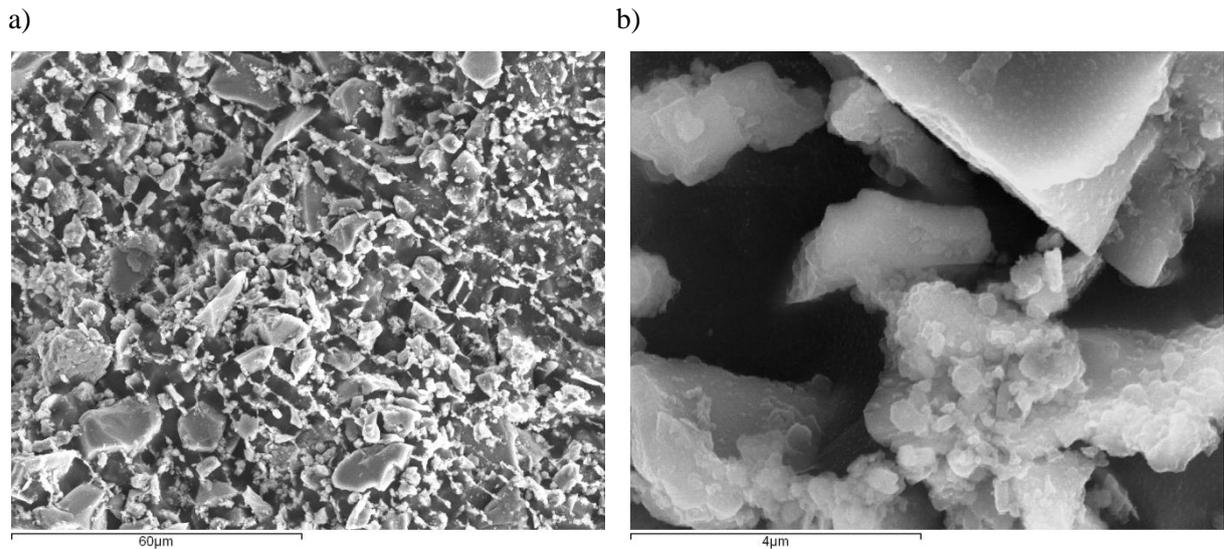


Fig.4.47 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 12 minutos de hidratação, executada no local, por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 a) e X 15000 b)

- 90 minutos – Pasta executada no local de observação, por agitação de recipiente fechado,

As conclusões retiradas da análise para misturas com 12 minutos, podem-se aplicar integralmente nesta avaliação

As diferenças entre o estado de hidratação de uma pasta com e sem superplastificante são praticamente imperceptíveis, aos 90 minutos de hidratação. Sendo a principal diferença referente à maior dispersão das partículas quando superplastificante é adicionado à mistura, figura 4.48 b).

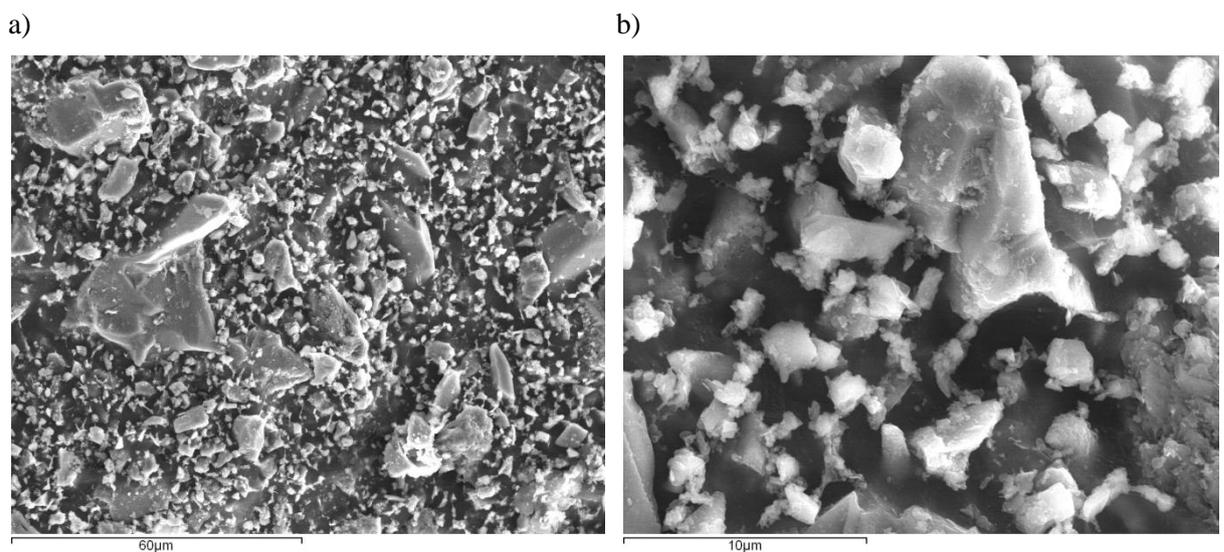


Fig.4.48 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 90 minutos de hidratação, executada no local, por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

- 2 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),

Com duas horas de hidratação, as diferenças entre a pasta com e sem superplastificante continuam inexistentes, figuras 4.27 b) e 4.50.

Em termos de caracterização física, a pasta com superplastificante apresenta maior fluidez que a pasta sem superplastificante, mas para duas horas de hidratação apresenta-se mais consistente que para 12 ou 90 minutos.

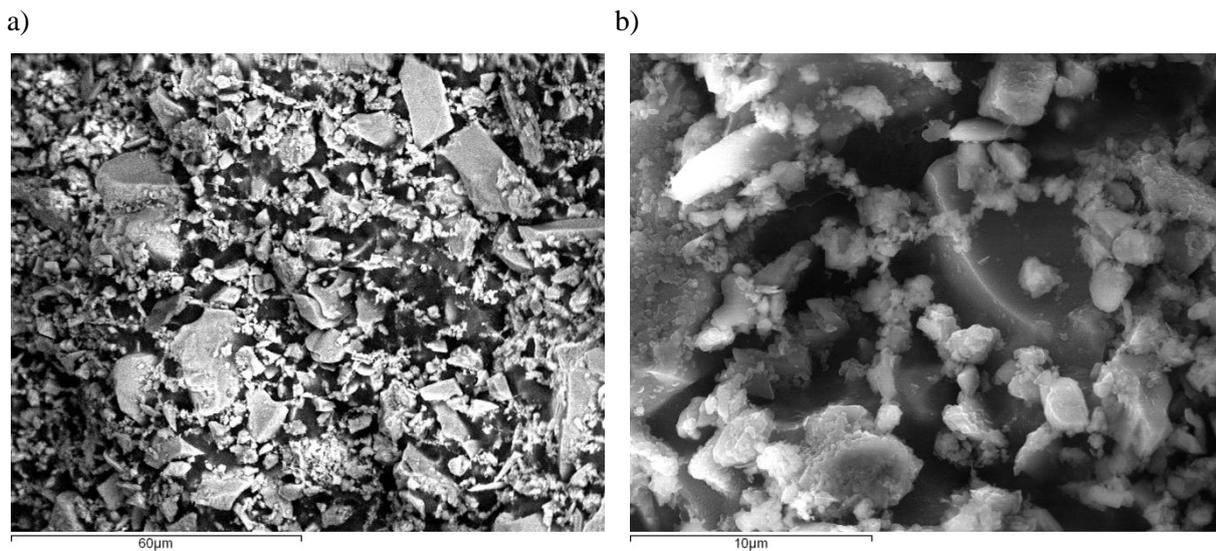


Fig.4.49 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

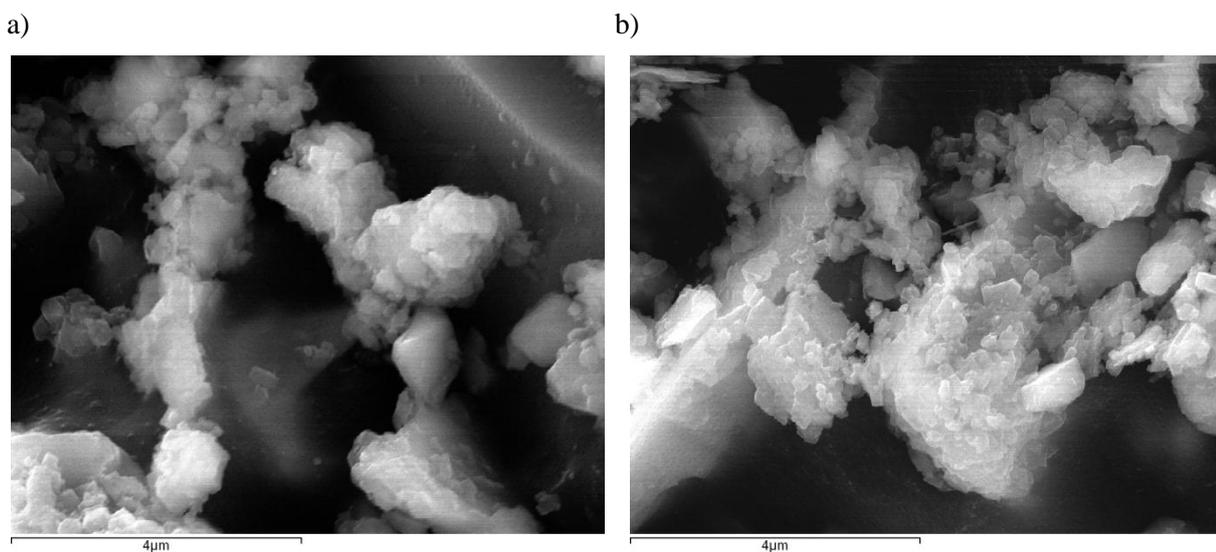


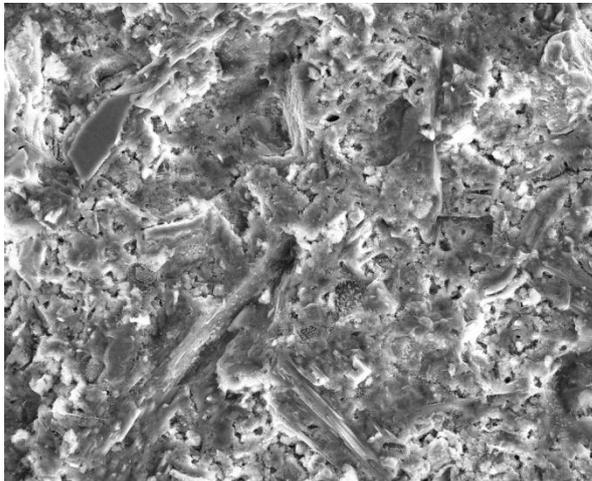
Fig.4.50 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 15000 a) e b)

- 20 horas – Transporte na lamela à temperatura ambiente (sem recipiente isotérmico),

Comparando a pasta de controlo com a que contém superplastificante, para as 20 horas de hidratação, por análise das várias figuras referentes a cada uma das pastas, verifica-se que, no geral, as microestruturas de ambas são idênticas, sendo a variação mais flagrante relativa às figuras 4.46 a) e 4.51 b), ambas com 5000 vezes de ampliação. A estrutura apresenta – aparentemente, visto estarmos apenas a comparar duas imagens – uma estrutura com maior quantidade de vazios e menor desenvolvimento do gel CSH no caso da pasta com superplastificante (figura 4.51 b) em relação à pasta de controlo, sem superplastificante (figura 4.46 a)

Existem zonas mais densas onde praticamente só se observa uma camada de CSH (figura 4.51 a) e outras onde surge uma elevada quantidade visível de etringite, e algum CSH que a entrelaça (figura 4.52 a) Estes constituintes, juntamente com as placas tabulares de hidróxido de cálcio, fruto da hidratação dos silicatos de cálcio, envolvem os grãos de cimento que são praticamente imperceptíveis.

a)



b)

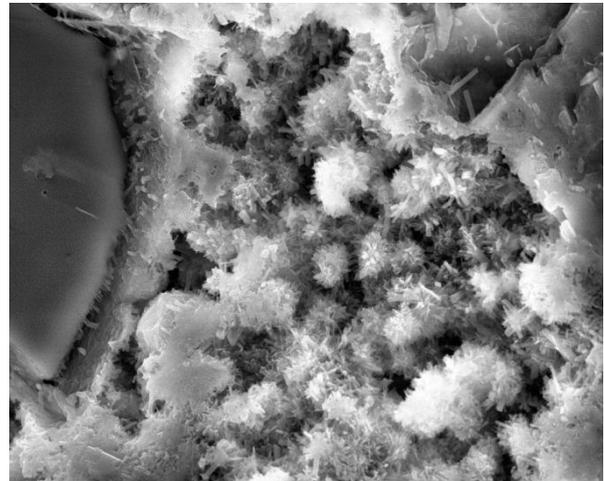


Fig.4.51 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

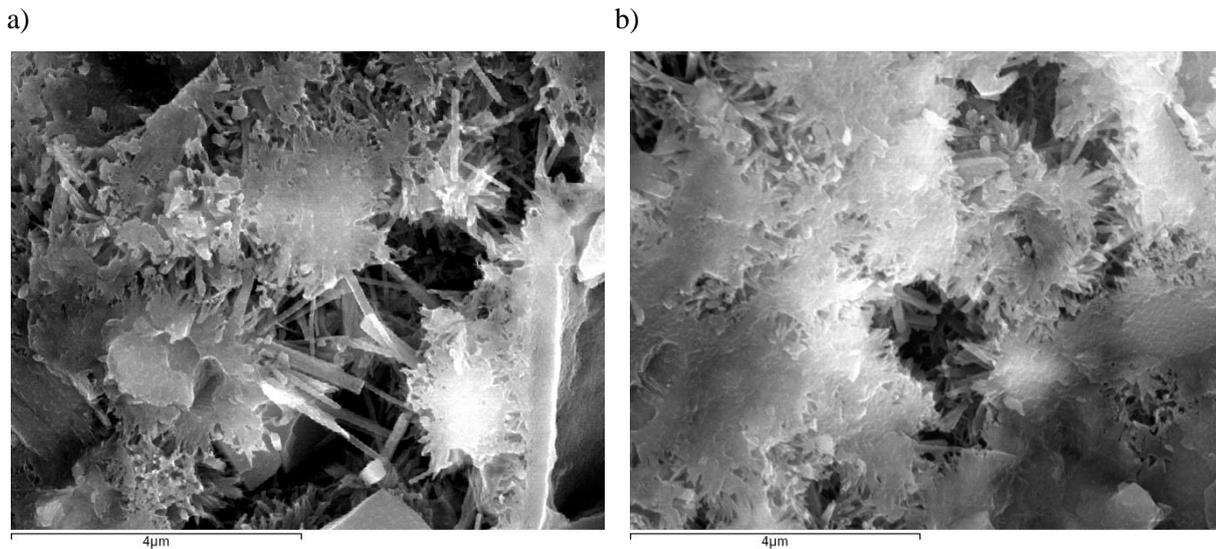


Fig.4.52 – Imagens em Cryo-SEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas na lamela à temperatura ambiente, com ampliações de X 15000 a) e b)

Na figura 4.53, onde foram feitas análises elementares em duas zonas distintas, observa-se uma partícula de cimento que partiu, ficando exposto o seu interior. Nos bordos desta partícula, é visível uma camada inicial formada essencialmente por etringite, fruto da presença dos elementos alumínio, enxofre e cálcio que compõem o sulfoaluminato de cálcio – figura 4.54 a) – e também CSH (identificado pela elevada presença de silício, cálcio e oxigénio) – figura 4.54 b).

Nos últimos 3 espectros apresentados (figura 4.56), relativos a uma zona com elevada densidade de constituintes (figura 4.55), são observáveis placas de hidróxido de cálcio – figura 4.56 a) e b) – e outra, cuja composição é apresentada na figura 4.56 c), possivelmente relativa a uma zona onde a etringite é envolvida pelo gel CSH devido à presença de picos no espectro relativos aos principais constituintes destes compostos.

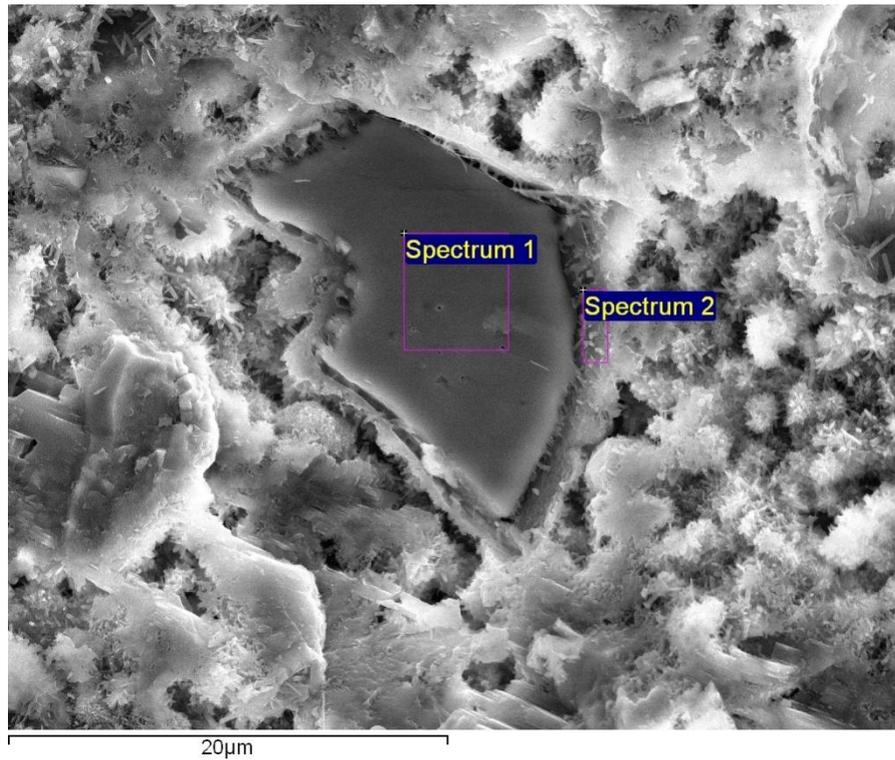


Fig.4.53 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, com ampliação de X 3000 e respectivas zonas de análise elementar, EDS, apresentadas na figura 4.54.

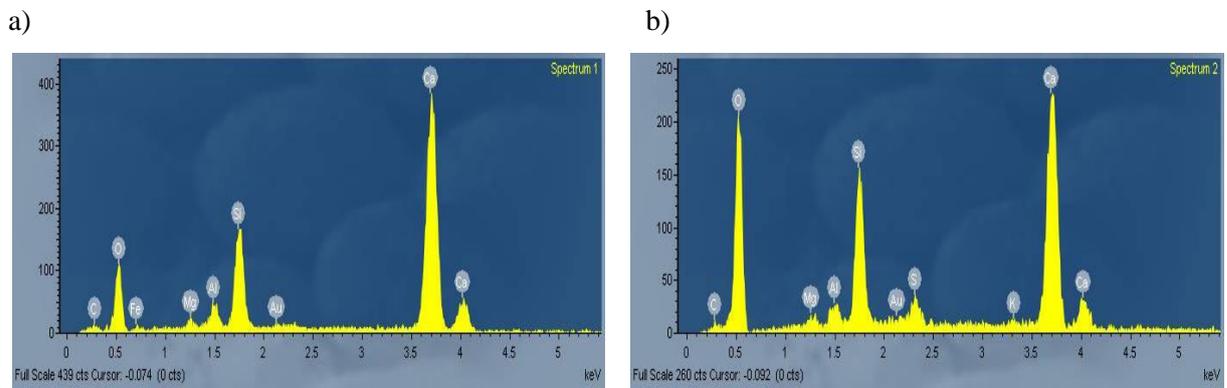


Fig.4.54 – Espectros EDS relativos a duas zonas distintas da figura 4.53:

a) espectro 1,                      b) espectro 2.

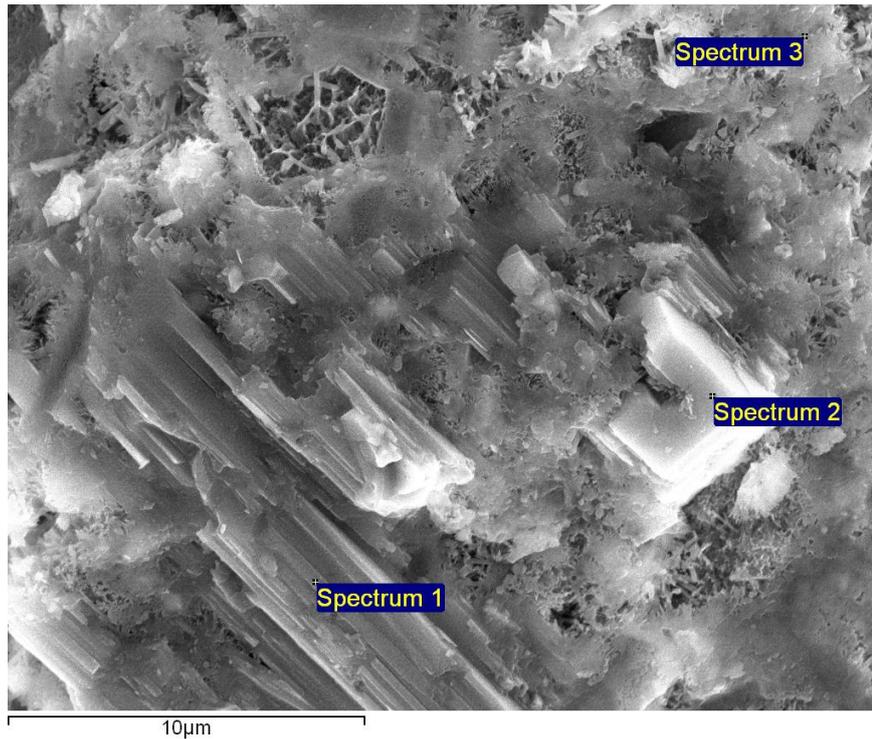


Fig.4.55 – Imagem em Cryo-SEM no modo de electrões secundários para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, com ampliação de X 5000 e respectivas zonas de análise elemental, EDS, apresentadas na figura 4.56.

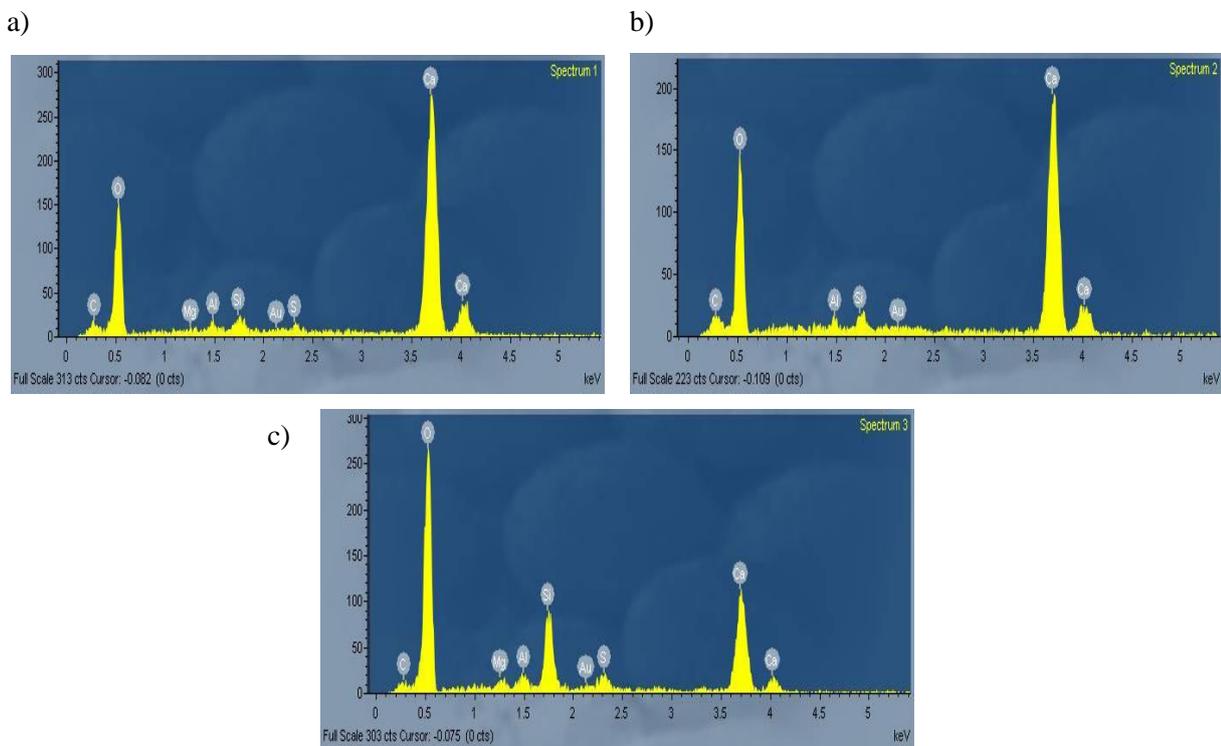


Fig.4.56 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas da figura 4.55:

a) espectro 1,      b) espectro 2,      c) espectro 3.

#### 4.6.2.2. Observação em ESEM

Nos trabalhos desenvolvidos em ESEM, uma das grandes dificuldades com que se deparou, tal como no Cryo-SEM, foi a preparação, acondicionamento, transporte e colocação da amostra no porta-amostras, isto é, os processos até à constituição de um espécime.

Ao longo das sessões procurou-se otimizar o processo da preparação global dos espécimes de forma a este ser eficaz, sistemático, facilmente exequível e que garantisse a menor intervenção possível no desenrolar do processo de hidratação e microestrutura da pasta.

As observações utilizando o microscópio electrónico de varrimento ambiental – ESEM – devido a terem sido iniciadas após algumas análises de Cryo-SEM, envolveram um sentido crítico mais apurado e uma melhor noção dos problemas inerentes à preparação do espécime, condições de temperatura da amostra e condições de transporte nas amostras ao longo das primeiras 24 horas de hidratação. Nestas considerações foi muito útil a mestria, conhecimento e experiência dos técnicos do CEMUP.

Os processos executados utilizando o ESEM foram os seguintes:

1. Numa primeira fase da análise utilizando o ESEM, foi testado um modo de preparação da amostra que consistiu em colocar uma dada quantidade de pasta de base cimentícia numa caixa de plástico de pequena espessura, aproximadamente 3 mm, de modo a obter uma lamela. Estas caixas, com as pastas, eram então transportadas para o CEMUP e na altura da preparação retirava-se da lamela um pequeno espécime que se colocava sobre o porta-amostras para observação. O espécime enquanto a mistura não apresentava consistência era de fácil preparação, no entanto, após essa fase quebrar a amostra para retirar um espécime seria bastante complicado, como foi observado inicialmente em CryoSEM. Foram analisadas duas pastas com este método de preparação, em pastas com duas horas de hidratação, uma de controlo e outra com superplastificante.
2. Outra das opções executadas, que se revelou mais viável, foi o transporte da amostra em tubos vedados nas extremidades. Este método revelou-se uma boa surpresa devido à facilidade de colocação da pasta dentro do tubo após mistura e também pela fácil descofragem e colocação no porta-amostras. Cerca de 30 minutos antes da observação, as amostras foram colocadas numa placa fria, entre os 0° C e os 10° C, de modo a homogeneizar a temperatura da amostra com a de visualização em ESEM, que na zona do suporte era sensivelmente 10° C excepto raras excepções pontuais, figura 5.61.



Fig.4.57 – Porta-amostras para ESEM juntamente com amostra dentro de tubo vedado sobre placa fria envolta em alumínio

3. Num caso pontual a preparação da pasta foi executada no local de observação, por agitação de recipiente fechado, aos 15 minutos de hidratação. Neste caso, sob movimento aleatório, em recipiente fechado foram misturados cimento, água e superplastificante durante 5 minutos. Devido a não ser um modo de mistura que preencha os requisitos de uma boa mistura e dispersão dos constituintes e pelo facto de aos 15 minutos a hidratação ser semelhante ao visualizado às 2 horas, foram dispensadas visualizações para este tempo de hidratação nas pastas controlo e com metacaulinos.

Como anteriormente referido, o objectivo desta fase inicial de estudo foi determinar qual a maneira que mais vantagens e desvantagens apresentava na globalidade do processo.

Após decidido que o ESEM era o método de análise/equipamento que oferecia mais garantias e o método de preparação da amostra preparado em tubos de plástico, vedados nas pontas, com refrigeração da amostra sobre uma placa entre os 0° C e os 10° C e corte do tubo a meio de modo a retirar um espécime da pasta líquida ou da pasta endurecida, por fractura, procedeu-se então a um estudo mais cuidado da hidratação ao longo de várias horas, não só com as pastas de controlo e superplastificante tal como em Cryo-SEM mas também introduzindo o metacaulino como adição.

Observaram-se 8 pastas produzidas com cimento Portland e água, 9 constituídas por cimento Portland, água e super-plastificante e 14 (7+7) de cimento Portland, super-plastificante e metacaulino (nacional ou internacional)

Em seguida são apresentados os resultados das observações realizadas envolvendo os diferentes processos de acondicionamento da amostra e preparação dos espécimes pela seguinte ordem:

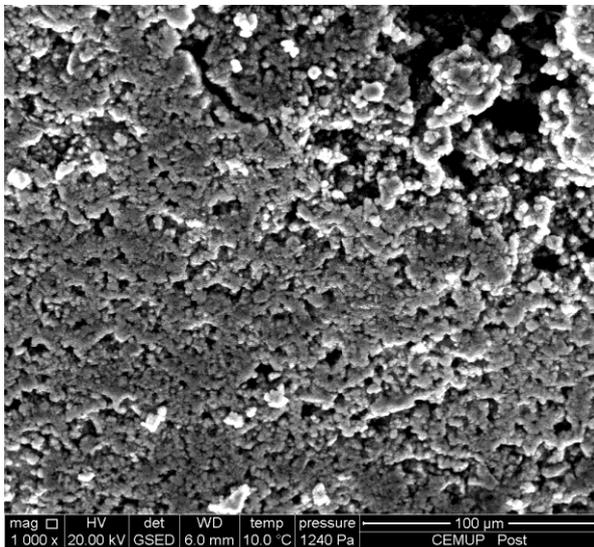
- Pasta de controlo
  - Amostra com duas horas – Transporte na caixa plástica, à temperatura ambiente sem arrefecimento prévio da amostra,
- Pasta com superplastificante
  - Amostra com 15 minutos – Pasta executada no próprio local por agitação de recipiente fechado
  - Amostra com duas horas – Transporte na caixa plástica, à temperatura ambiente sem arrefecimento prévio da amostra,
- Pasta de controlo
  - Amostras com 2h, 5h, 8,5h, 12h, 16h, 20h e 24h – Amostras transportadas em tubo de plástico vedado, com acondicionamento térmico e com arrefecimento prévio da amostra antes da preparação do espécime,
- Pasta com superplastificante
  - Amostras com 2h, 5h, 8,5h, 12h, 16h, 20h e 24h – Amostras transportadas em tubo de plástico vedado, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra antes da preparação do espécime,
- Pasta com superplastificante e metacaulino internacional
  - Amostras com 2h, 5h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h – Amostras transportadas em tubo de plástico vedado, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra antes da preparação do espécime,
- Pasta com superplastificante e metacaulino nacional
  - Amostras com 2h, 5h, 8h, 12h, 16h, 20h e 24h – Amostras transportadas em tubo de plástico vedado, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra antes da preparação do espécime,

Transporte da pasta de controlo na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra,

- 2 horas

As figuras 4.58 e 4.59 representam um estado de hidratação relativamente avançado em relação ao que existe na bibliografia. Não é normal neste estado de hidratação existirem produtos de reacção tão bem definidos. Os grãos de cimento não são visíveis, estando completamente cercados por uma camada idêntica a um fino gel que faz com que cada grão e sua camada envolvente se assemelhem a um ouriço. A estrutura desenvolve-se exteriormente aos grãos, sob a forma de “agulhas” com espessura de algumas dezenas de nanómetros. Este gel CSH aparece na estrutura de forma precoce, pois o seu desenvolvimento a esta escala seria apenas lógico no final do período dormente, após as 4 horas.

a)



b)

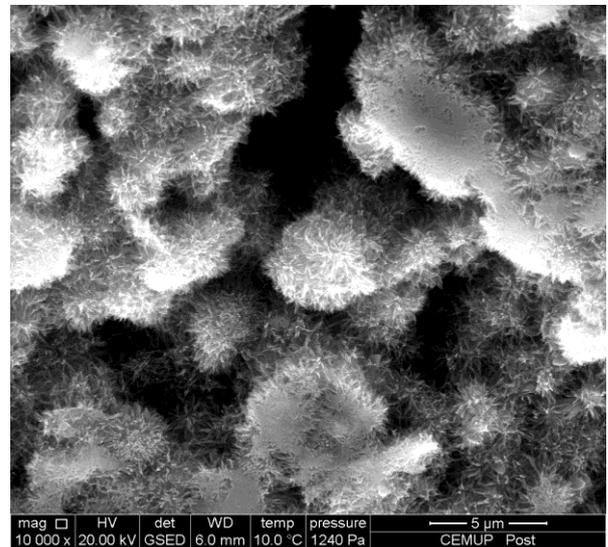


Fig.4.58 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

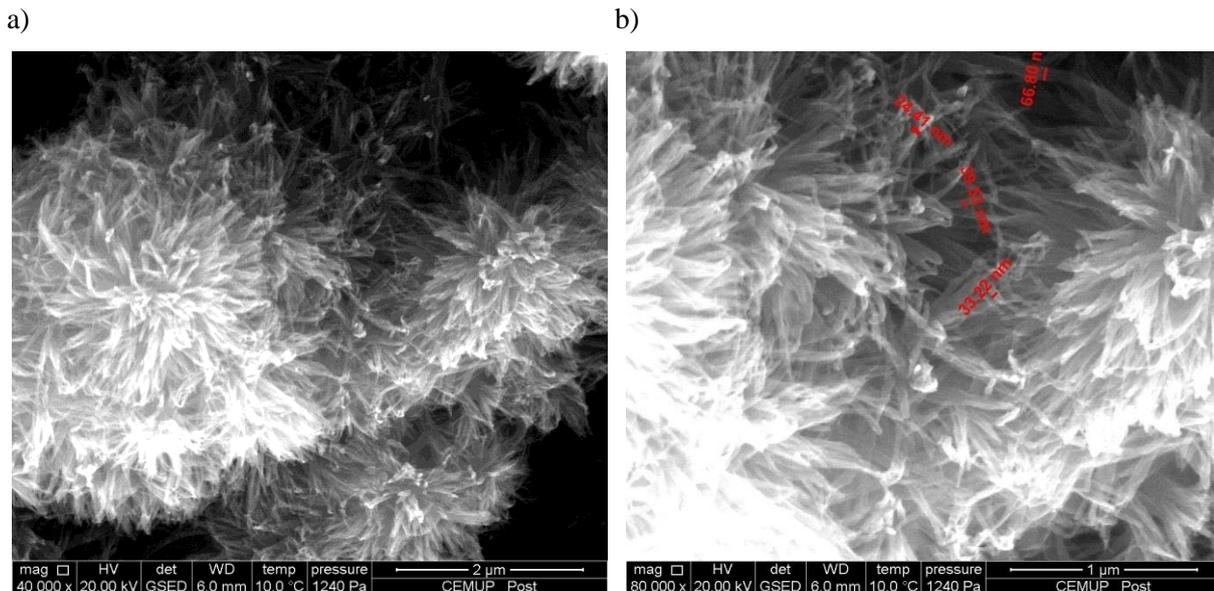


Fig.4.59 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de CTL, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- Pasta com superplastificante executada no próprio local por agitação de recipiente fechado,
  - 15 minutos

Esta amostra apresentou um teor de água líquida bastante grande dificultando a observação dos compostos sólidos que se encontram submergidos

De modo a diminuir o teor em água, submeteu-se o espécime a um processo de secagem:

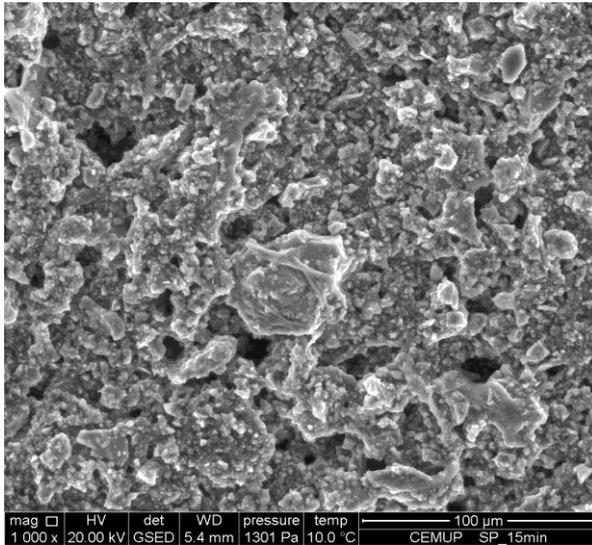
- T = 3° C, P = 2000 Pa cerca de 5 minutos,
- T = 5° C, Pressão diminuindo até aos 770 Pa gradualmente em 4 fases de um minuto cada.
- Voltou-se às condições iniciais de 10° C e também 1300 Pa por questões de coerência com observações anteriores.

A baixa temperatura a que se submeteu a mistura não afecta as reacções visto que a 3° C e 5° C, as reacções, praticamente, estão paradas.

Ao baixar a pressão para os 1000 Pa, a estrutura foi sujeita a uma secagem e toda a estrutura ficou mais visível. Por comparação entre as figuras 4.61 e 4.62 verificou-se que os poros se parecem mais largos, a distância entre as placas ficou maior e as cavidades ficaram mais acentuadas. Houve também um ganho de detalhe nas imagens.

Ao continuar a secagem, até valores de HR de 75% não se notou grande diferença na estrutura, apesar de a pasta apresentar um aspecto como que de água superficial ou gel a envolver as partículas, que não desapareceu neste processo de secagem.

a)



b)

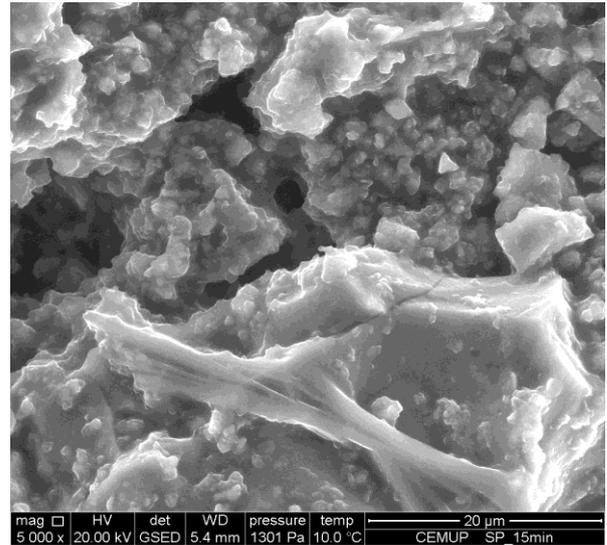
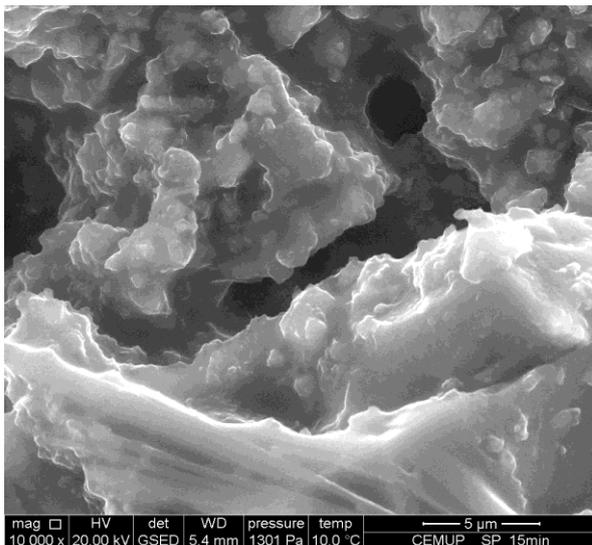


Fig.4.60 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executadas no próprio local por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

a)



b)

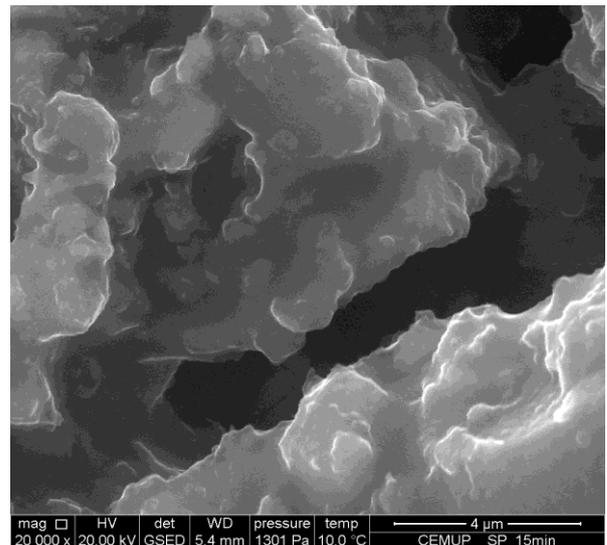


Fig.4.61 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executada no próprio local por agitação de recipiente fechado e com ampliações de X 10000 a) e X 20000 b)

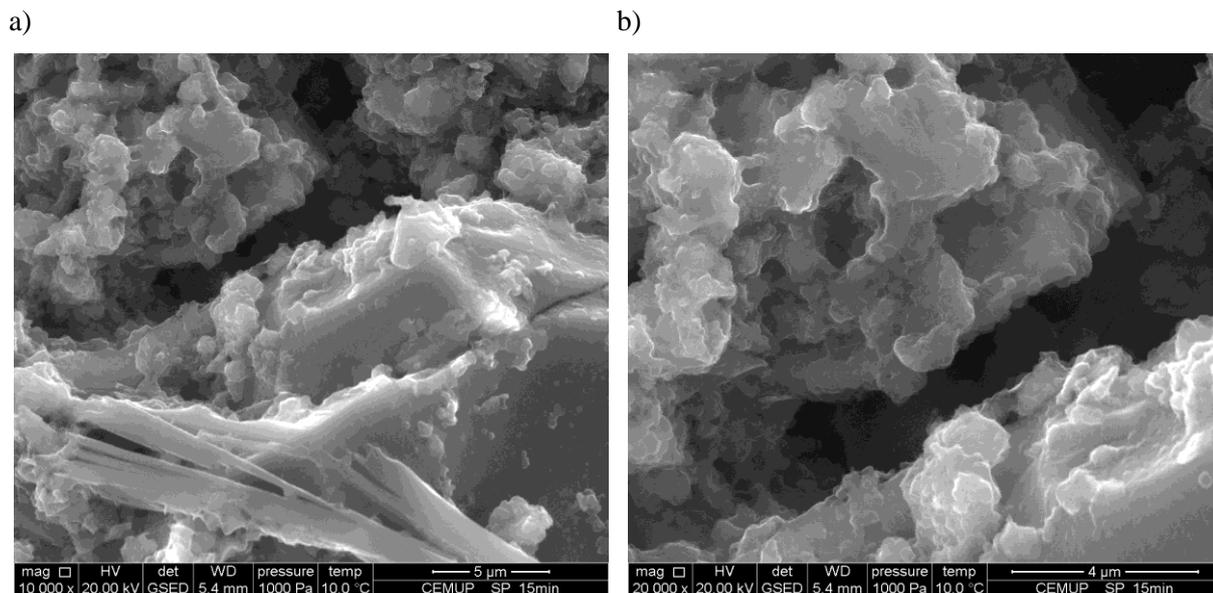


Fig.4.62 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 15 minutos de hidratação, executada no próprio local por agitação de recipiente fechado, após ligeira secagem do espécime no interior da câmara e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

- Transporte da pasta com superplastificante na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra,
  - 2 horas

O espécime observado apresenta uma estrutura muito confusa, provavelmente devido à quantidade de água e superplastificante na parte superior do espécime, identificada anteriormente como “camada pastosa”. Devido à reduzida idade de hidratação e também à referida camada pastosa que impede uma boa visualização e elevado detalhe nas observações, não são identificados nitidamente elementos da hidratação.

Algo que merece ser realçado da observação feita, é a presença de placas de gesso que possivelmente cristalizam à superfície do espécime após o processo de preparação do mesmo – figura 4.64.

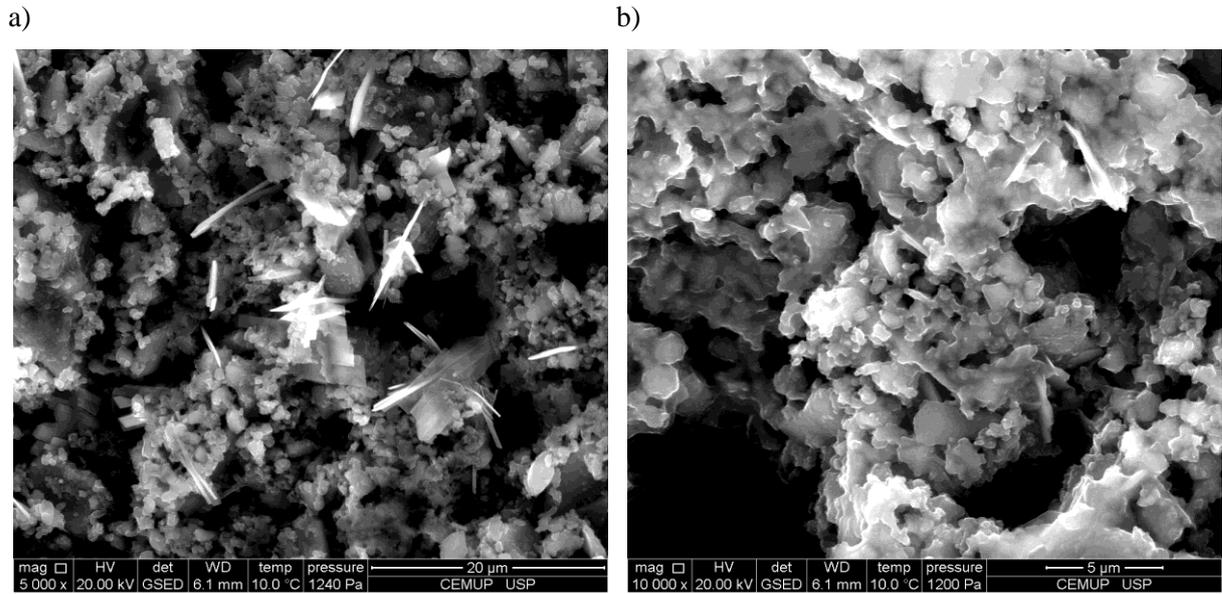


Fig.4.63 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 5000 a)\* e X 10000 b)\*

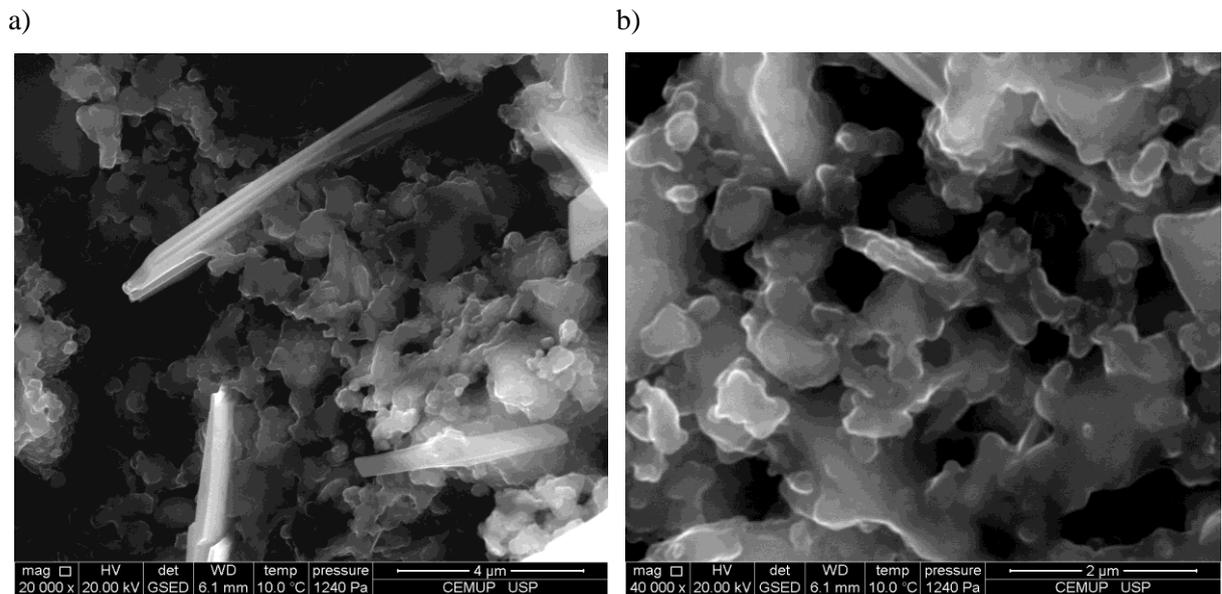


Fig.4.64 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportada na caixa plástica, à temperatura ambiente, sem arrefecimento prévio da amostra e com ampliações de X 20000 a)\* e X 40000 b)\*

(\*) Pressão inicial a 1200 Pa sendo posteriormente aumentada para 1240 Pa

- Transporte em tubo de plástico vedado da pasta de controlo, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra,
  - Duas horas

Este espécime, apesar de possuir idade de hidratação idêntica ao denominado “Transporte no porta-amostras à temperatura ambiente sem arrefecimento prévio da amostra – 2 horas” e analisado também em ESEM, sofreu um processo de acondicionamento distinto apresentando diferenças muito relevantes. Estas podem ser vistas comparando as figuras 4.58 e 4.59, com as 4.65 e 4.66. Enquanto que nas duas primeiras são visíveis produtos de hidratação em relativa grande escala, nas duas seguintes, estes praticamente não são visíveis.

Com este tipo de acondicionamento e preparação da amostra, foram visíveis algumas placas de gesso como exemplificado na figura 4.65 b) e também alguma micro rugosidade, de aspecto lamelar, idêntica à observada na pasta controlo para 2 horas de hidratação em Cryo-SEM (figuras 4.65 b) e 4.66 a).

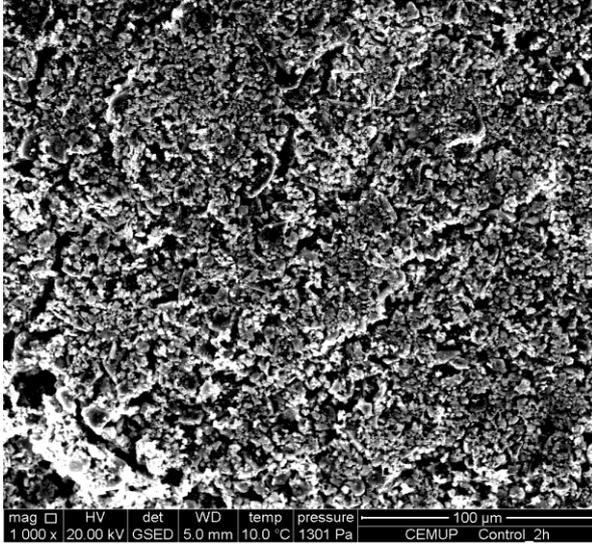
Uma significativa diferença entre as imagens obtidas no Cryo-SEM e estas, em termos de visualização, é a presença de uma camada superficial, aparentemente líquida e pastosa que envolve os produtos que se desenvolvem na superfície dos grãos de cimento.

O facto de as partículas de cimento apresentarem uma aparência globular poderá advir da água presente da amostra, que envolvendo ou não ou produtos de hidratação formados, confere às partículas um aspecto não tão lascado como após a moagem.

Através de um processo de secagem, diminuindo a pressão e baixando a humidade relativa (figuras 4.66 e 4.67), tentou-se eliminar a água superficial. A saída de água é feita por processos migratórios do interior da amostra para a superfície. O processo de secagem pode fazer deslocar alguns dos produtos da hidratação mais frágeis, podendo mesmo arrastar algumas partículas e fazer com que estas se “afundem” na estrutura.

Nestes processos de secagem não se conseguiu eliminar por completo a “camada pastosa” que cobriu o espécime no entanto a qualidade de imagem é melhorada e pormenores como a presença de placas de gesso cobrindo algumas zonas dos grãos de cimento – bem visíveis nas figuras 4.66 a) e 4.67 a) – foram mais facilmente identificados.

a)



b)

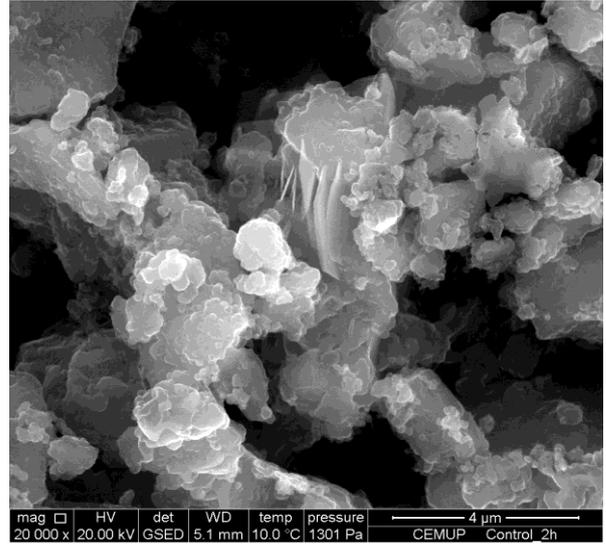
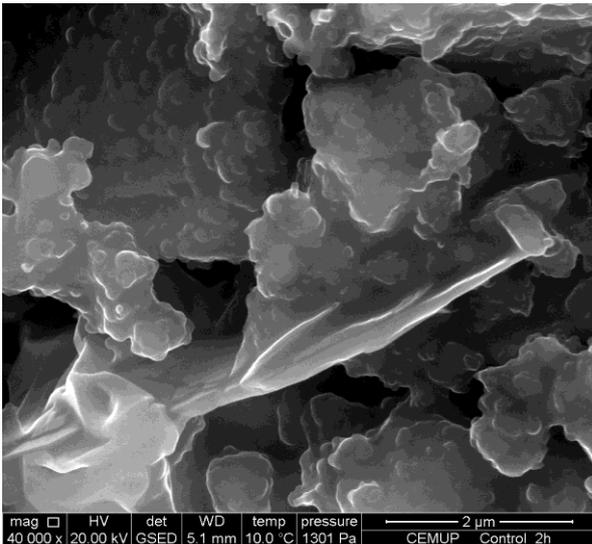


Fig.4.65 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

a)



b)

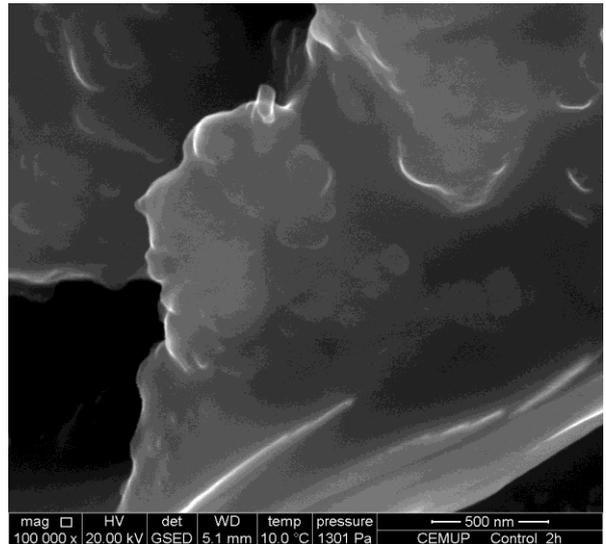


Fig.4.66 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 100000 b)

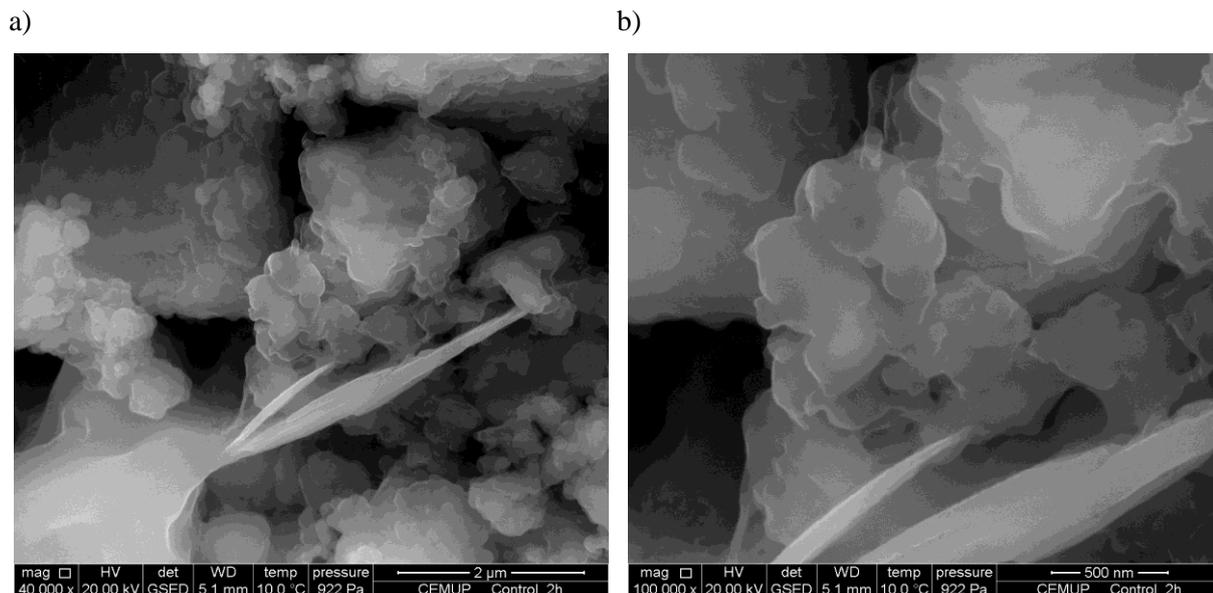


Fig.4.67 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, após ligeira secagem do espécime no interior da câmara e com ampliações de X 40000 a) e X 100000 b)

- 5 horas

Observando agora a pasta com 5 horas, esta, encontrar-se-à num estado entre o período dormente e o início da formação dos hidróxidos de cálcio e do CSH. As partículas de cimento estão envolvidas por uma camada de hidratação, figuras 4.68 b) e 4.69 a), que envolve placas de pequeno tamanho e achatadas de etringite algum CSH, hidróxido de cálcio, e placas de gesso; contudo devido ao estado recente, de formação da maioria dos compostos, a microestrutura apresenta um estado de complexidade elevado.

Esta amostra, fisicamente, apresentou um aumento de consistência na passagem das duas para as 5 horas, apresentando menor quantidade de água. Contudo devido à pasta ter apresentado ainda relativa fluidez, a camada pastosa que cobre a superfície do espécime é ainda visível em algumas zonas analisadas, evidenciando-se, por exemplo, nos bordos arredondados dos compostos – figura 4.69 b).

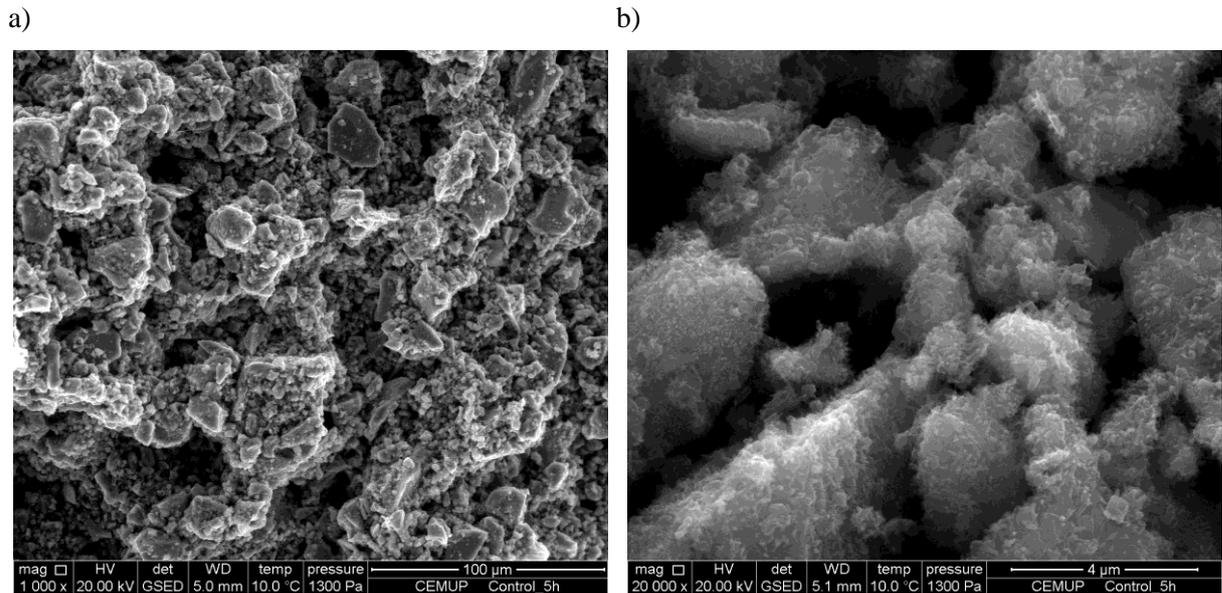


Fig.4.68 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

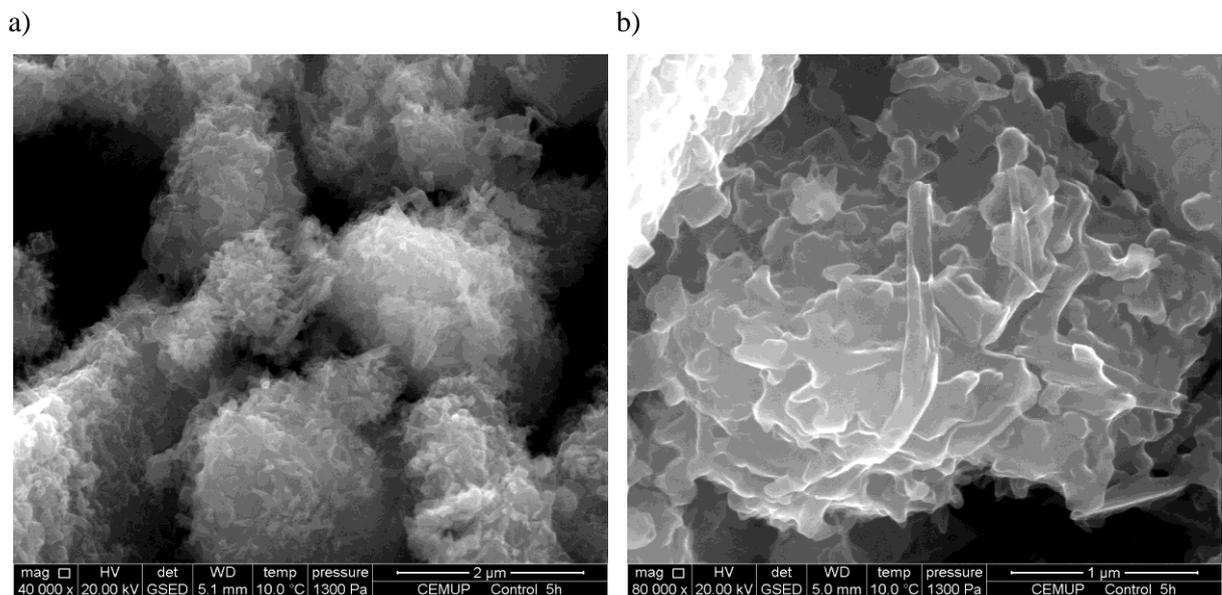


Fig.4.69 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 8.5 horas

Observam-se em geral mais produtos de hidratação do que na fase anterior; em algumas zonas parece que estes estão numa fase de nítido crescimento. Analisando localmente algumas zonas como as expostas na figura 4.71, que resultam de ampliações da figura 4.70 b), são visíveis desenvolvimentos na estrutura do CSH e também no número de cristais de hidróxido de cálcio, embora ainda em

tamanho reduzido. A etringite, desenvolvendo-se para o exterior da superfície da casca do grão de cimento é coberta pelo CSH não sobressaindo nesta fase, o que dificulta a sua identificação.

Os grãos, com produtos de hidratação envolventes, só são bem visíveis para ampliações na ordem das 40000 e 80000 vezes – figura 4.70 – devido às 8,5 horas de hidratação se apresentarem numa fase inicial e de pouco desenvolvimento.

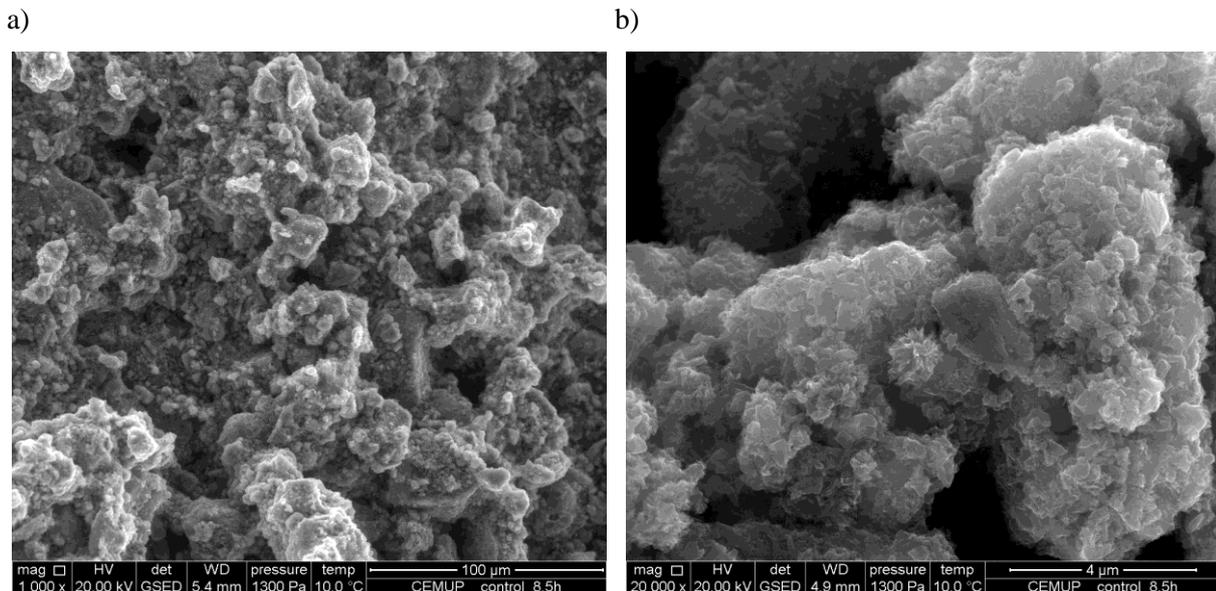


Fig.4.70 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

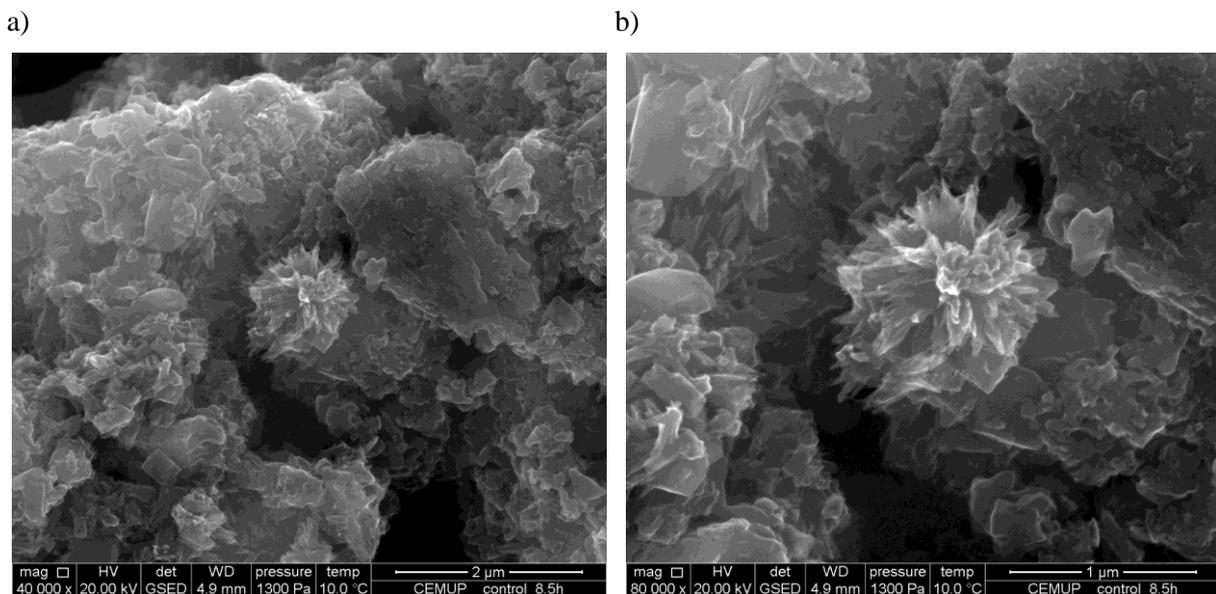


Fig.4.71 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 12 horas

Nesta fase a pasta apresenta uma estrutura mais densa, fechada e com os produtos de hidratação em claro desenvolvimento. Os compostos apresentam-se com estrutura mais definida do que os espécimes analisados com idades mais jovens; isto quando o modo de acondicionamento térmico, de transporte da amostra e também de preparação dos espécimes é semelhante.

As placas de hidróxido de cálcio encontram-se envolvidas, em grande parte dos casos observados, pelos produtos da reacção; etringite e gel CSH, conferindo complexidade à estrutura física da pasta, figura 4.74.

Nesta análise há que ter em conta que a amostra se obteve por fractura. De facto, devido à pasta apresentar alguma consistência pasta, foi dado um corte no tubo, tendo-se fracturado certamente algumas estruturas definidas. Para idades mais avançadas, a amostra, mais dura, tenderá a sofrer do mesmo problema, sendo necessário um maior cuidado na preparação do espécime e observação de modo a evitar a análise de zonas de corte.

Durante a análise foram visíveis algumas zonas onde os grãos de cimento sofreram corte. Esse facto é identificado na figura 4.73 b) e caracteriza-se pela existência de estruturas distintas entre o grão de cimento e a camada externa deste. O grão de cimento sofreu corte ficando a sua superfície interior e camada envolvente exposta. É possível deste modo visualizar os produtos de hidratação como a etringite ou o gel CSH na envoltória do grão hidratado.

A maioria dos longos prismas de etringite analisados têm entre algumas dezenas e poucas centenas de nanómetros de espessura, figura 4.74 b).

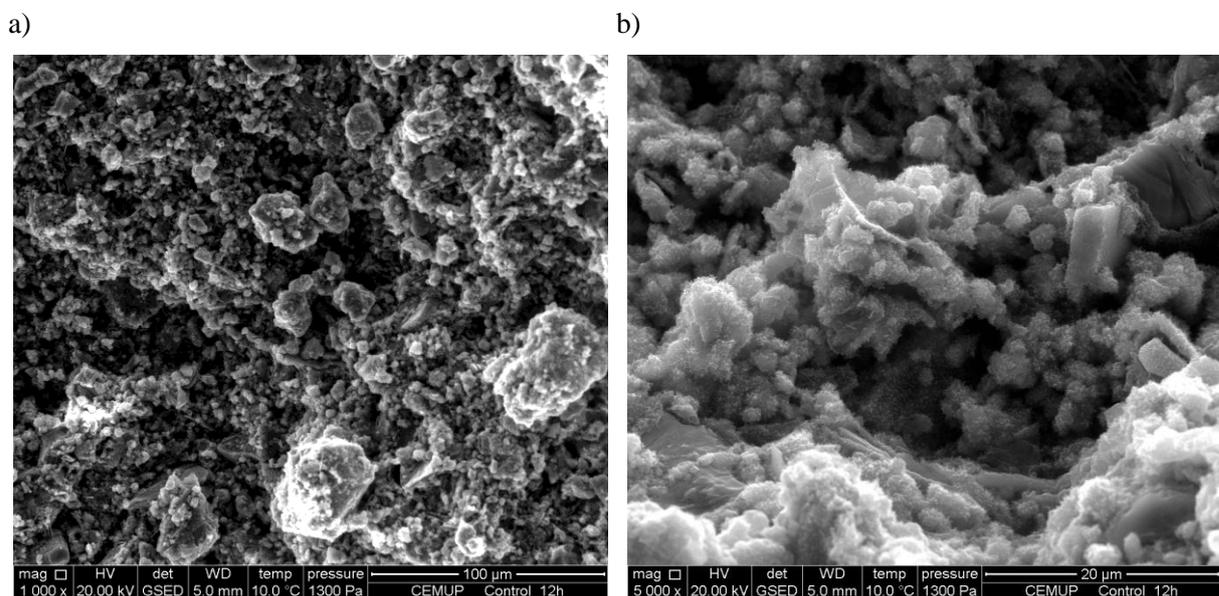


Fig.4.72 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

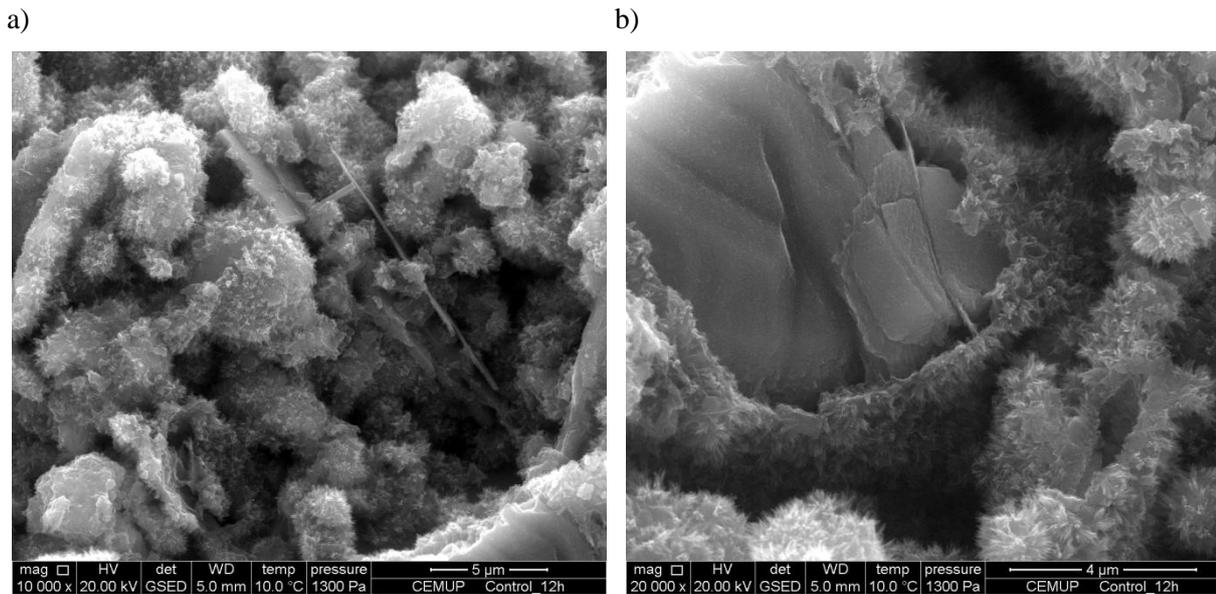


Fig.4.73 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 20000 b)

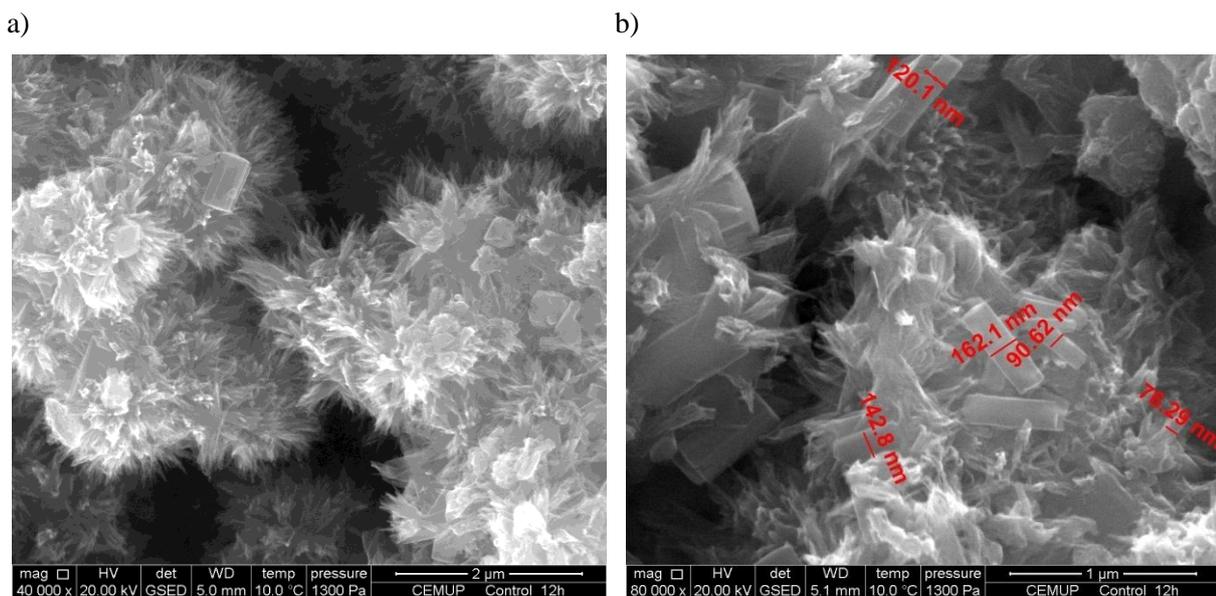


Fig.4.74 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 16 horas

Nesta fase da hidratação foram observados dois espécimes distintos da mesma amostra, sendo distinguidos nas imagens pela referência “CEMUP Controlo\_16h” e “CEMUP Controlo\_16hB”, inferiormente à escala das figuras.

O primeiro espécime surpreendeu pela existência de um bordo bem definido, com superfície lisa, dando ideia que a pasta foi cofrada – figura 4.75 a) Como visível na figura 4.75 b), na superfície do

espécime foram visíveis inúmeros cristais de gesso, por vezes com comprimento a rondar os 100 micrómetros.

Algumas zonas microestruturais dos espécimes, que correspondem a vazios, permitem o livre crescimento de alguns compostos. A mesma conclusão pode ser feita relativamente ao livre crescimento das placas nos bordos do tubo; aflorando cristais grandes nesta superfície moldada, figura 4.75 b).

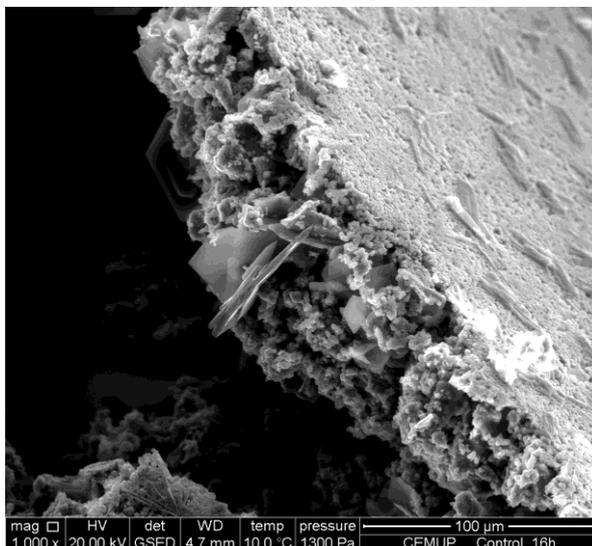
Devido ao facto de terem surgido placas de grande tamanho, fora do normal para esta idade de hidratação, de forma tão acentuada e diferente do usualmente observado na bibliografia, foi preparado um novo espécime da mesma amostra que seguiu para análise – referenciado por “CEMUP Controlo\_16hB”.

Neste segundo espécime, não são visíveis cristais livres, nas quantidades observadas anteriormente. Existem algumas partículas de grandes dimensões que aparecem partidas e identificam-se cavidades que puderam ser devido ao facto de algumas placas terem sido arrancadas, e não quebradas, provavelmente devido à sua rigidez, figura 4.77 b).

Surgem produtos idênticos a varas que “nascem” através do CSH, aparentemente da superfície do grão, figura 4.78. Estas estruturas estarão relacionadas com um desenvolvimento da etringite, relativo a uma segunda fase do seu desenvolvimento, que nesta segunda fase se desenvolve mais rapidamente que o CSH. Devido a não ser possível visualizar o início destas estruturas, é impossível poder medir o comprimento.

O desenvolvimento de estruturas como o gel CSH, não é visível em fotografia, contudo, na análise sequencial é clara a sugestão de um crescimento e desenvolvimento, oferecendo uma ideia de dinamismo – figura 4.78 b).

a)



b)

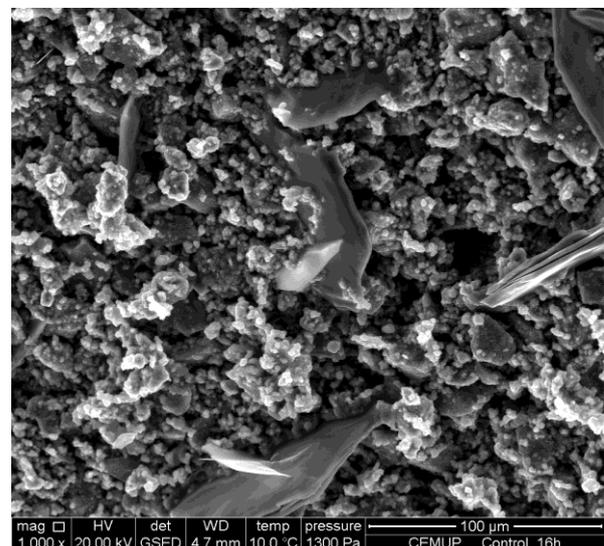
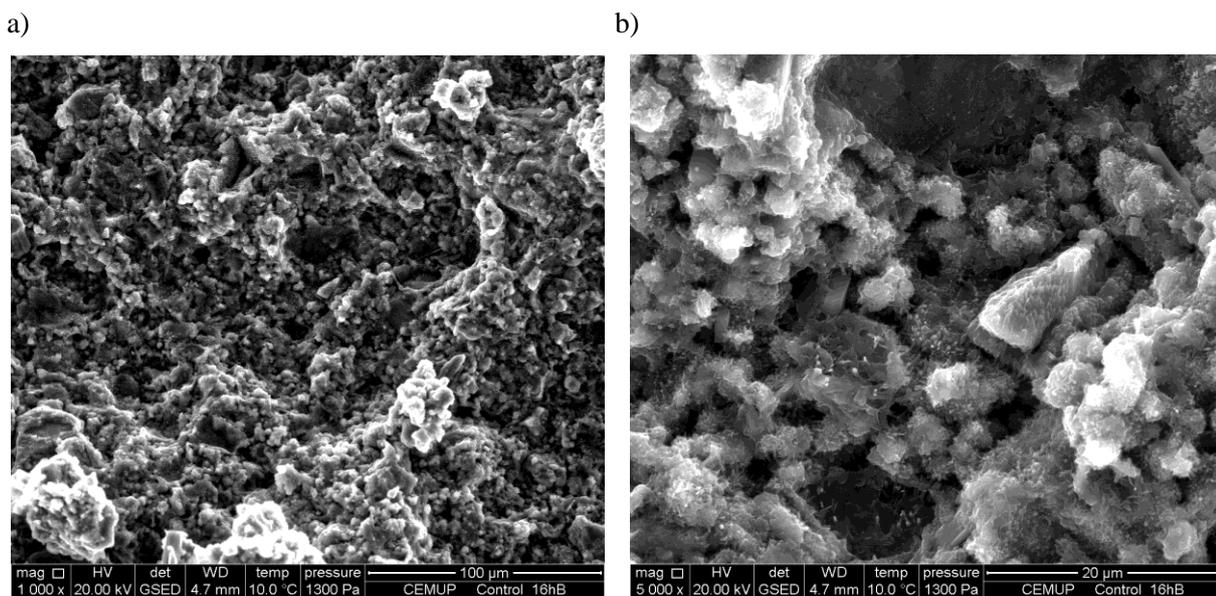
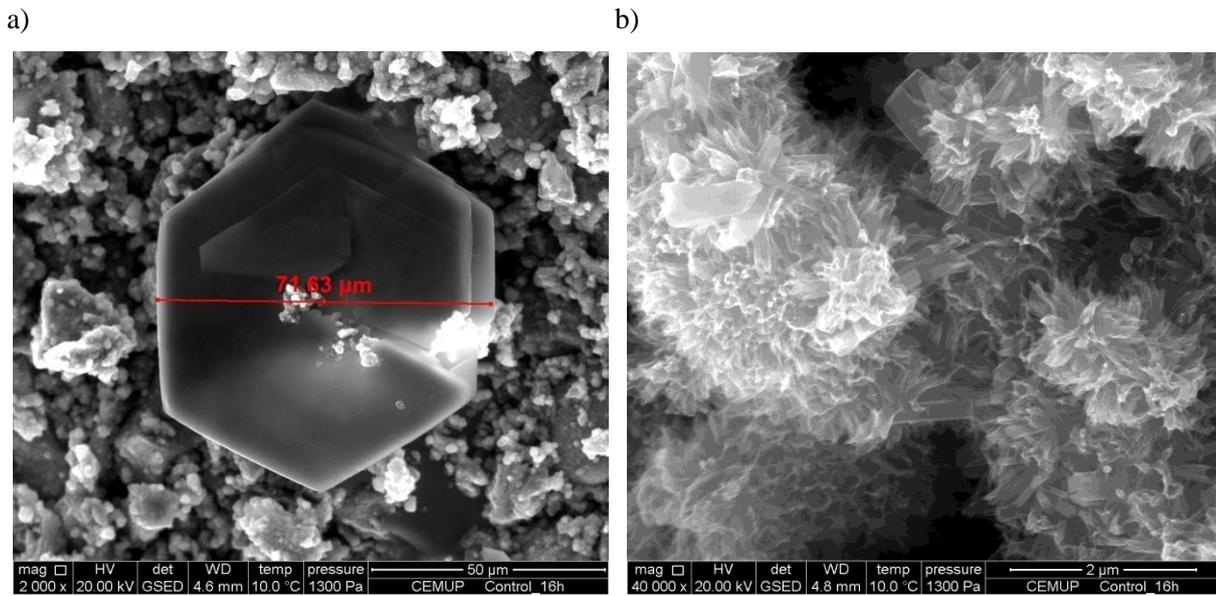


Fig.4.75 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliação de X 1000 a) e b)



\* Segundo espécime analisado referente à mesma amostra

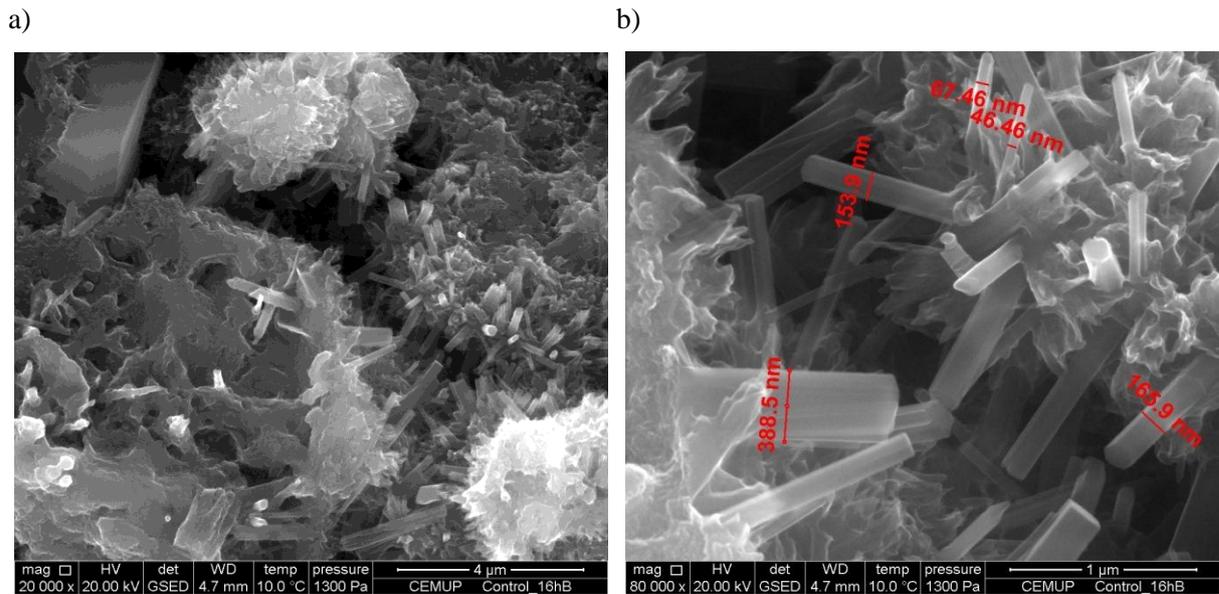


Fig.4.78 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 16 horas de hidratação\*, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

\* Segundo espécime analisado referente à mesma amostra

- 20 horas

Esta amostra apresenta elevada quantidade de relevo e estrutura aparentemente bem definida. A etringite, entre uma e quatro horas do seu máximo teórico [2, 3], continua a distinguir-se facilmente dos restantes produtos da hidratação. Da análise microscópica da superfície do espécime encontramos zonas compactas, mais hidratadas que as observadas com menos 4 horas, considerando o mesmo modo de acondicionamento, transporte e preparação. Em relação às placas de etringite para a pasta com 16h há um aumento de cerca de 3/2 da largura das “varas” – por observação da microestrutura e comparação das figuras 4.78 b) e 4.80 a) Também em comprimento estas crescem claramente.

A estrutura não apresenta homogeneidade, existindo zonas mais compactas e outras menos. Existem placas grosseiras de gesso e cristais bem definidos e de elevado comprimento de etringite em algumas zonas do espécime – figura 4.80 b).

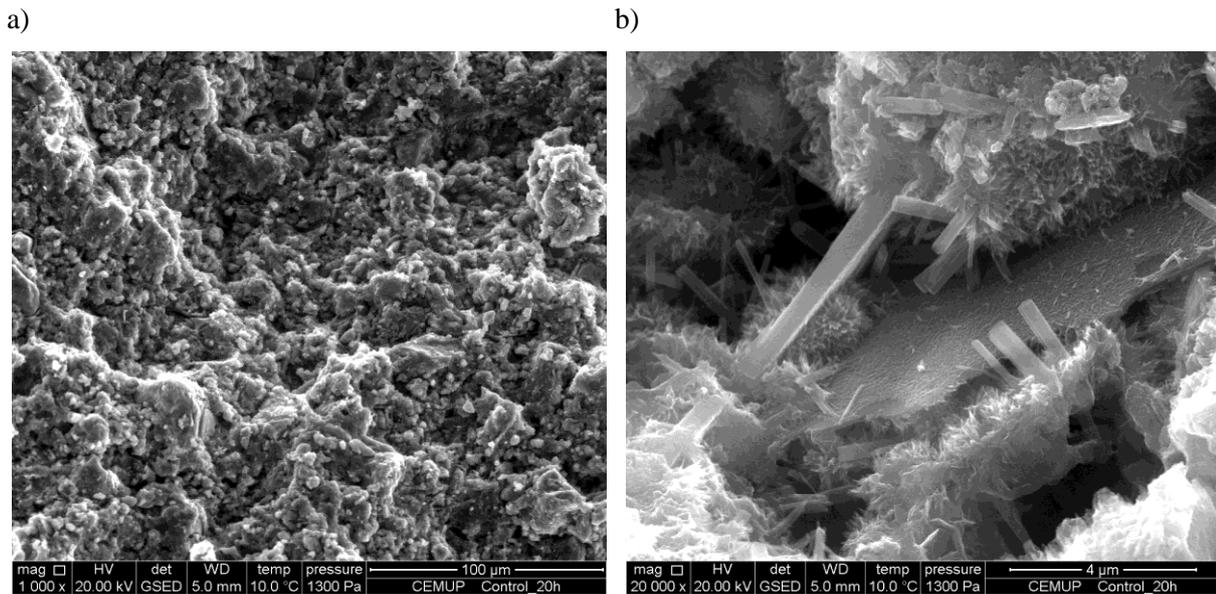


Fig.4.79 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

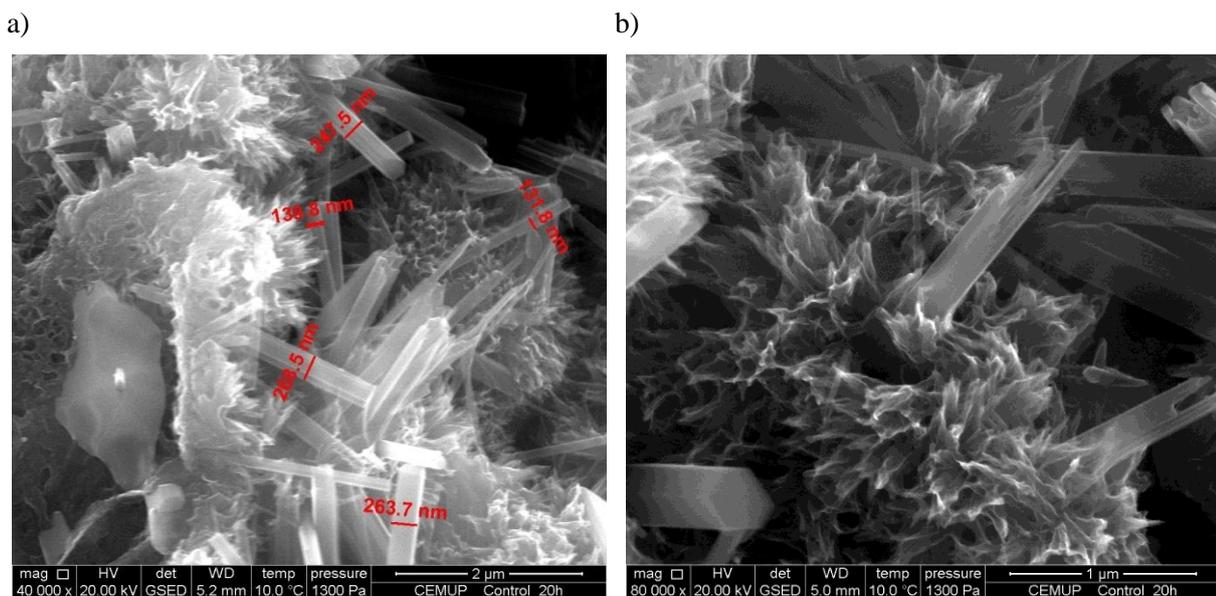


Fig.4.80 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 24 horas

Face à idade de hidratação, a pasta apresenta alguma rigidez, sendo o processo de fractura da amostra e preparação do espécime o mais exigente.

Devido à rigidez da pasta, é possível, por vezes, observar em corte a estrutura – figura 4.81 b). Nestes casos, a fractura é bastante plana não apresentando topografia relevante e pode revelar o interior de grãos.

A microestrutura do espécime, relativamente aos compostos, é visível em corte ou afundada na amostra devido ao elevado preenchimento dos micro espaços identificados à superfície do espécime.

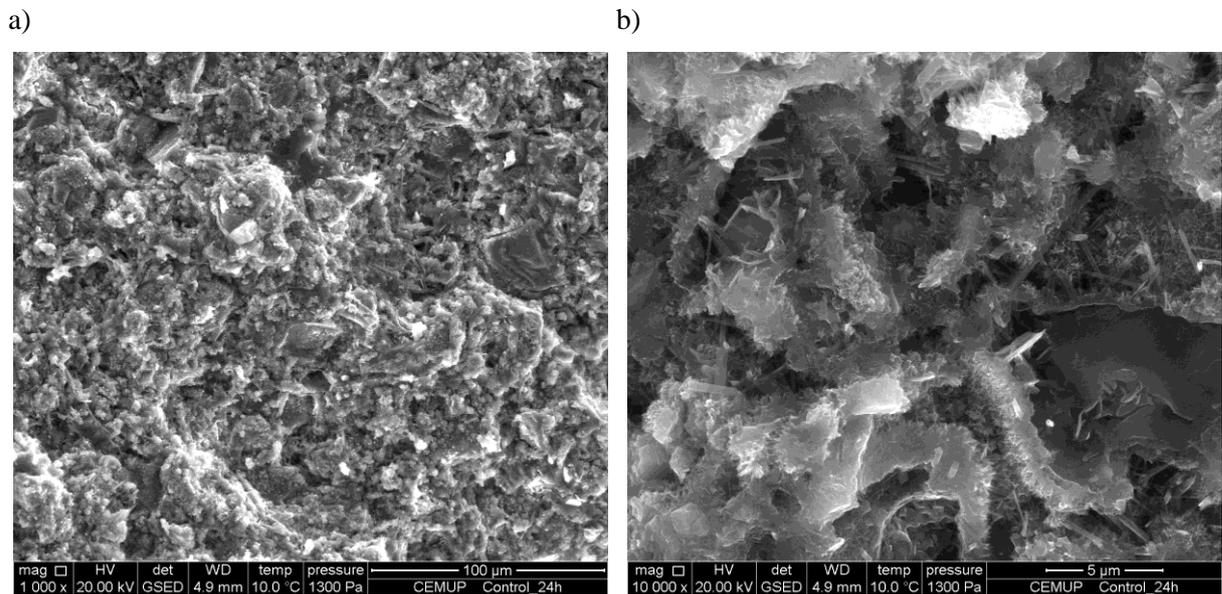


Fig.4.81 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

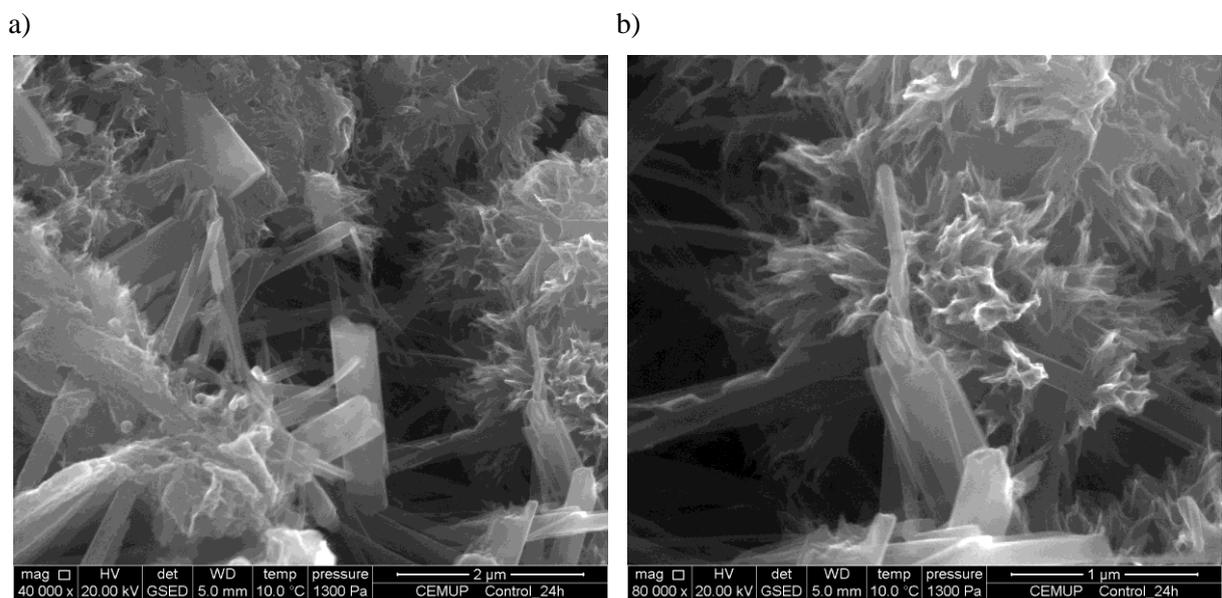


Fig.4.82 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta de controlo, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

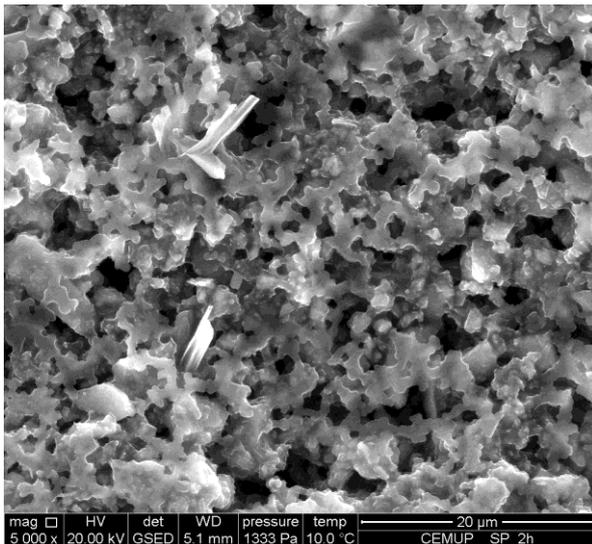
- Transporte em tubo de plástico vedado da pasta com superplastificante, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra,
  - 2 horas

Este foi mais um caso de uma amostra bastante líquida; conduzindo a dificuldades de observação inicial devido à suspensão de partículas em meio líquido. Foi necessário secar a amostra para se visualizarem os compostos na superfície do espécime. A secagem, executada, neste caso, baixando a pressão dos 1330 Pa para os 1230 Pa e posteriormente para os 1000 Pa, poderá conduzir a alterações na superfície da amostra.

No processo de secagem, diminuindo a humidade relativa através de uma diminuição da pressão, a camada pastosa sobre a superfície do espécime continua presente embora a menor escala – figura 4.84 b).

É visível a envolvência das placas de gesso, no interior da mistura – figuras 4.83 b) e 4.84 a) A superfície é coberta por uma camada pastosa superficial, idêntica à que era visível para a pasta 2h de controlo relativamente ao mesmo modo de preparação e transporte da amostra e preparação do espécime.

a)



b)

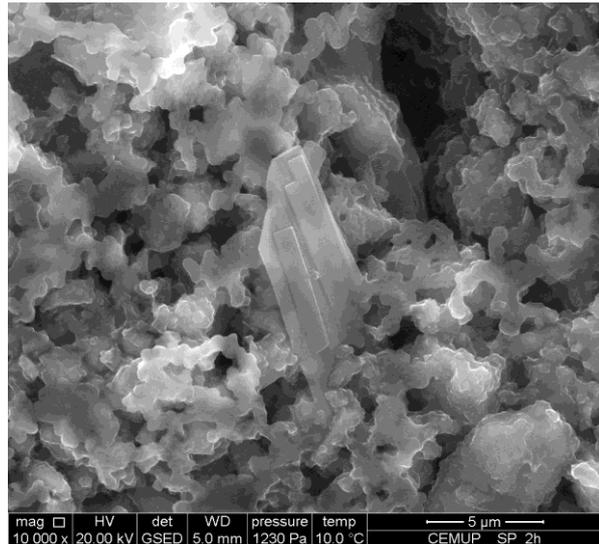


Fig.4.83 – Imagens em ESEM no modo de elétrons secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, a diferentes pressões no interior da câmara e com ampliações de X 5000 a) e X 10000 b)

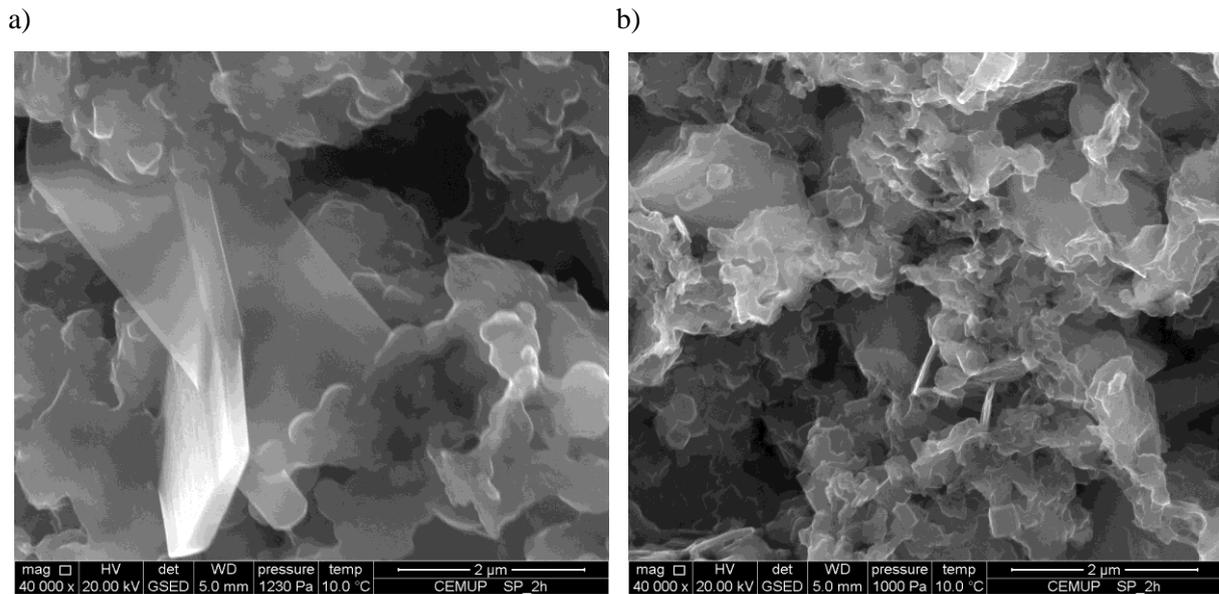


Fig.4.84 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado, a diferentes pressões no interior da câmara e com ampliações de X 40000 a) e b)

- 5 horas

A presença de água é menor que no caso analisado anteriormente, tendo esse facto repercussões na quantidade de água observada superficialmente. Contudo, e apesar de a quantidade de água superficial ser menor, a pressão foi reduzida dos 1334 Pa para os 1000 Pa, permitindo uma melhor observação da estrutura e possibilitando imagens onde é possível observar a microestrutura com maior detalhe; esse facto é mais perceptível na figura 4.86 b) devido à maior ampliação.

Para o mesmo modo de acondicionamento e transporte das amostras e preparação dos espécimes, em ESEM, a hidratação apresenta um estado mais atrasado em relação à pasta com 5 horas de controlo – comparação entre as figuras com maior ampliação 4.86 e 4.69. Na pasta com superplastificante os grãos de cimento estão parcialmente cobertos por pequenos produtos da hidratação, embora, ainda, dificilmente diferenciáveis e pequenas placas de gesso, enquanto que, na pasta com 5 horas de controlo, os pequenos produtos existentes, aparentam ser maiores – pequenas e finas agulhas delgadas.

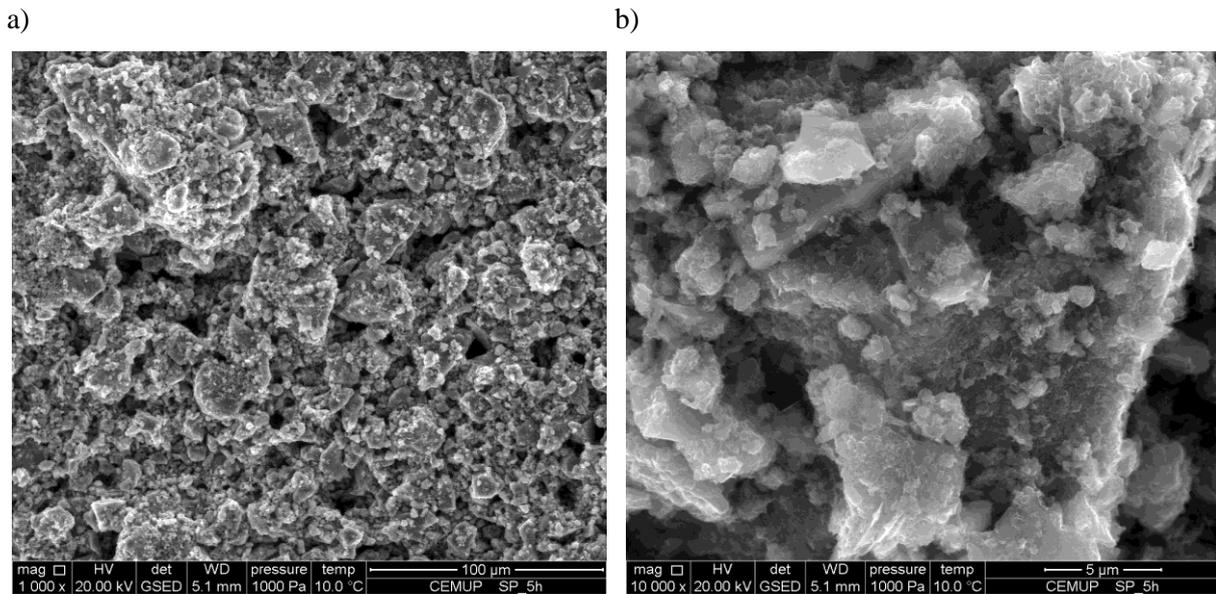


Fig.4.85 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

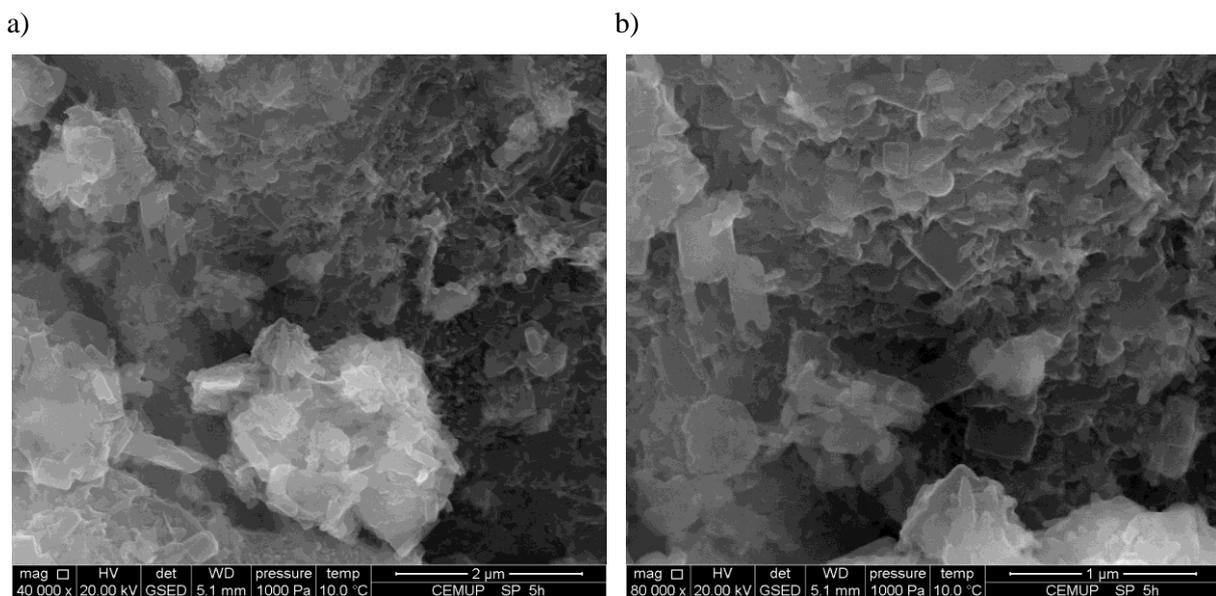


Fig.4.86 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 8.5 horas

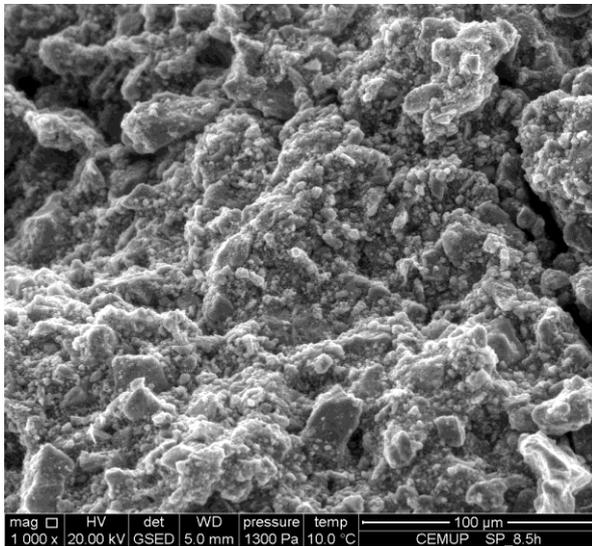
Comparando as pastas, com superplastificante, analisadas em ESEM, com idades de hidratação de 5 e 8,5 horas; a que apresenta uma idade mais avançada, como seria lógico, apresenta um estado de hidratação mais avançado, podendo, esse facto ser visível quando se comparam imagens com a mesma ampliação. Nas figuras 4.86 b) e 4.88 b), verifica-se que a pasta com mais idade apresenta mais compostos na superfície dos grãos de cimento que a de 5 horas. Há um desenvolvimento relativo ao

CSH para a pasta com 8,5 horas de hidratação, sem no entanto serem observados casos com a dimensão das observações correspondentes de controlo – figura 4.71 b).

Analisando agora, comparativamente, as figuras 4.70 b) e 4.88 a), relativas à pasta com 8,5 horas de controlo e com superplastificante respectivamente, verifica-se que o estado de hidratação é semelhante. Na comparação das zonas analisadas dos espécimes houve apenas uma significativa diferença encontrada. Na hidratação do cimento na pasta com superplastificante, uma maior quantidade de hidróxido de cálcio é identificada – figura 4.88 b) – juntamente ao gel CSH que se forma a partir do exterior dos grãos de cimento.

Foram identificadas placas de gesso na superfície do espécime (interior da amostra) – figura 4.88 a) – embora com tamanho mais reduzido que aquelas placas observadas no início da hidratação, no espécime com superplastificante às duas horas, figuras 4.83 b) ou 4.84 a).

a)



b)

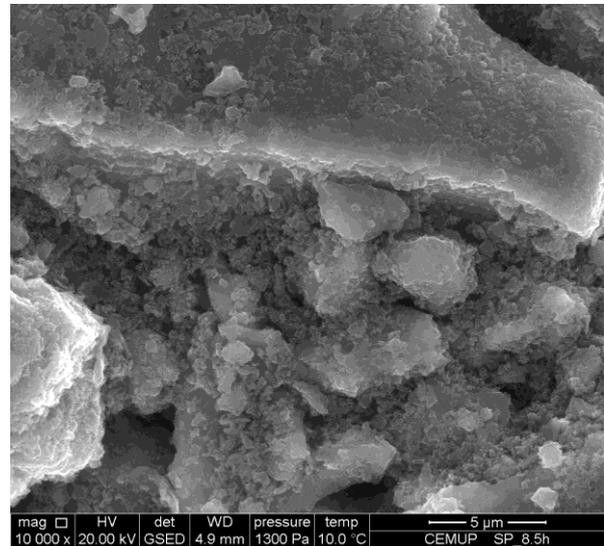


Fig.4.87 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

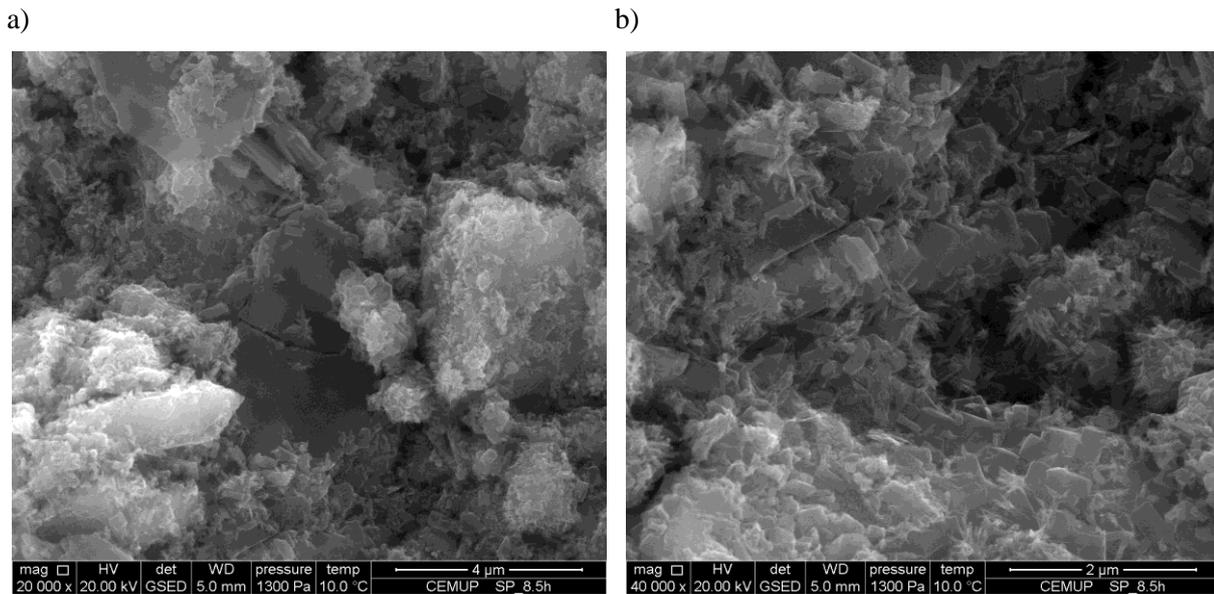


Fig.4.88 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 8,5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 40000 b)

- 12 horas

Não se vislumbra evolução na hidratação entre as 8.5 e as 12 horas. Por exemplo quando comparamos as figuras 4.90 a) com 4.88 b) verifica-se que existe um grande número de elementos na superfície dos grãos de cimento, no espécime com 12 horas, mas que, esses elementos, não atingiram um estado de desenvolvimento tão notável como os observados no espécime com 8,5 horas. As diferenças mais visíveis são a ausência da identificação dos “rendilhados” de CSH identificados para as 8.5 horas na mistura com superplastificante – figura 4.88 b) – ou nas pastas de controlo com 8,5 horas – figuras 4.71.

É para as 12 horas de hidratação que a análise dos espécimes quer com superplastificante quer de controlo apresentam mais diferenças. Todas as figuras apresentadas na análise do espécime de controlo, 12 horas – figuras 4.72, 4.73 e 4.74 – apresentam-se com a estrutura já definida, em claro processo de crescimento acelerado, na fase de indução, contrastando com a ausência de crescimento das 4 imagens apresentadas para a pasta de 12 horas com superplastificante – figuras 4.89 e 4.90.

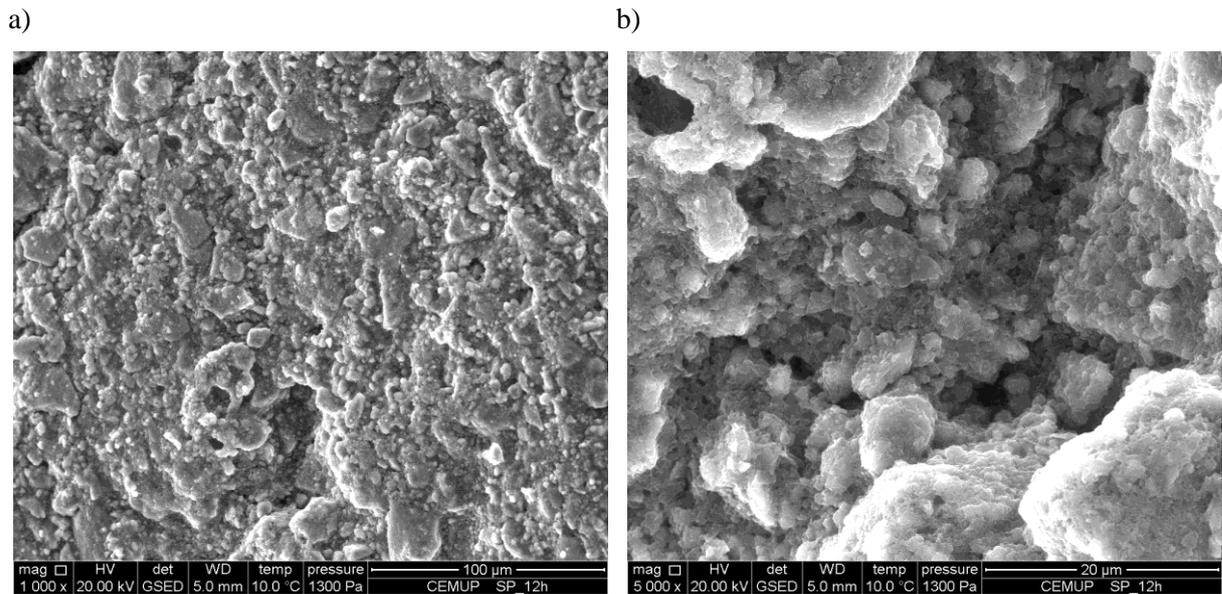


Fig.4.89 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

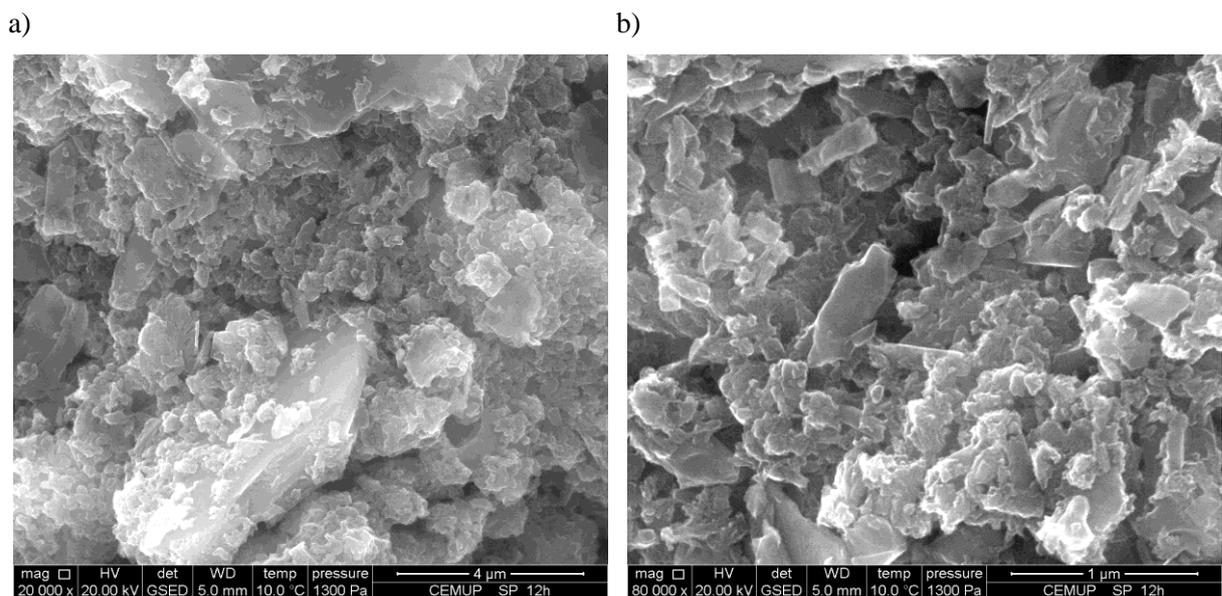


Fig.4.90 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

- 16 horas

Foi entre as 12 e as 16 horas que houve um maior desenvolvimento dos produtos da hidratação.

Os dois factores de maior relevo nesta fase são relativos ao crescimento do gel CSH, exteriormente às partículas de cimento, claramente visível para ampliações relativamente baixas – figuras 4.92 – e também o crescimento e maior definição física dos cristais de etringite – figura 4.93.

Os silicatos cálcicos hidratados, foram identificados na análise do espécime relativo à amostra com 8,5 horas com superplastificante. Estes foram identificados em reduzida escala e apenas numa minoria de zonas analisadas. Um pouco mais tarde, com 12 horas estranhamente não foram visíveis, sendo agora observados às 16 horas de hidratação em todas as zonas analisadas e logo a partir de ampliações na ordem das 5000 vezes, figura 4.91 b).

O CSH desenvolve-se exteriormente aos grãos de cimento envolvendo os cristais de hidróxido de cálcio que se desenvolveram no interior da pasta cimentícia e os prismas de etringite que se encontram na amostra.

Relativamente à densidade dos produtos de hidratação nas pastas de controlo e com superplastificante, às 16 horas, foi visível que os espaços estão preenchidos sensivelmente da mesma maneira, não sendo visíveis diferenças em relação ao volume de vazios à superfície das pastas – comparando as figuras 4.77 b) e 4.91 b).

Uma distinção que interessa citar é relativa à quantidade e fisionomia das agulhas de etringite. Com 16 horas de hidratação, na amostra de controlo, as agulhas de etringite são longas, sobressaindo no seio do gel CSH – figura 4.78. Para esta amostra, com 16 horas de hidratação e superplastificante, as agulhas de etringite são bastante menores que as identificadas na pasta de controlo com a mesma idade e têm aparência mais frágil; podendo esta ser a maior diferença analisada entre ambas as pastas.

Os produtos da hidratação formam uma rede envolvendo os grãos, preenchendo a estrutura.

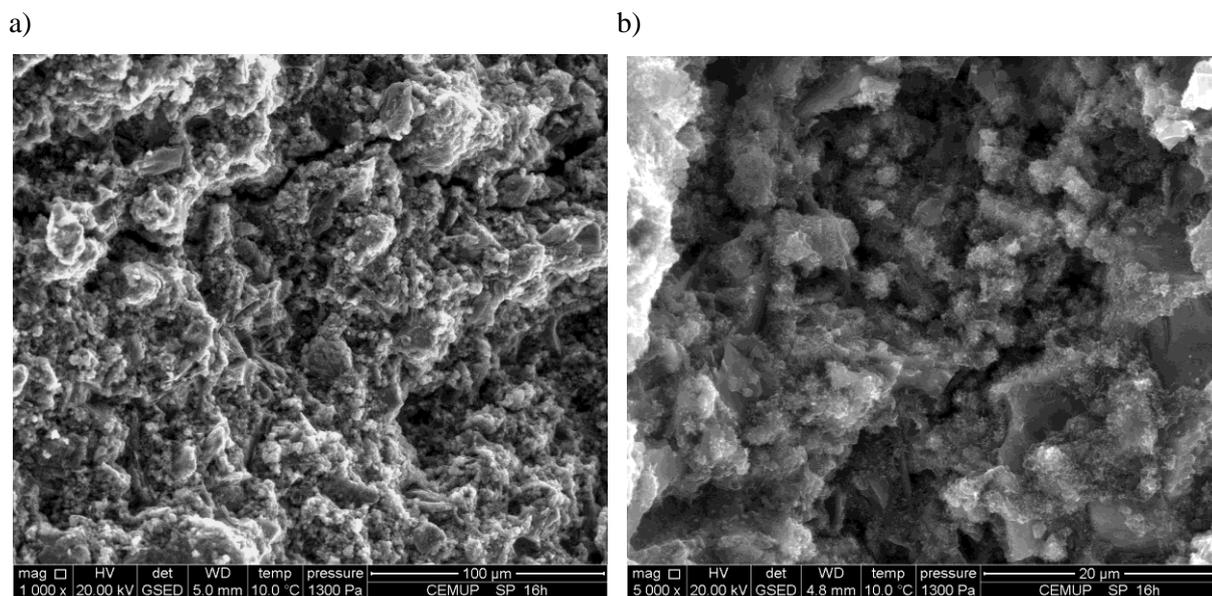


Fig.4.91 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

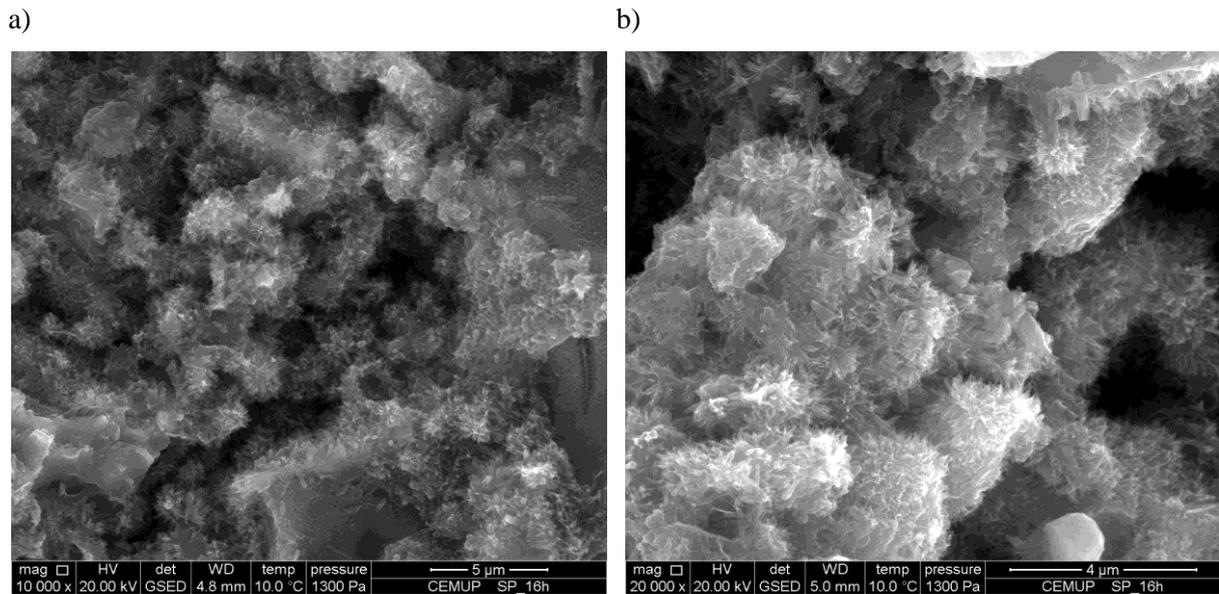


Fig.4.92 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 20000 b)

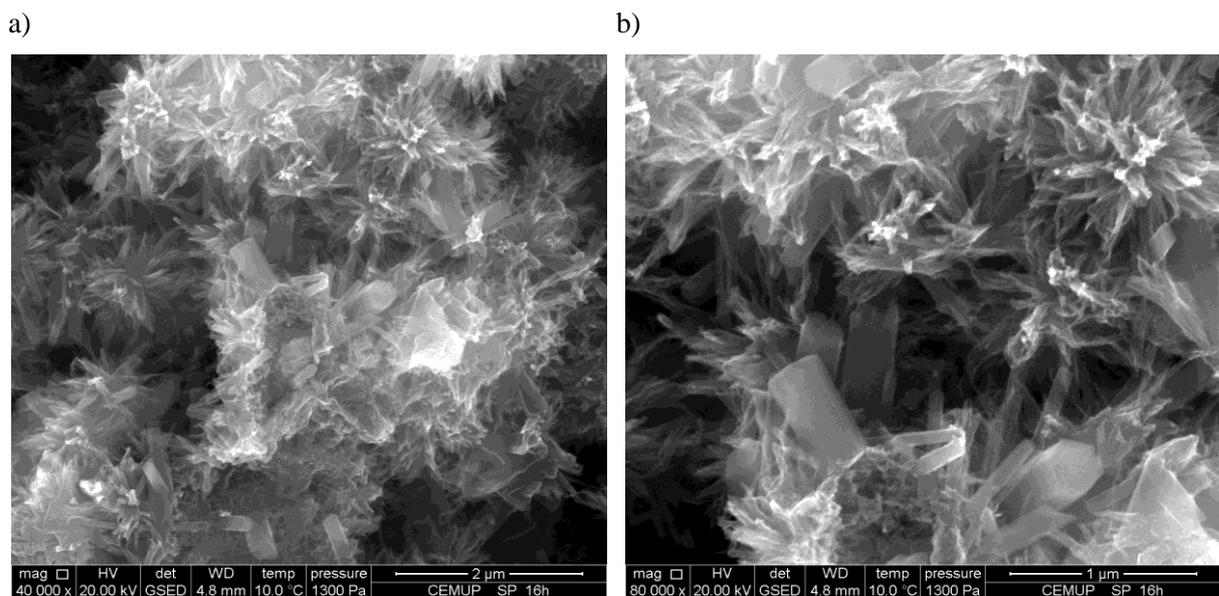


Fig.4.93 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 20 horas

Nesta fase as diferenças mais relevantes são a maior preponderância das agulhas de etringite identificadas na fase anterior, às 16 horas de hidratação, que surgem sob a forma de agulhas alongadas, figuras 4.94 b) e 4.95. Outro facto relevante é a evolução em termos de espaço ocupado pelos constituintes da hidratação; a microestrutura apresenta-se mais densa, com o volume ocupado pelos elementos etringite, CSH e hidróxido de cálcio a apresentar-se superior em relação a

observações anteriores. A estrutura está composta, sendo caracterizada por um baixo número de vazios.

Relativamente à dimensão das partículas de etringite da pasta de 20 horas com superplastificante, figura 4.95 a), em relação ao seu comprimento, a análise é difícil de ser executada, devido a não ser conhecido o ponto de início do seu crescimento. Quanto à largura, nas zonas onde as agulhas de etringite foram medidas, os valores variam ligeiramente, para os casos analisados. Enquanto que o espécime com 20 horas de hidratação, de água e cimento, apresenta maioritariamente valores na ordem das centenas de nanómetros, figura 4.80 a), a de 20 horas com superplastificante contém menos partículas de etringite com valores desta ordem.

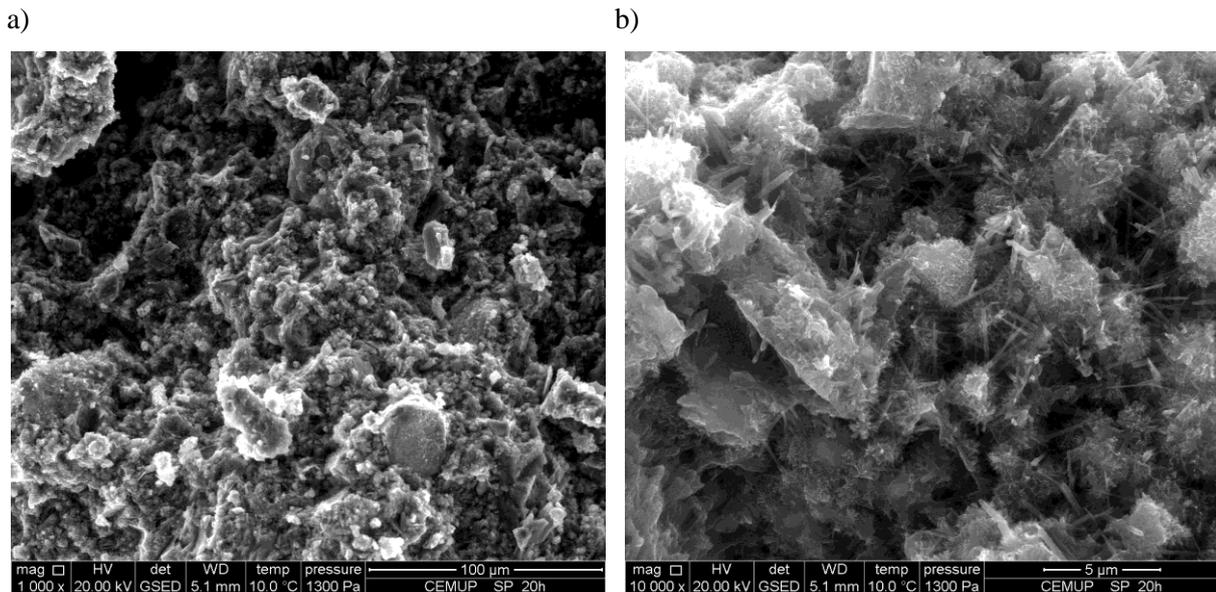


Fig.4.94 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

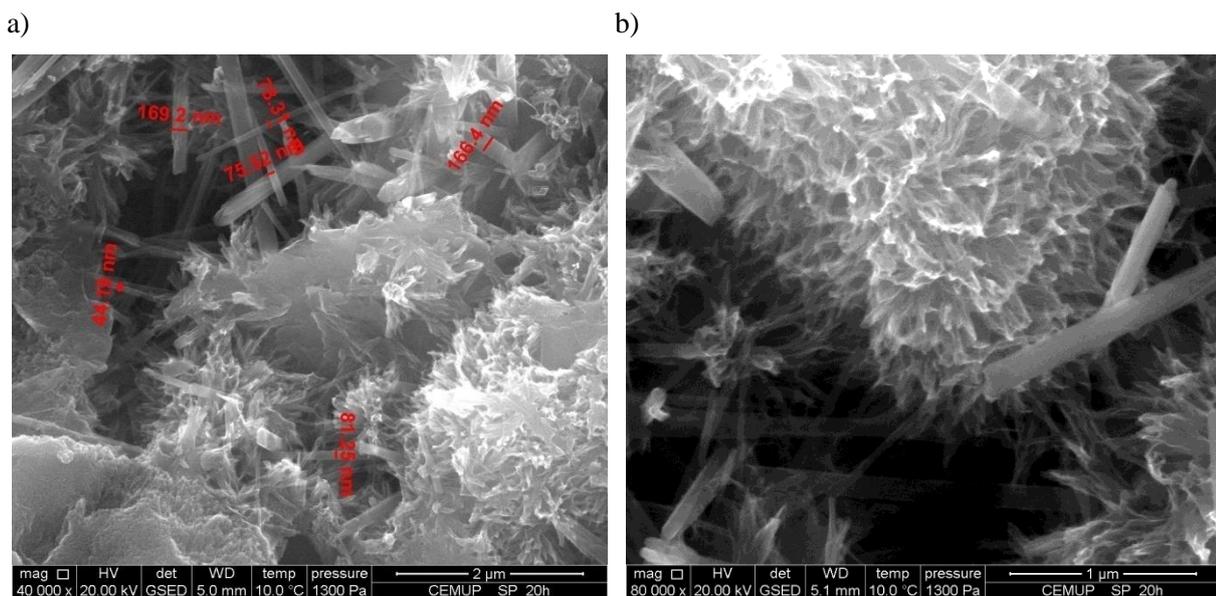


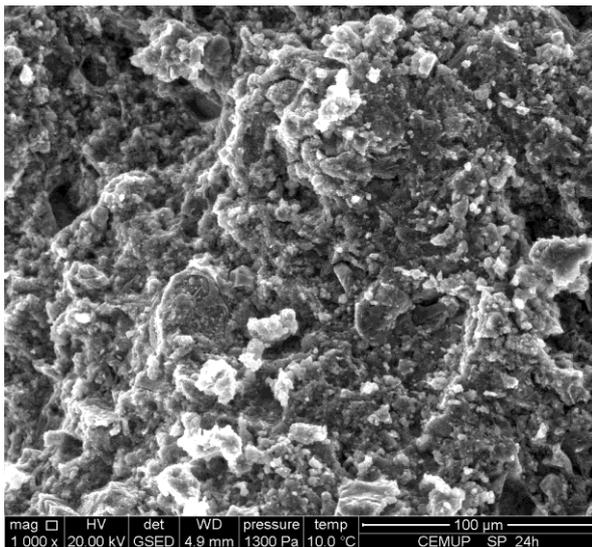
Fig.4.95 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 24 horas

Comparativamente com a pasta analisada anteriormente, com 20 horas de hidratação e superplastificante, nesta, com mais 4 horas de hidratação o gel CSH desenvolve-se a um ritmo mais elevado que as agulhas de etringite. Deste modo a etringite não é tão facilmente identificada em alguns locais da pasta encontrando-se coberta em grande parte das zonas analisadas pelo CSH, figuras 4.97 b) e 4.98 a).

Dependendo do processo de preparação do espécime, a superfície do grão pode-se separar da camada de hidratação envolvente devido a corte ou fractura; havendo um “descolamento” entre alguns elementos da hidratação. Na análise deste espécime foi detectado um caso onde possivelmente uma partícula de cimento ficou alojada na face oposta à que foi analisada no ESEM, visível na figura 4.96 b), sendo visível uma casca de constituintes da hidratação na superfície onde o grão de cimento existia. Surge aqui um exemplo do descrito em bibliografia sobre a descoberta de Hadley, relativamente à separação da casca de hidratação do grão de cimento devido a tensões causadas na preparação do espécime [4].

a)



b)

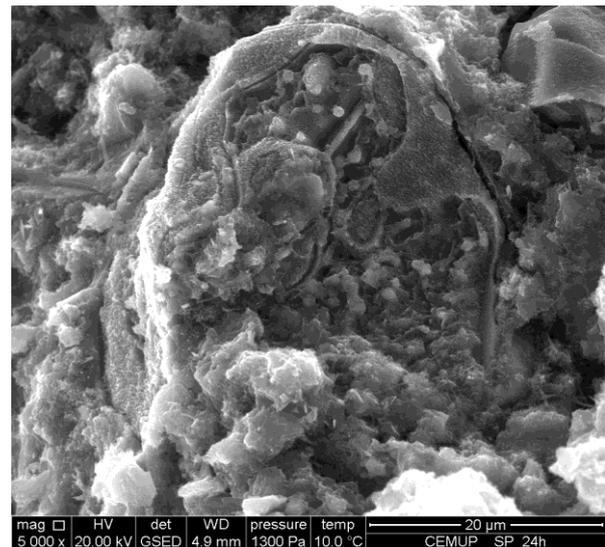


Fig.4.96 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

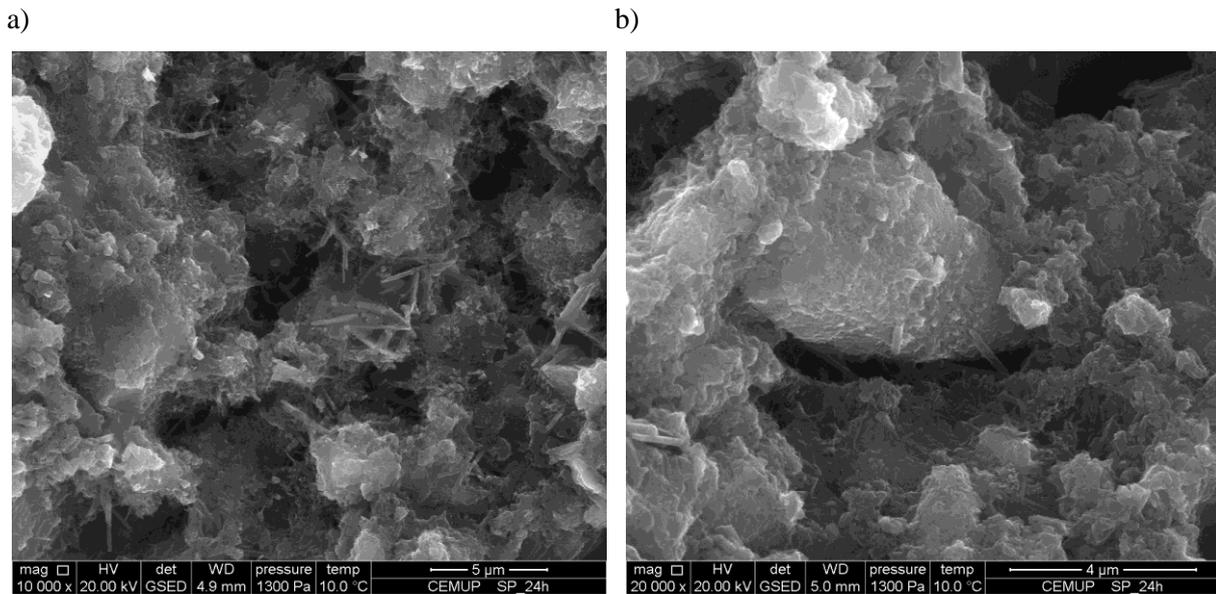


Fig.4.97 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 20000 b)

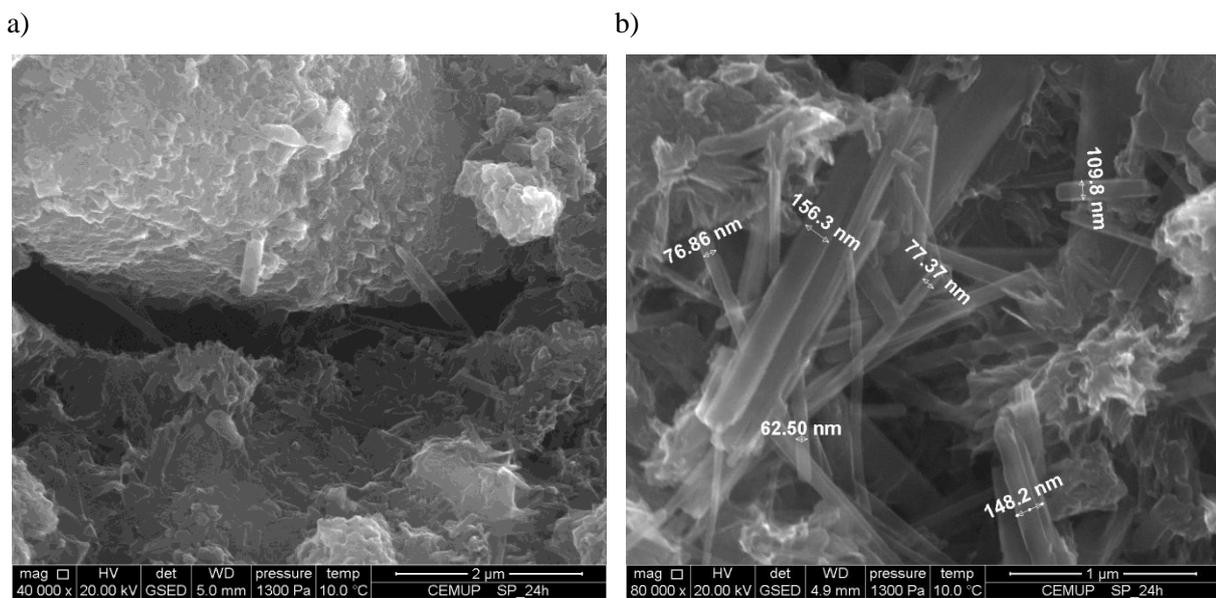


Fig.4.98 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com superplastificante, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

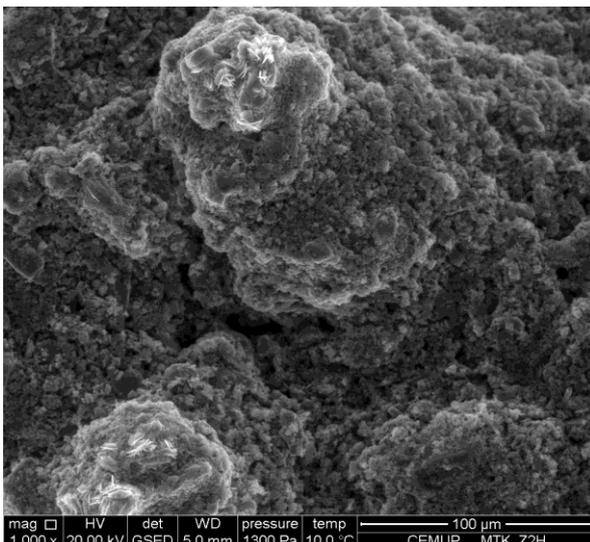
Após a análise das pastas de controlo e superplastificante, analisaram-se outras mais complexas. Ao cimento e superplastificante foi adicionado metacaulino de modo a estudar a hidratação ao longo das primeiras 24 horas.

Apesar de a análise das pastas cimentícias com metacaulino, “Sp + mtk Z” e “Sp + mtk N” ter sido simultânea, à imagem do que sucedeu com as pastas de controlo e com superplastificante e de modo a manter alguma coerência no trabalho, serão apresentados os resultados em separado. Assim apresenta-se primeiro o estudo da pasta com metacaulino internacional (Z) e apenas posteriormente as de metacaulino nacional (N).

- Transporte em tubo de plástico vedado da pasta “Sp + mtk Z”, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra,
  - Duas horas

Por comparação dos espécimes de duas horas de controlo e com superplastificante, com este, de metacaulino internacional e superplastificante (comparações considerando o mesmo modo de acondicionamento e transporte da amostra e preparação do espécime); todas elas apresentam cristais à superfície, embora nesta observação sejam mais nítidos e tenham maior relevo, figura 4.95 b) Continuando a análise, agora em relação às zonas analisadas, onde os cristais de gesso não são visíveis, figura 4.100, em comparação com figuras 4.65 e 4.66 (controlo) e a 4.84 b) (Sp); não há substanciais diferenças em relação à microestrutura envolvente dos grãos de cimento. A única diferença é que apesar do estado pastoso que a pasta “Sp + mtk Z” apresenta para esta idade inicial, a sua consistência é superior às que não contêm metacaulino e daí poderá advir uma menor quantidade de água no espécime.

a)



b)

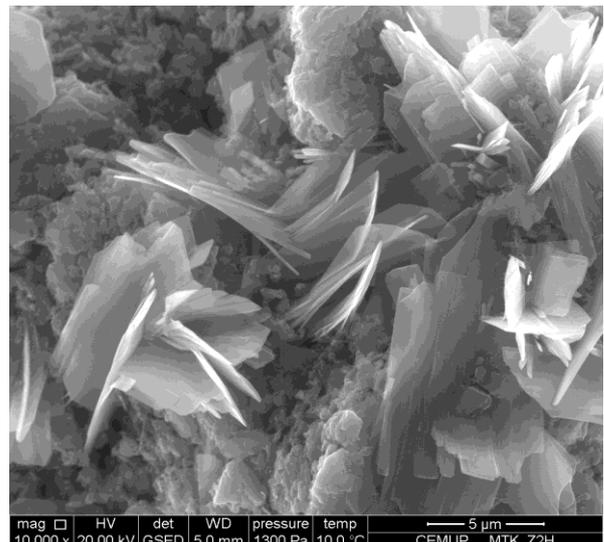


Fig.4.99 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

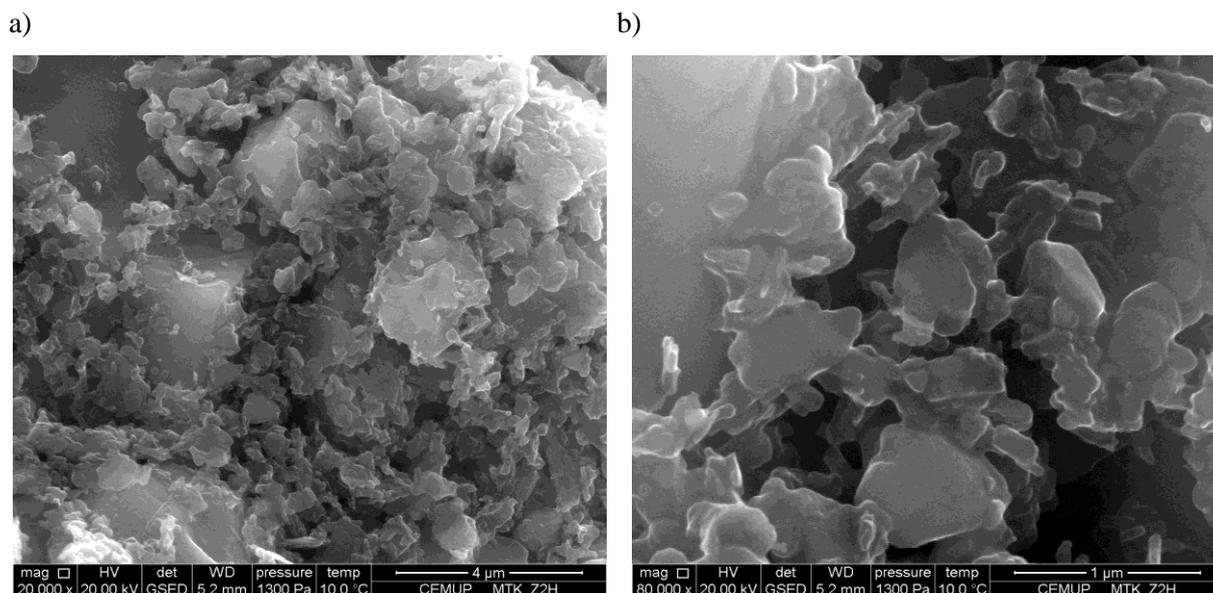


Fig.4.100 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

No início da observação deste espécime com metacaulino, desde logo foi verificada a existência de inúmeros “micro-cumes” onde, no topo era visível a existência de cristais cruzados – figura 4.99. Para proceder à sua análise foram realizadas algumas análises EDS – figura 4.101 a) – de modo a determinar os elementos constituintes desses cristais/placas tendo-se chegado à conclusão que certamente seriam placas de gesso, pelas elevadas quantidade de cálcio, enxofre e oxigénio.

Estas placas apresentam-se muito “limpas” e pela sua tendência para aparecerem à superfície da pasta pode-se mesmo colocar a questão se a sua existência não poderá estar relacionada com o processo de preparação do espécime. Possivelmente algum gesso, ainda não combinado, cristaliza durante a preparação do espécime, observando-se várias placas em direcções opostas, num estado muito puro e recente, o que poderá indicar a cristalização imediatamente após a preparação do espécime ou imediatamente antes da observação do mesmo.

Quando o EDS é feito “exclusivamente” nas placas de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – figura 4.101 a) – o enxofre e o potássio encontram-se com elevadas percentagens, variando em conjunto e mantendo alguma relação quando a análise não é executada sobre as placas, figuras 4.101 b) e c) A existência do enxofre em conjunto com o cálcio e oxigénio pode ser um indicador da existência de sulfato de cálcio hidratado, e a presença do alumínio, cálcio, silício, magnésio, ferro, titânio e sódio (e potássio) será associado ao cimento e metacaulino.

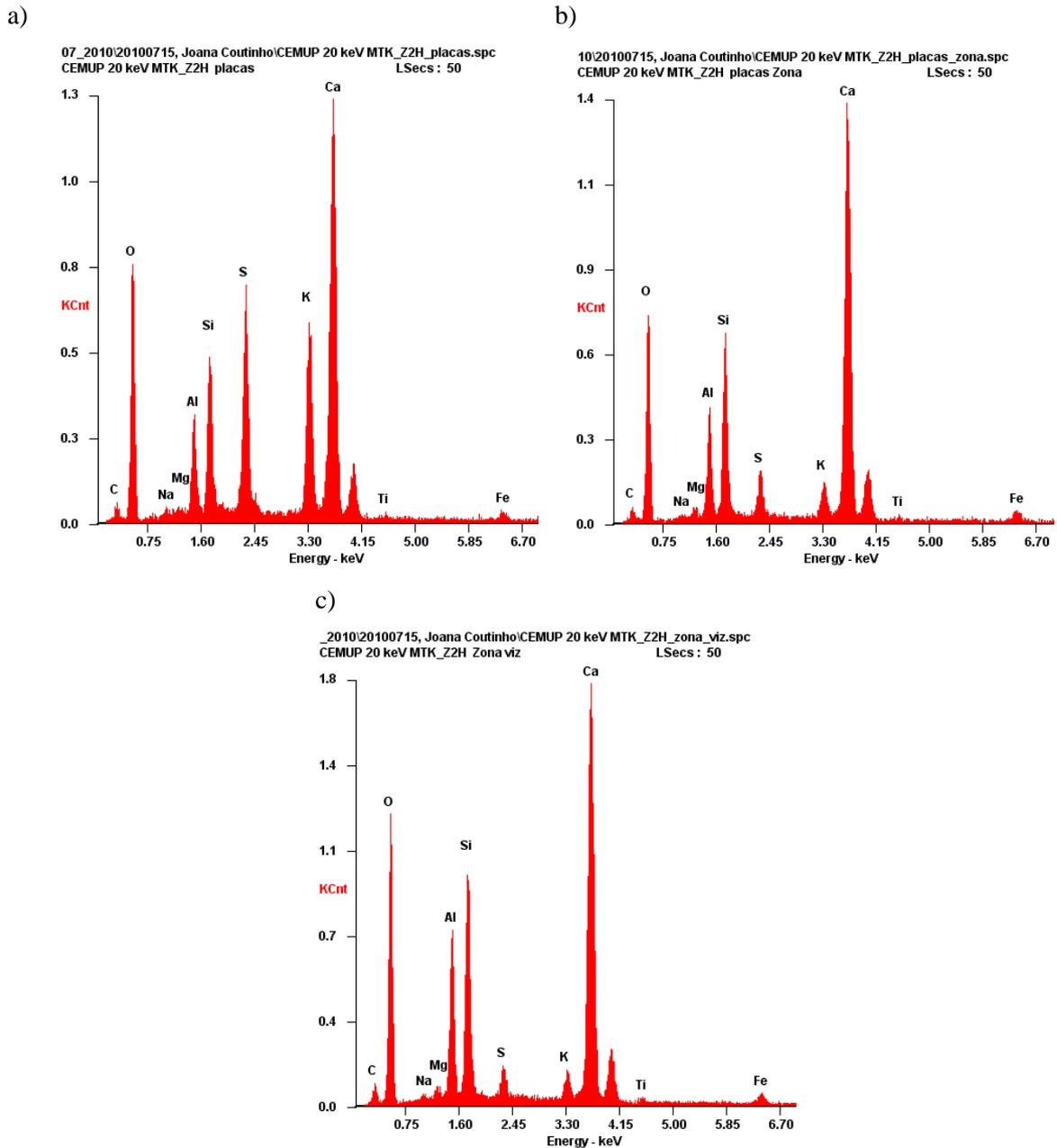


Fig.4.101 – Espectros EDS relativos a 3 zonas distintas apresentadas na figura 4.99:

- a) Sobre o volume de cristais expostos na figura 4.99 b),
- b) Sobre a zona onde os cristais estão presentes, envolvendo os restantes compostos,
- c) Sobre uma zona vizinha à analisada no espectro b), onde não foram identificados cristais.

○ 5 horas

Observando a amostra relativa à pasta “Sp + mtk Z” com 5 horas de hidratação, esta apresentou uma elevada complexidade de compostos, verificando-se uma localização aleatória dos componentes identificados. O metacaulino, aleatoriamente disperso, surge no interior da pasta com placas de gesso,

de aspecto distinto das apresentadas na figura 4.99 b), grãos de cimento e outros produtos da hidratação, ainda subdesenvolvidos – figura 4.102 b) e 4.103 a).

Os compostos como o gel CSH e o hidróxido de cálcio, encontram-se numa fase precoce do seu desenvolvimento, tendo sido envolvidos pela água existente na amostra ou, em alguns casos, não são diferenciáveis. Apenas numa minoria de áreas, com elevadas ampliações, estes produtos da hidratação são visíveis; como no caso da fina estrutura presente na figura 4.103 b).

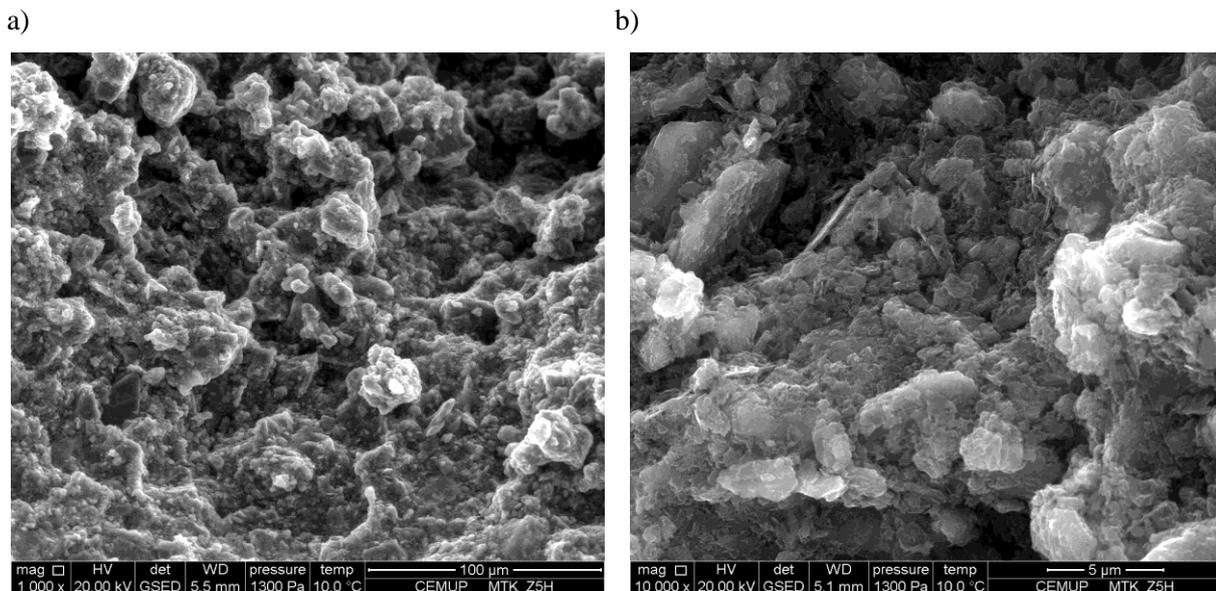


Fig.4.102 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

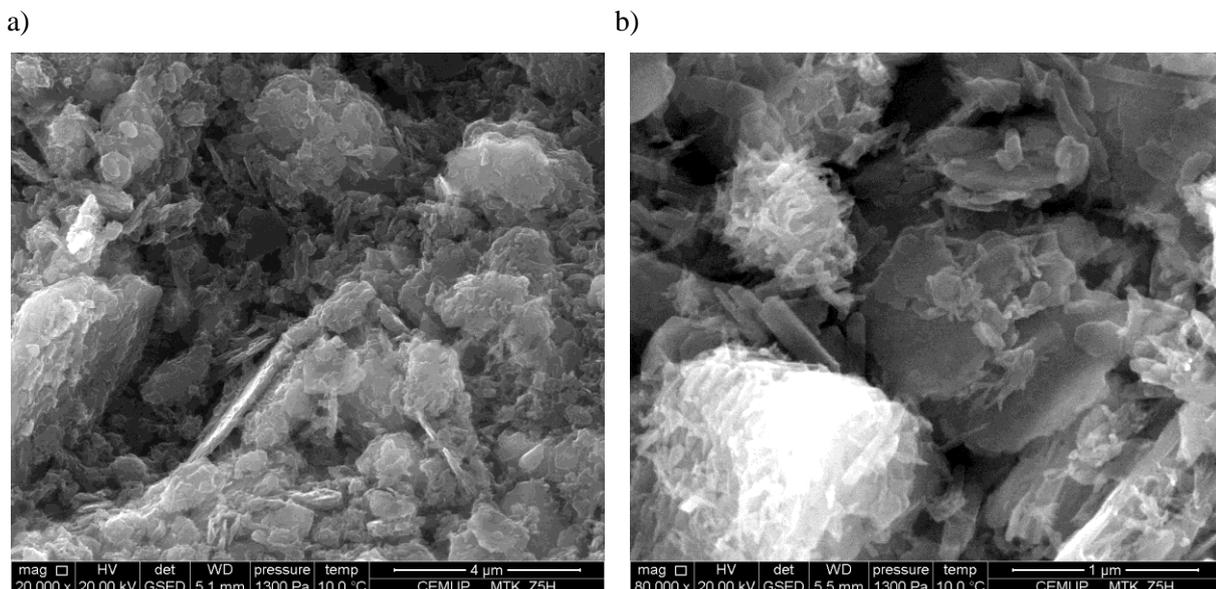


Fig.4.103 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

- 8 horas

Observando esta amostra e comparando com a de 5 horas de hidratação, ambas relativas à pasta “Sp + mtk Z”, nenhuma modificação é identificada em termos gerais na microestrutura, comparando as figuras 4.103 a) e 4.105 a) A hidratação, possivelmente, ainda não atingiu a fase correspondente ao período de indução, não se verificando ainda grande desenvolvimento dos produtos. Na figura 4.105, estão presentes as principais características identificadas relativamente à amostra de 5 horas “Sp + mtk Z” – complexidade e presença de metacaulino.

Em relação às placas de gesso que aparentemente cristalizaram com o processo de preparação do espécime, idênticas às encontradas na amostra de duas horas “Sp + mtk Z” – figura 4.99 b) – foram novamente identificadas e são visíveis na figura 4.104 b).

De modo a confirmar o fenómeno da cristalização presenciado para o espécime com duas horas de hidratação – figuras 4.99 e 4.101 – a análise elementar foi também executada para a amostra observada com 8 horas de hidratação – figuras 4.104 e 4.106.

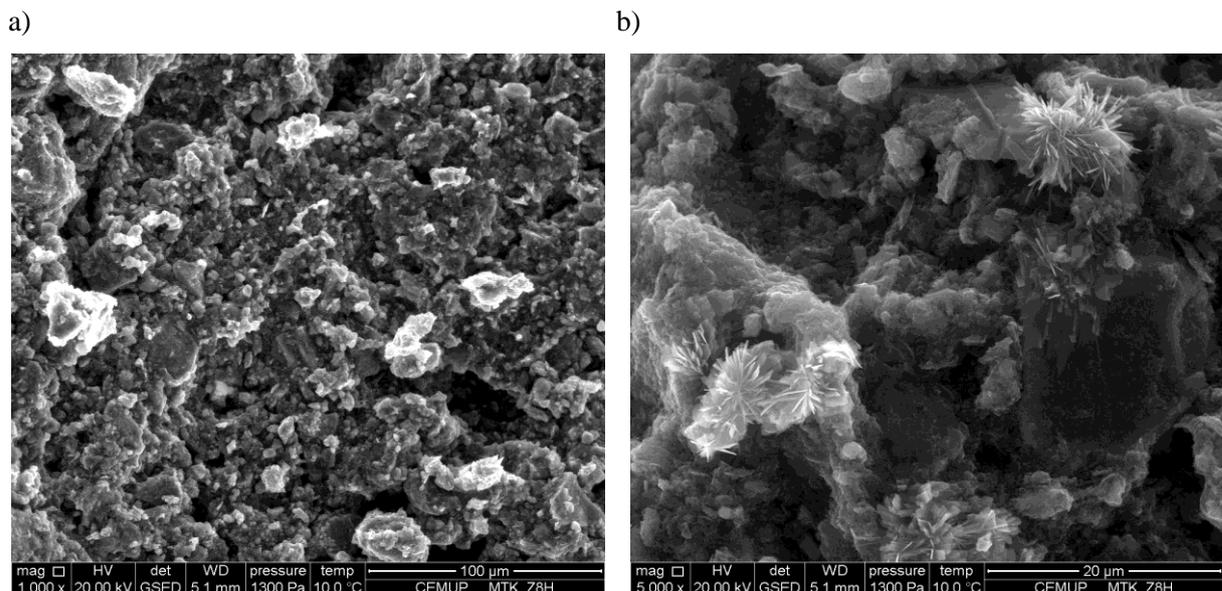


Fig.4.104 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

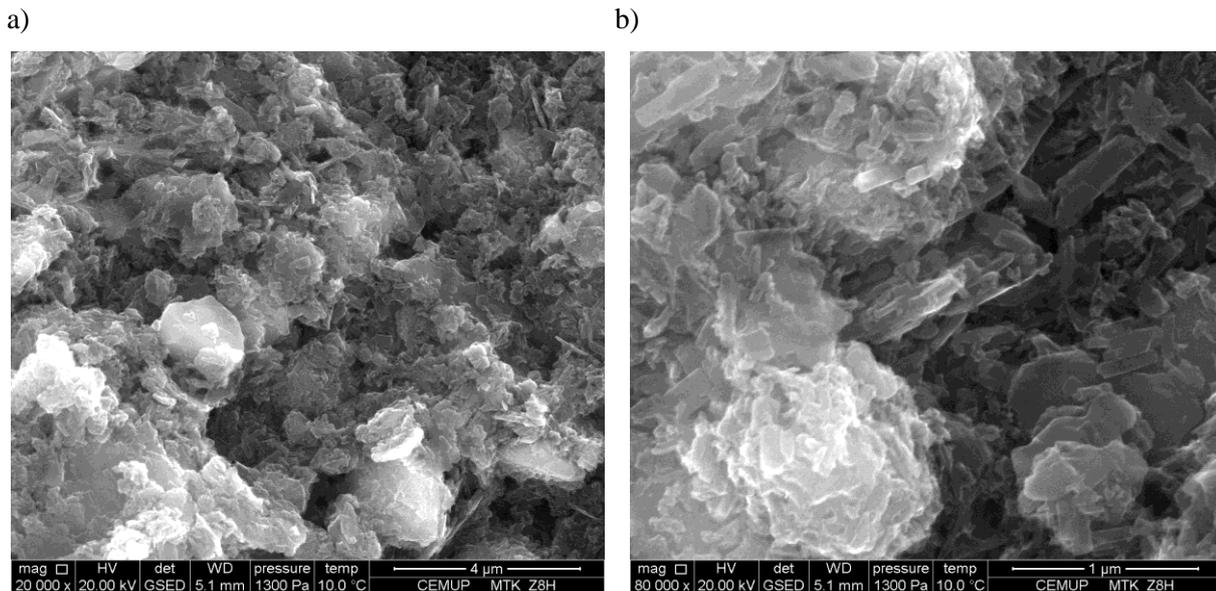
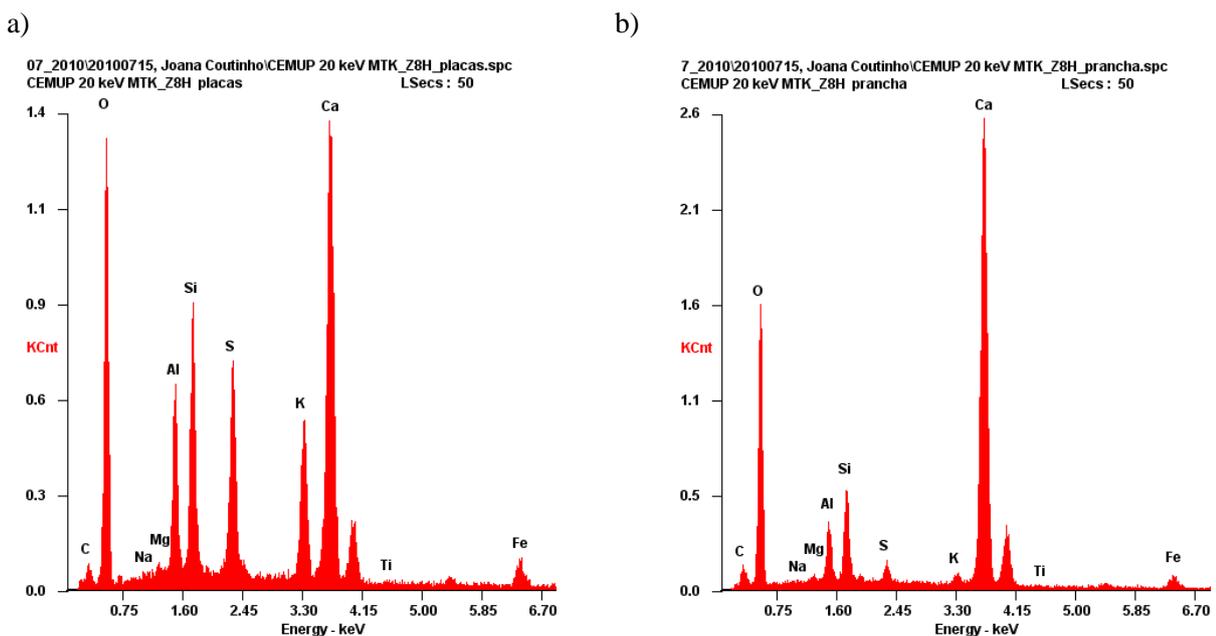


Fig.4.105 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

As conclusões retiradas por análise da figura 4.101 podem-se estender para a análise dos espectros da figura 4.106. Foram identificados novamente os elementos enxofre e potássio, continuando a apresentar estreita relação, o que não deixa de suscitar alguma curiosidade. As figuras 4.106 c) e d) são muito idênticas às 4.101 b) e c), confirmando a lentidão da reacção até esta fase. O espectro EDS da figura 4.106 b) foi obtido com base numa análise em cima da placa à qual as placas de “gesso” estão juntas; parecendo evidente tratar-se de uma placa de hidróxido de cálcio, devido à elevada quantidade relativa de cálcio e oxigénio.



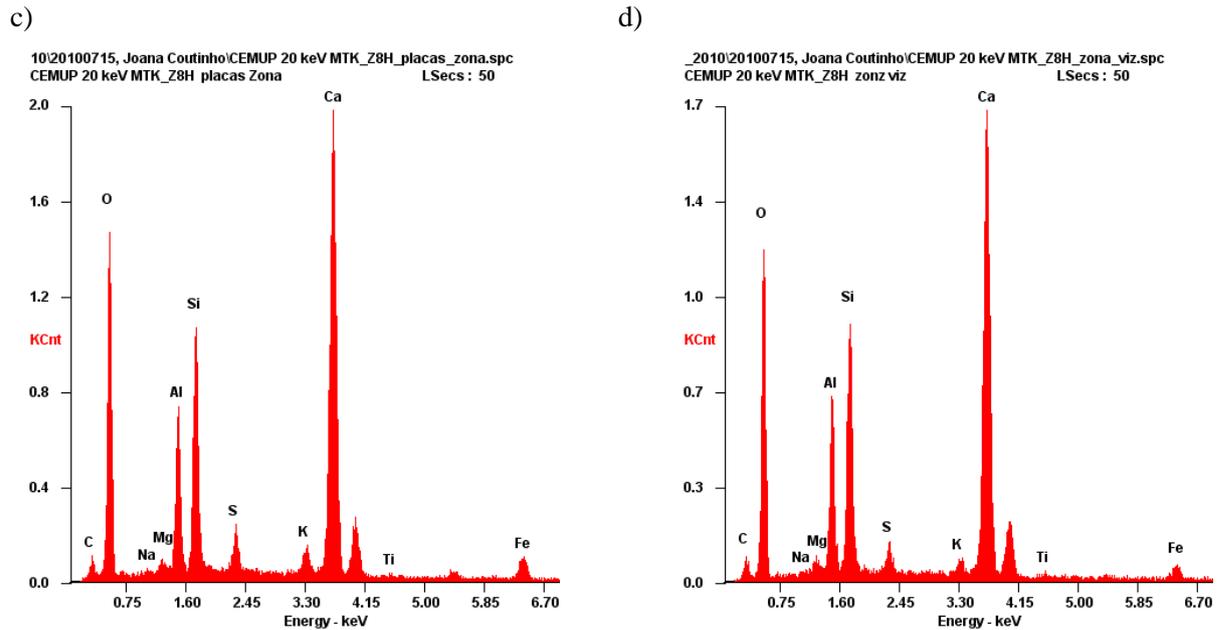


Fig.4.106 – Espectros EDS relativos a 4 zonas distintas da pasta “Sp + mtk Z”, com 8 horas de hidratação:

- a) Sobre o volume de cristais expostos no topo da figura 4.104 b),
- b) Sobre a placa onde os cristais aparentam estar acoplados, no topo da figura 4.104 b),
- c) Sobre a zona onde os cristais e a placa estão presentes, envolvendo os restantes compostos,
- d) Sobre uma zona vizinha à analisada no espectro c), onde não foram identificados cristais.

○ 12 horas

Com 12 horas de hidratação, a amostra apresenta um desenvolvimento visível na hidratação. São identificáveis diferenças relativas à composição da pasta no seu todo e dos seus produtos. A estrutura fina, nomeadamente etringite e o gel CSH (que se apresenta “mais discreto” na generalidade das pastas com metacaulino) são visíveis na microestrutura – figura 4.108 b) – enquanto o aspecto contínuo dos constituintes, possivelmente relacionado com a consistência da amostra nesta fase, é outra característica – figura 4.108 a).

A pasta com metacaulino parece apresentar um aspecto geral mais contínuo que a de controlo, para a mesma idade de hidratação, comprovado por confronto da figura 4.72 com a 4.107.

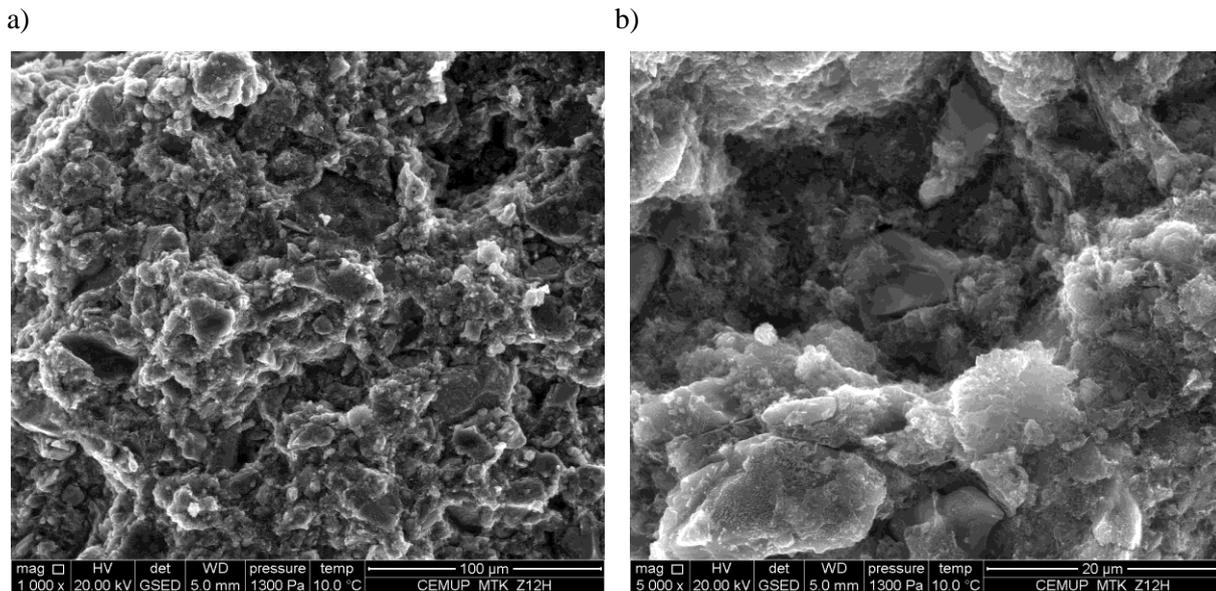


Fig.4.107 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 5000 b)

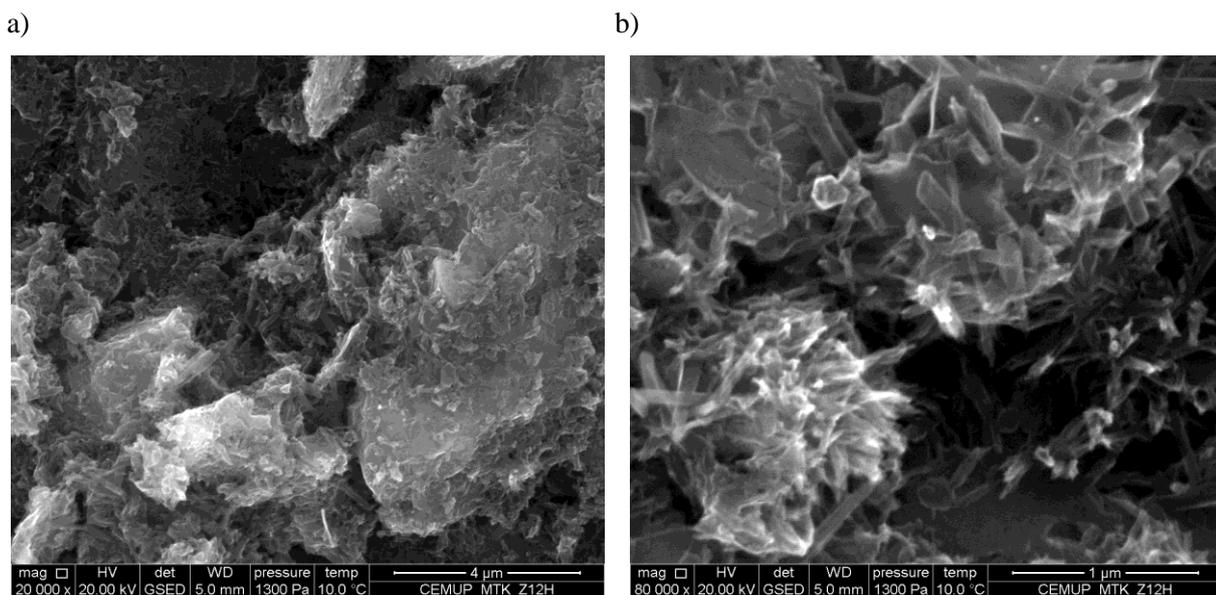


Fig.4.108 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

- 16 horas

As conclusões apresentadas para as 12 horas e para as 16 horas, em resultado da análise dos espécimes, não variam significativamente. A microestrutura continua o seu desenvolvimento, preenchendo os espaços, contribuindo assim para o estado cada vez mais endurecido da pasta.

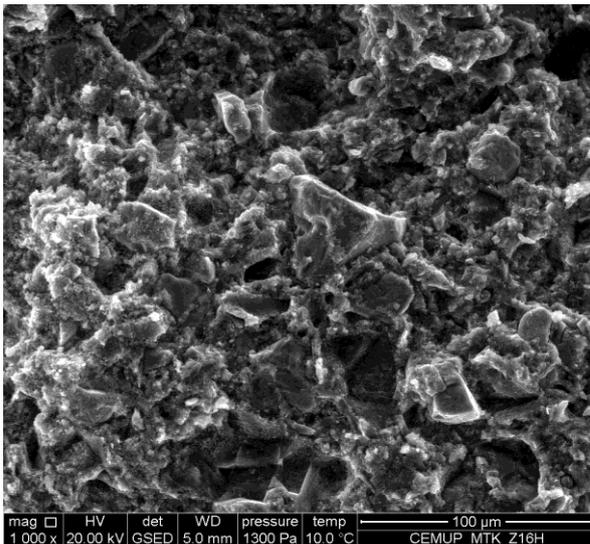
Apesar do elevado preenchimento da pasta, existem zonas bastante distintas como é caso das apresentadas nas figuras 4.109 b) e 4.110 a), para a mesma ampliação. Na figura 4.110 a) a superfície

apresenta-se preenchida, não se visualizando volume de vazios significativo, ao contrário da figura 4.109 b) onde não só a estrutura interna é mais facilmente visível como se distinguem produtos de hidratação como a etringite. À medida que o gel CSH cresce e ganha maior consistência encobre os restantes compostos da microestrutura e estes deixam de ser visíveis com facilidade.

O gel CSH apresenta-se com uma estrutura ligeiramente distinta da que era observada nas pastas de controlo e com superplastificante. A fina estrutura das figuras 4.78 b), 4.93 b) que tinha sido identificada como típica do gel CSH não foi visível.

Foi identificado em toda a superfície do espécime um número bastante elevado de cristais de etringite, com estrutura física de finas e compridas partículas de forma prismática – figuras 4.109 b) e 4.110 b).

a)



b)

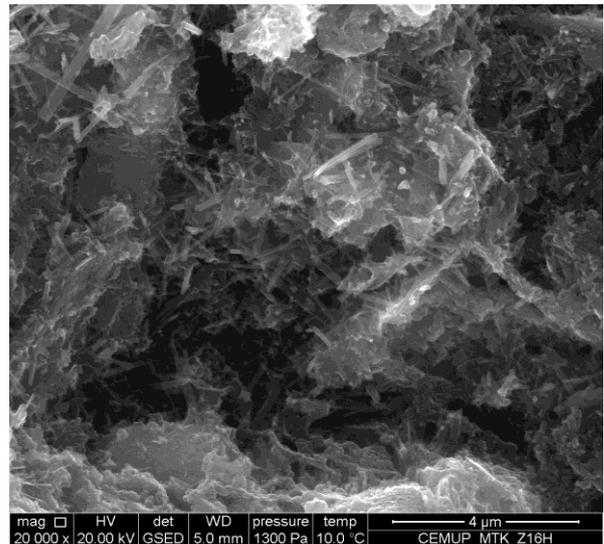
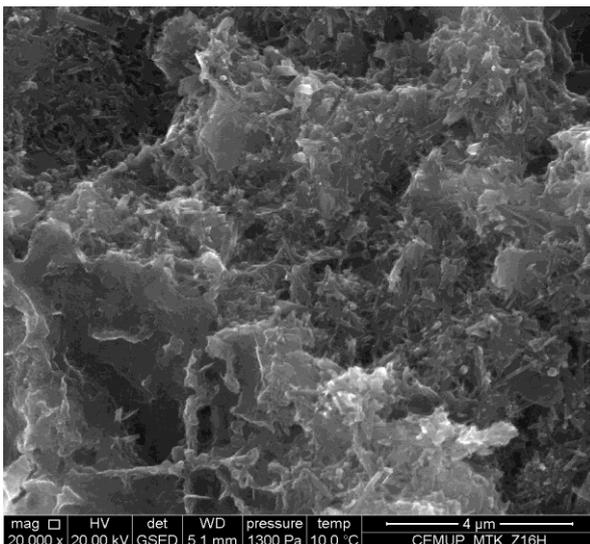


Fig.4.109 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

a)



b)

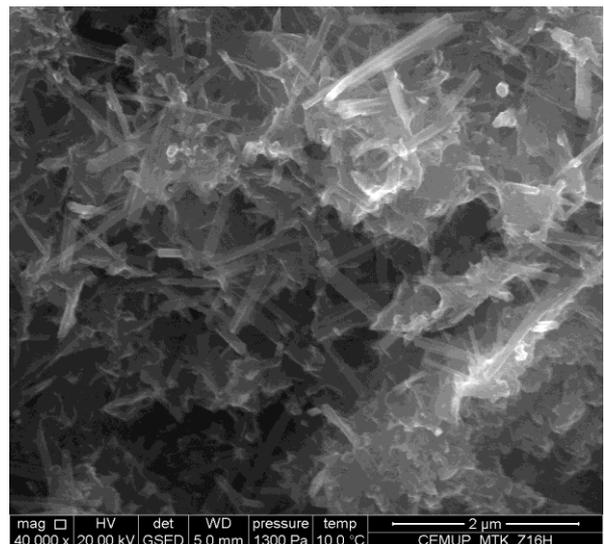


Fig.4.110 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 40000 b)

- 20 horas

A análise deste espécime, com 20 horas, vem no seguimento do que foi analisado nas amostras “Sp + mtk Z” a partir das 12 horas. A estrutura é muito compacta e existe dificuldade em identificar estruturas finas embora elas existam, numa zonas mais diferenciadas que noutras. Nas imagens apresentadas na figura 4.112, para a mesma ampliação de 80000 vezes, a figura 4.112 a) apresenta uma estrutura muito mais fina que a figura 4.112 b), mais compacta.

Uma diferença em relação à observação anterior, com 16 horas de hidratação, foi a reduzida quantidade de etringite visível; que se realçou nas figuras 4.109 b) e 4.110 b). Possivelmente nesta fase o CSH cresceu de forma mais acentuada que a etringite envolvendo-a.

Em relação à amostra de 20 horas, mais uma vez, e à semelhança do observado para as 12 e 16 horas de “Sp + mtk Z” não são visíveis cristais de hidróxido de cálcio.

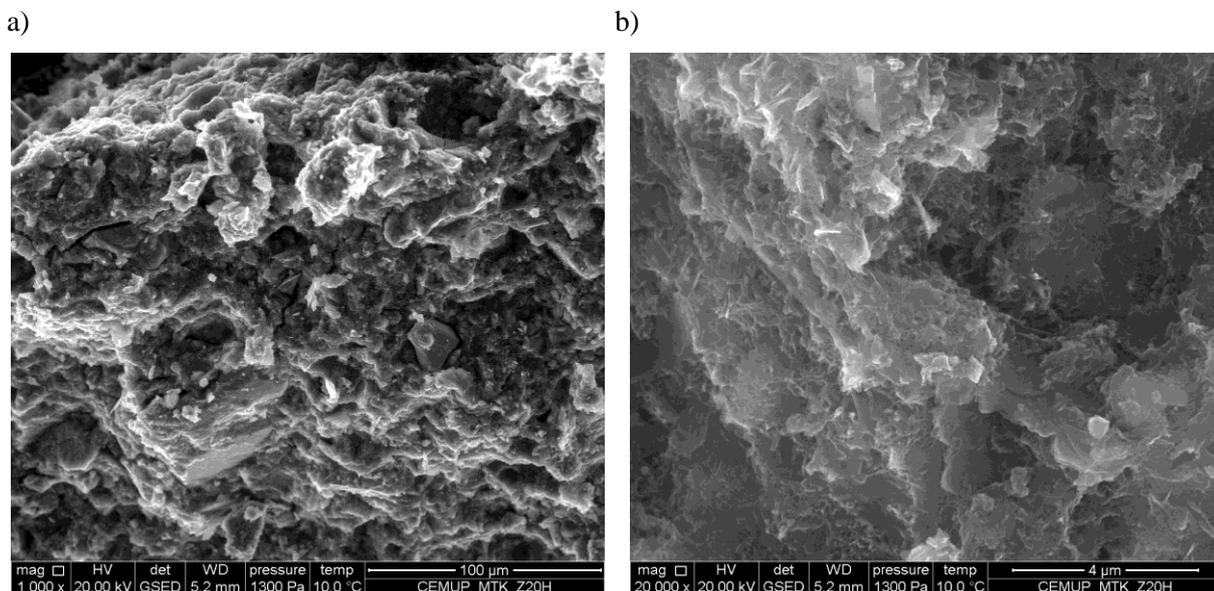
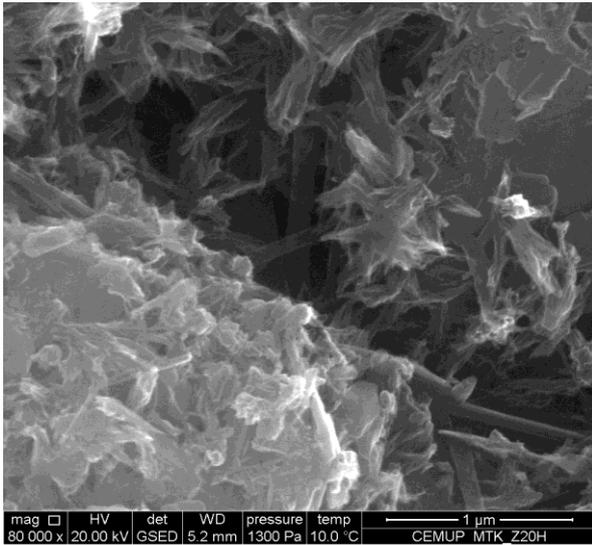


Fig.4.111 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 20000 b)

a)



b)

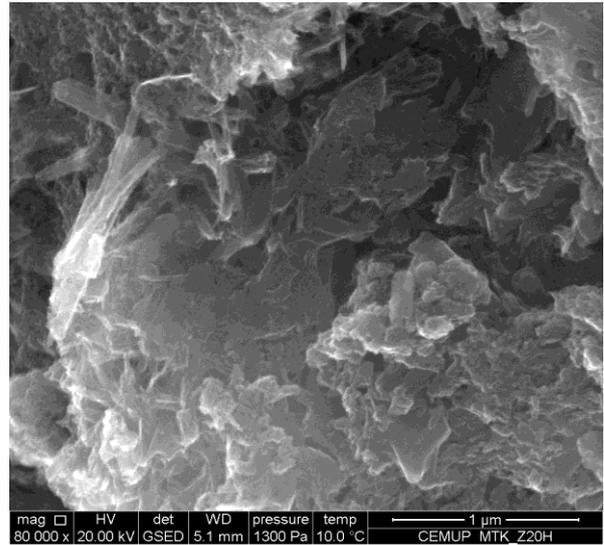


Fig.4.112 – Imagens, no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

- 24 horas

Imagens idênticas à apresentada na figura 4.114 a), com superfície contínua, estrutura fina dificilmente encontrada e zonas com produtos de hidratação praticamente cobertos, puderam ser observadas durante a análise do espécime em zonas distintas das apresentadas.

Casos analisados em outras idades como a elevada quantidade de partículas alongadas e prismáticas, a etringite, visível nas figuras 4.109 b) e 4.110 b) foi também visível nesta amostra com 24 horas – figura 4.113 b).

Embora dificilmente visível, a estrutura fina – figura 4.114 b) – foi também encontrada na observação da superfície do espécime.

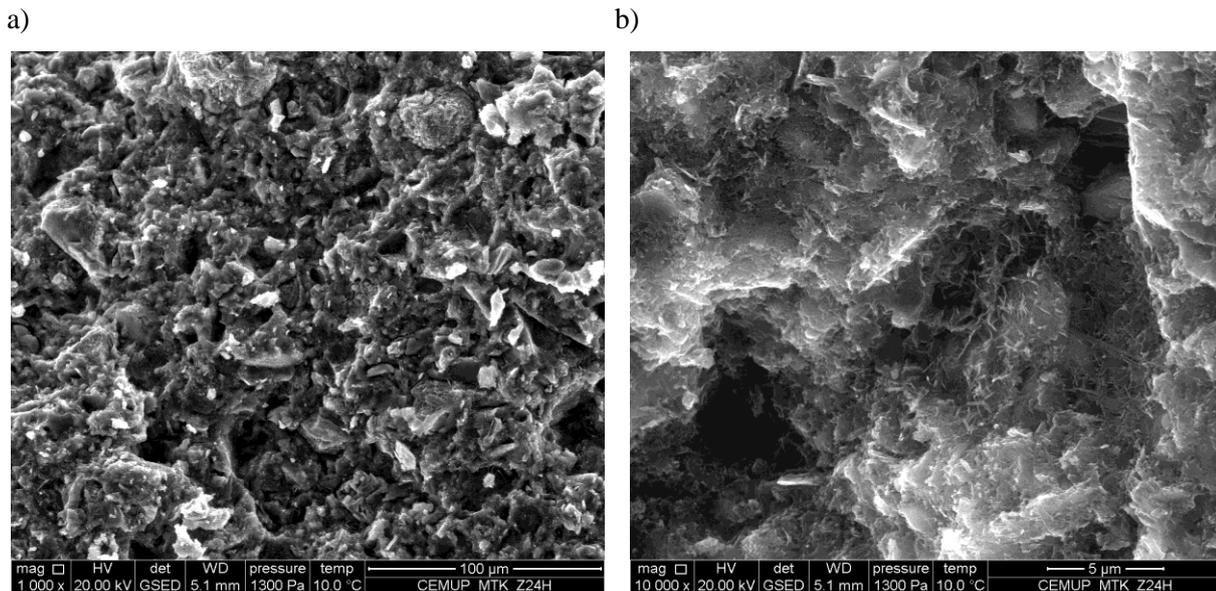


Fig.4.113 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

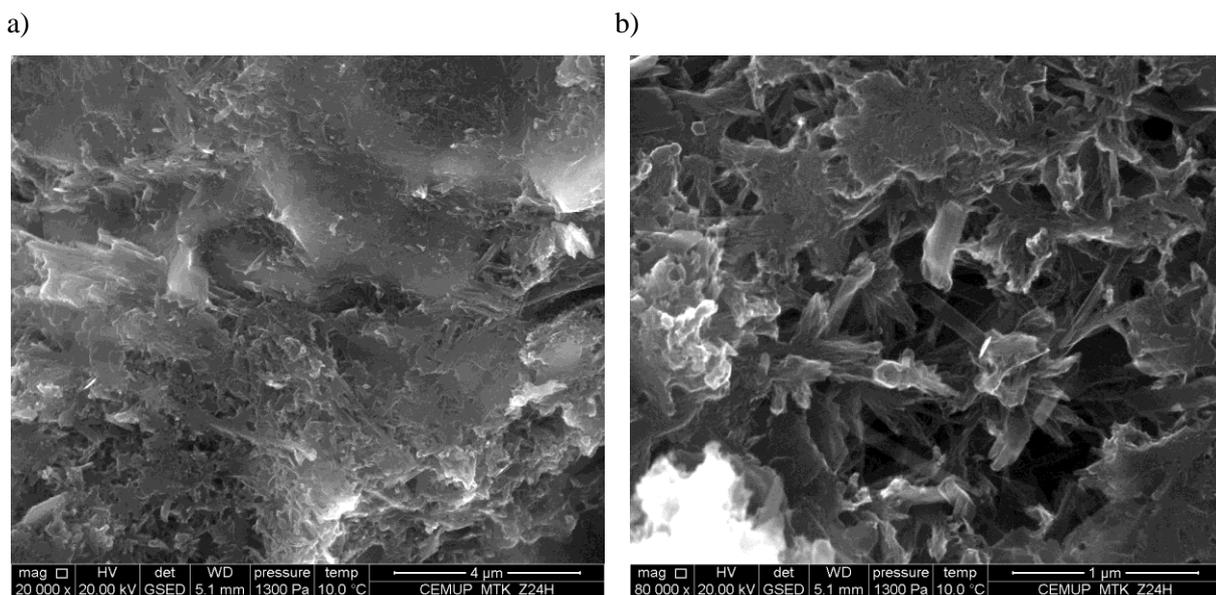
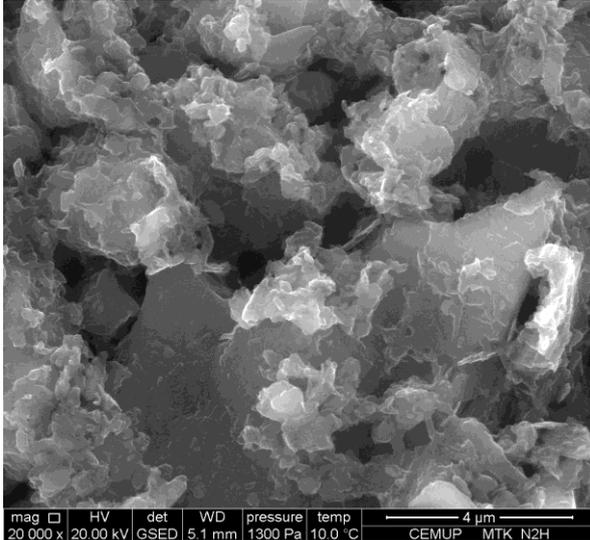


Fig.4.114 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk Z”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

Em termos de organização do trabalho presente, em virtude de as amostras de base cimentícia com metacaulino nacional e internacional se terem revelado bastante idênticas em termos de disposição e desenvolvimento dos constituintes, será de seguida, apresentado um número menor de imagens do que as apresentadas em relação às amostras “Sp + mtk Z”, de controlo ou com superplastificante, para as várias idades de hidratação. Também em termos de conclusões, em vez de serem apresentadas após cada sequência de imagens apenas serão apresentadas no final das figuras 4.124 e 4.125, pelas mesmas razões.

- Transporte em tubo de plástico vedado da pasta “Sp + mkt N”, dentro de recipiente isotérmico e com arrefecimento prévio da amostra,
  - Duas horas

a)



b)

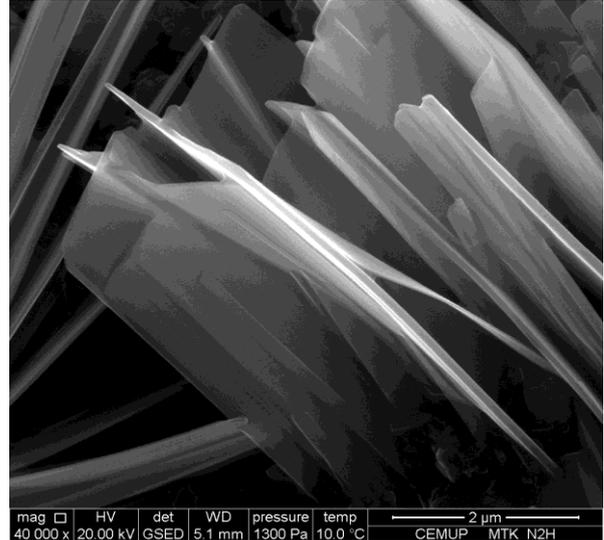
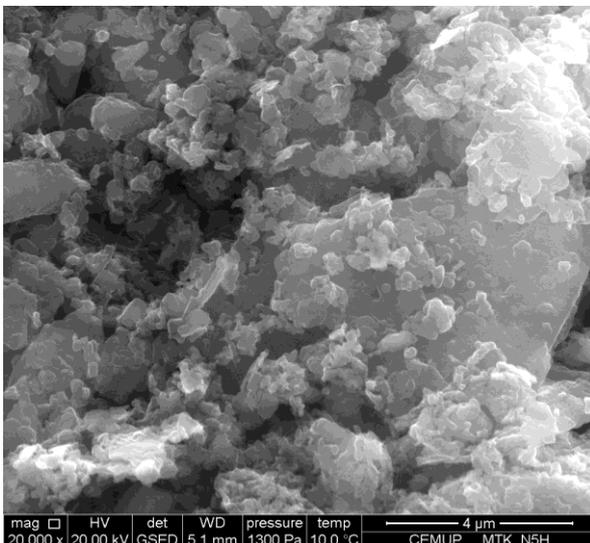


Fig.4.115 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mkt N”, com duas horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 40000 b)

- 5 horas

a)



b)

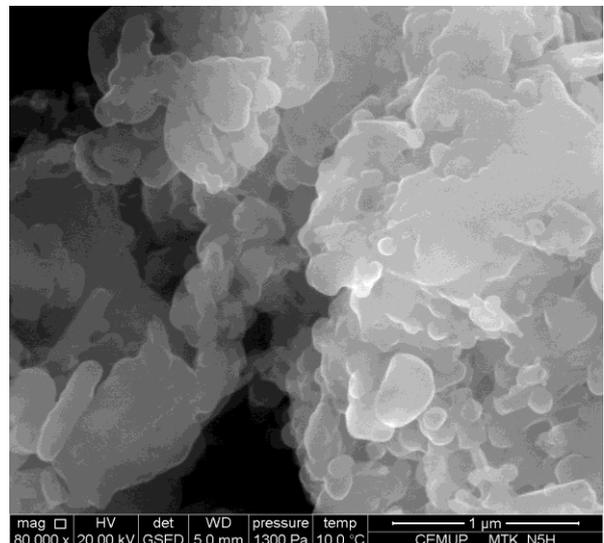
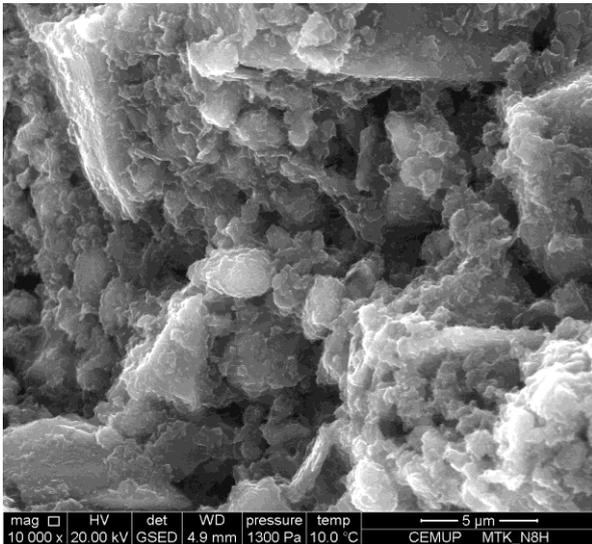


Fig.4.116 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mkt N”, com 5 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

○ 8 horas

a)



b)

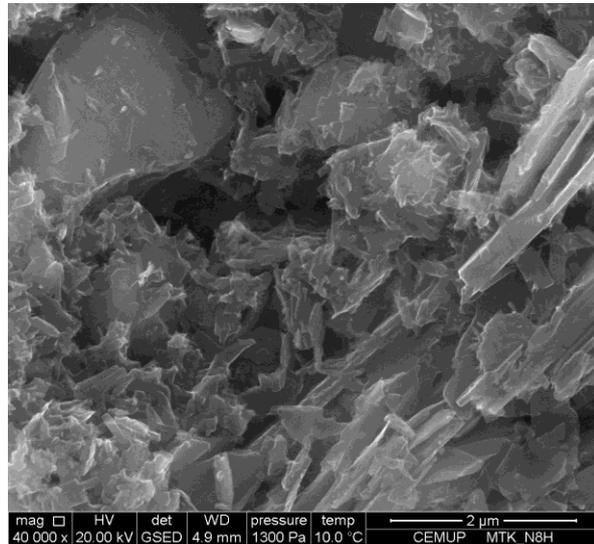
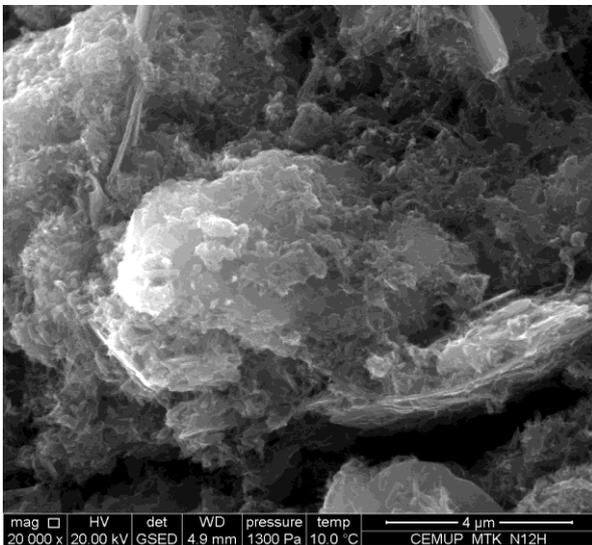


Fig.4.117 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 8 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 40000 b)

○ 12 horas

a)



b)

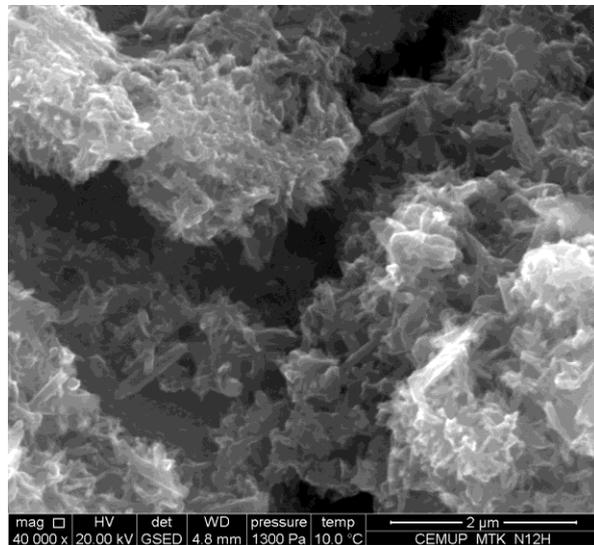
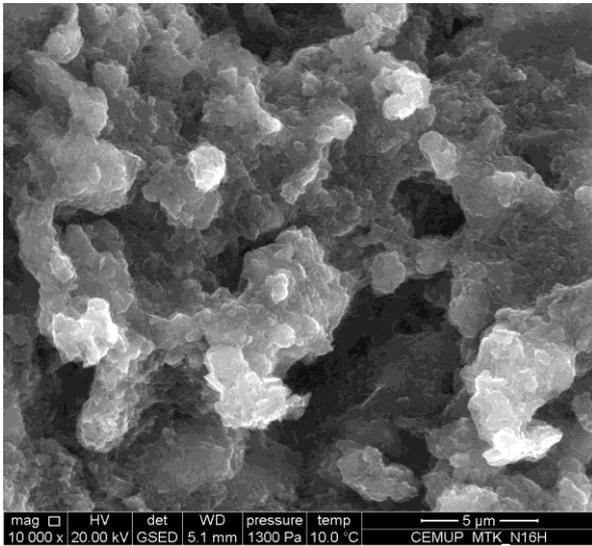


Fig.4.118 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 12 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 40000 b)

o 16 horas

a)



b)

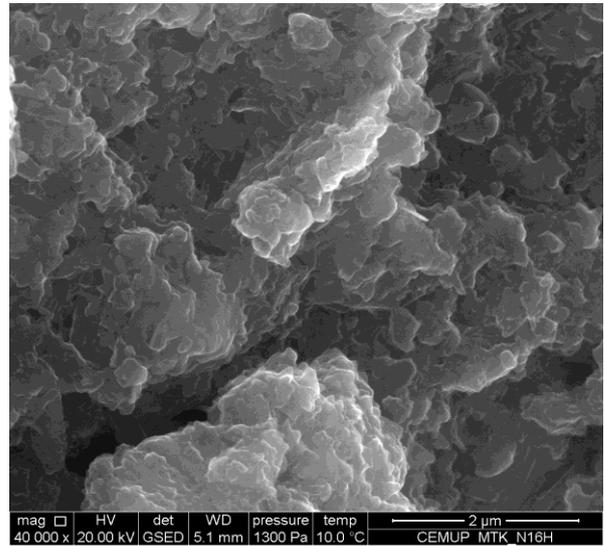
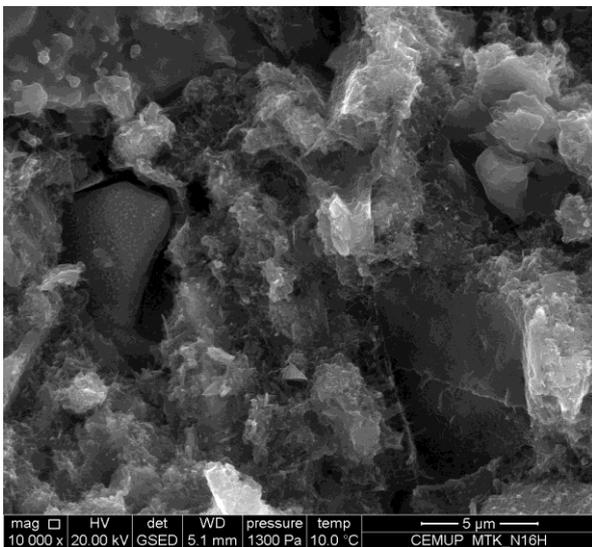


Fig.4.119 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 40000 b)

a)



b)

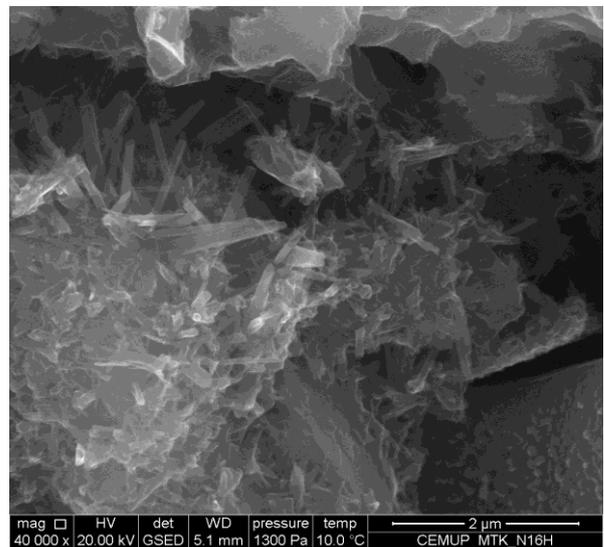
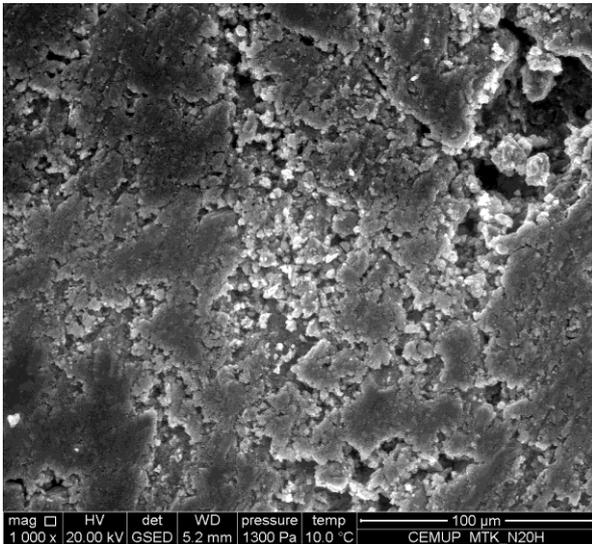


Fig.4.120 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 16 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 10000 a) e X 40000 b)

○ 20 horas

a)



b)

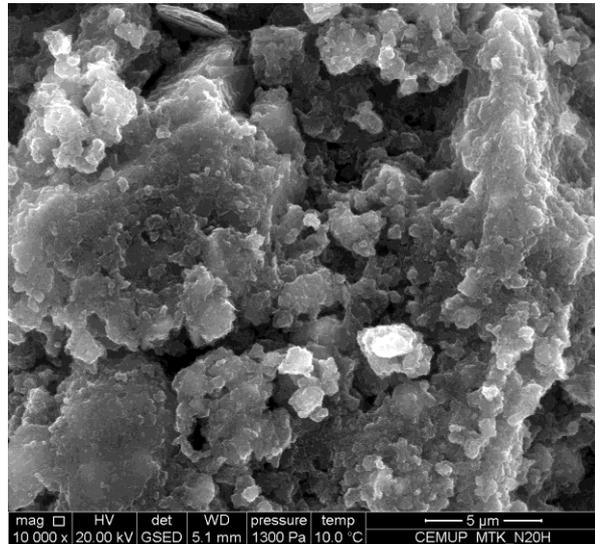
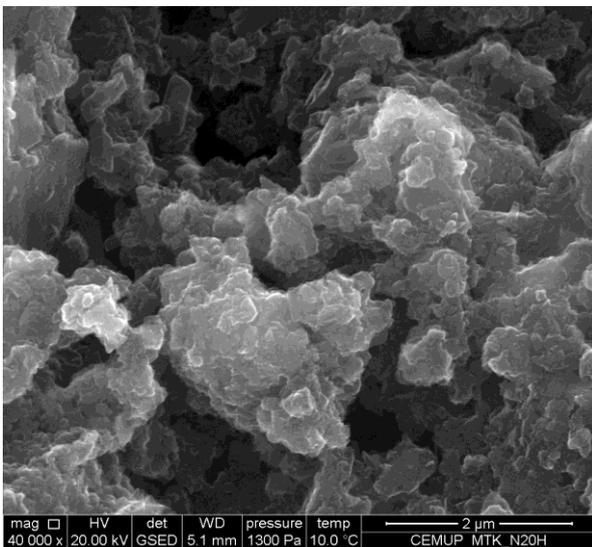


Fig.4.121 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 1000 a) e X 10000 b)

a)



b)

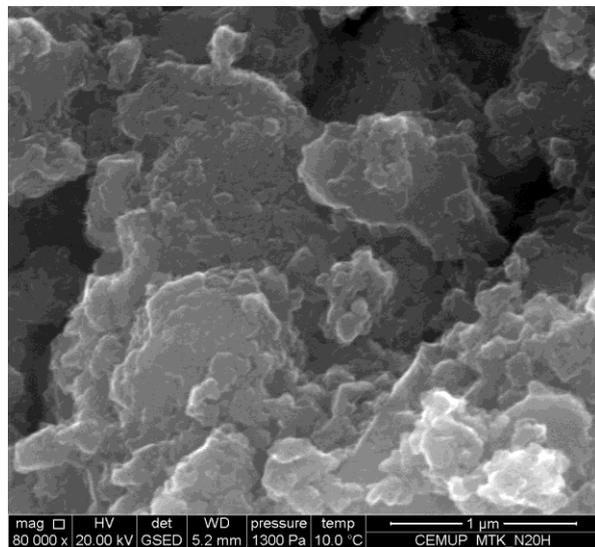
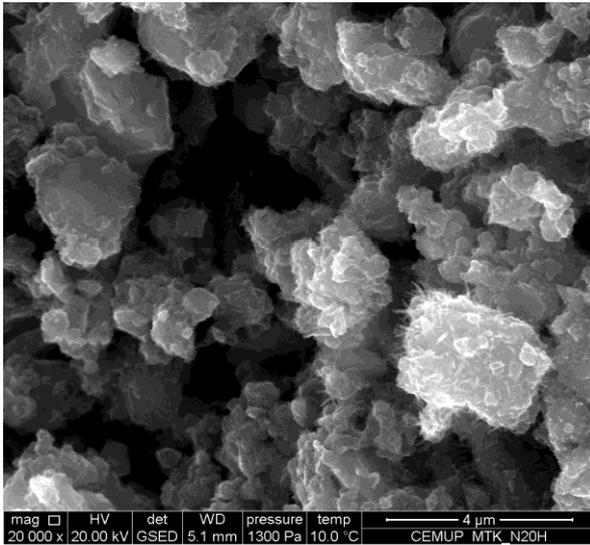


Fig.4.122 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

a)



b)

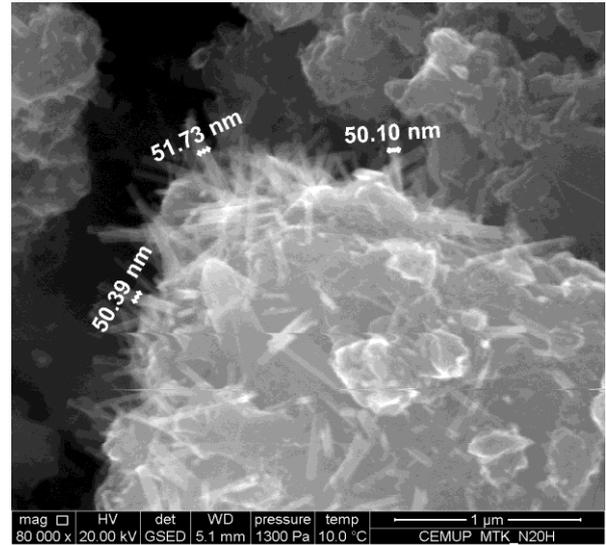
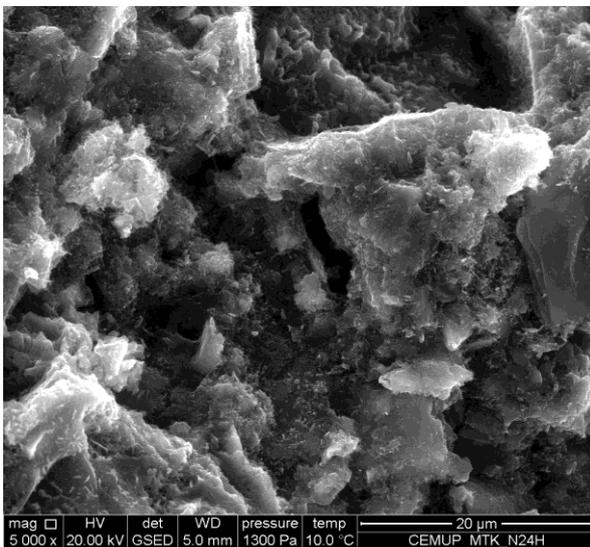


Fig.4.123 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 20 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 20000 a) e X 80000 b)

○ 24 horas

a)



b)

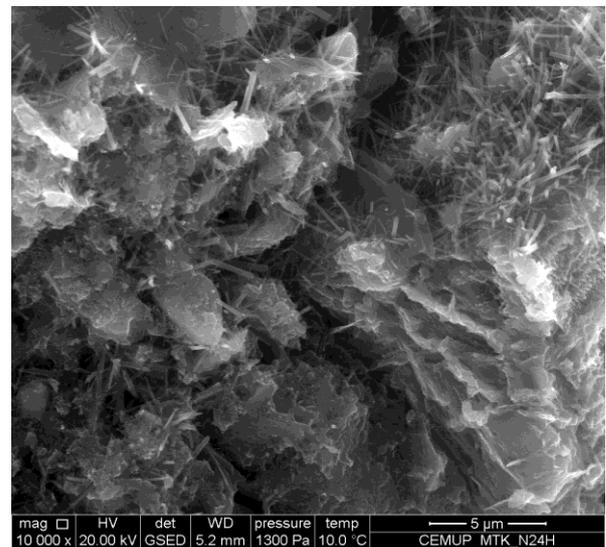


Fig.4.124 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 5000 a) e X 10000 b)

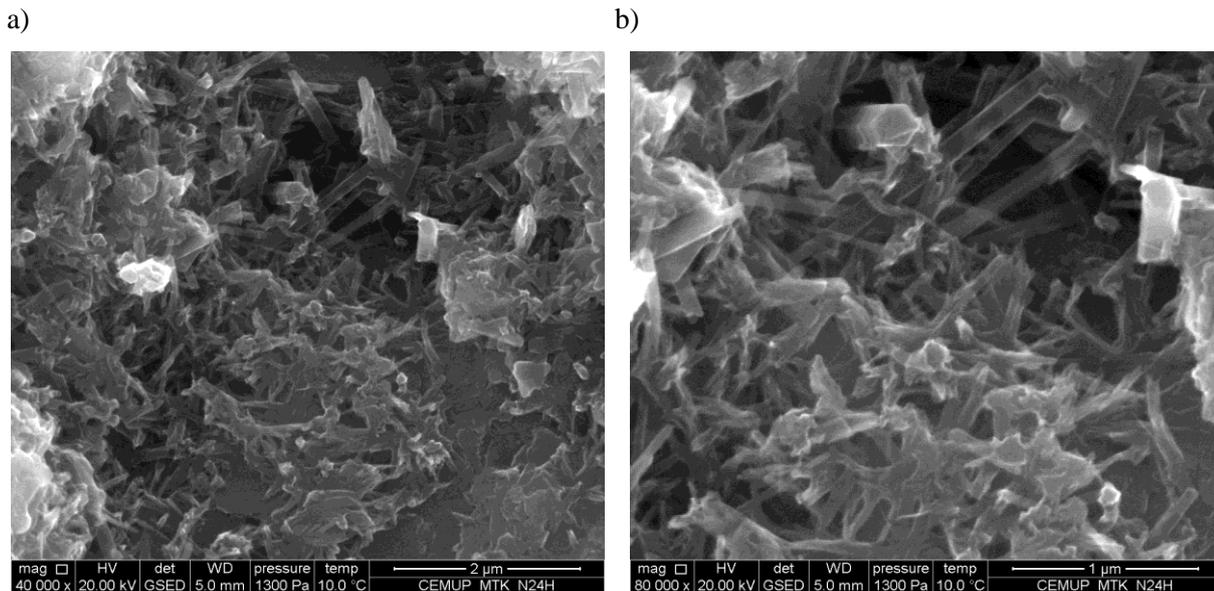


Fig.4.125 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta “Sp + mtk N”, com 24 horas de hidratação, transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliações de X 40000 a) e X 80000 b)

Todas as pastas com metacaulino nacional apresentam grandes semelhanças com as de metacaulino internacional, à excepção da pasta de metacaulino nacional com 20 horas. Nesta pasta parece haver um retrocesso no processo de hidratação, uma vez que os produtos de hidratação identificados com 4 horas menos, apresentam uma quantidade de produtos superior.

Para as amostras de metacaulino semelhantes, as conclusões retiradas do estudo do metacaulino internacional podem-se repetir, visto não haver nada que distinga claramente a influência do tipo de metacaulino (internacional do nacional) no seio da pasta de cimento hidratada.

A única diferença visível prende-se com a trabalhabilidade. A do metacaulino nacional é bastante superior à do internacional e tal facto poderá estar relacionado com factores como eventuais diferenças de massa volúmica, superfície específica, forma das partículas e composição química.

Ambas as pastas com metacaulino apresentaram, para o estado fresco, fluidez bastante inferior à que foi observada nas pastas de controlo e de superplastificante.

Este facto relevante à diferença de fluidez das várias pastas não parece influenciar a microestrutura das pastas, embora as que contêm metacaulino apresentem, aparentemente microestrutura mais densa.

#### 4.7. CONCLUSÕES A RETIRAR DO ESTUDO

##### 4.7.1. CRYO-SEM VS ESEM

Além de uma análise à evolução e comparação entre as várias fases do processo evolutivo de hidratação de pastas de cimento; outras considerações acerca dos métodos utilizados podem ser feitas.

Numa fase inicial do estudo, enquanto se afinavam os métodos de acondicionamento e transporte das amostras foram também relacionados os dois equipamentos de análise (Cryo-SEM e ESEM). O objectivo da relação entre ambos prendia-se essencialmente em avaliar as condições de preparação,

observação e análise, de modo a conhecer as vantagens e desvantagens de cada equipamento no estudo da hidratação de pastas cimentícias nas primeiras 24 horas para determinar qual o equipamento que melhor se adapta ao estudo do processo de hidratação.

Compararam-se os dois processos de observação e definiram-se quais as principais características de ambos:

- ESEM
  - Possibilidade de alterar as condições ambientais de observação. É possível variar pressão e temperatura na envoltória da amostra alterando os valores de humidade relativa,
  - Em complementação do ponto anterior, devido à alteração de humidade relativa do ambiente envolvente à amostra, que interage com esta, podem-se fazer ciclos de secagem e molhagem utilizando variações de pressão (razoáveis de modo a não influenciar a microestrutura), considerando a relação da temperatura em função da pressão na câmara onde se encontra o espécime, figura 4.126,

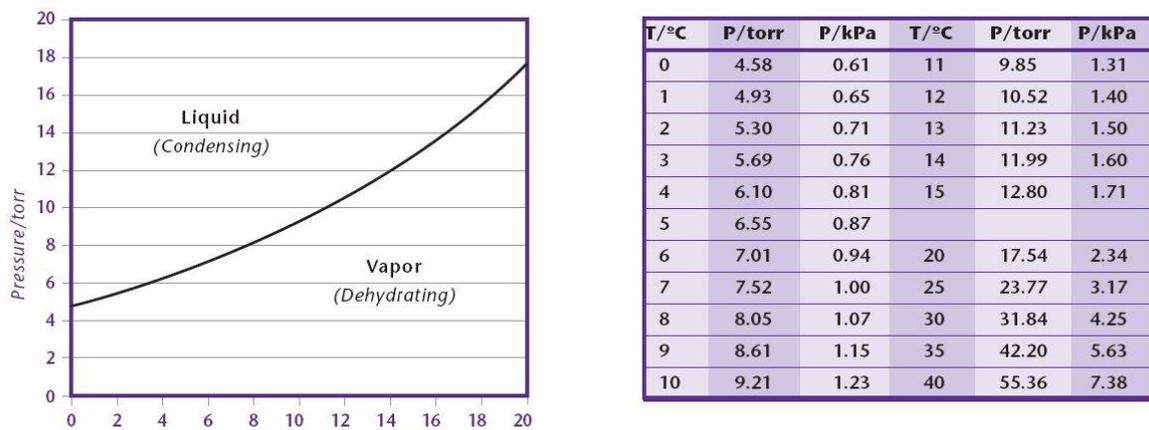


Fig.4.126 – Relação entre temperatura e pressão de vapor de água

- Existe dificuldade em conseguir imagens de qualidade e de fácil interpretação da superfície quando a água na amostra é elevada. A secagem da amostra pode influenciar as conclusões da observação,
- É conveniente homogeneizar a temperatura da amostra antes da entrada na câmara, figura 4.127, de modo a haver mais certeza quanto às condições ambientais.

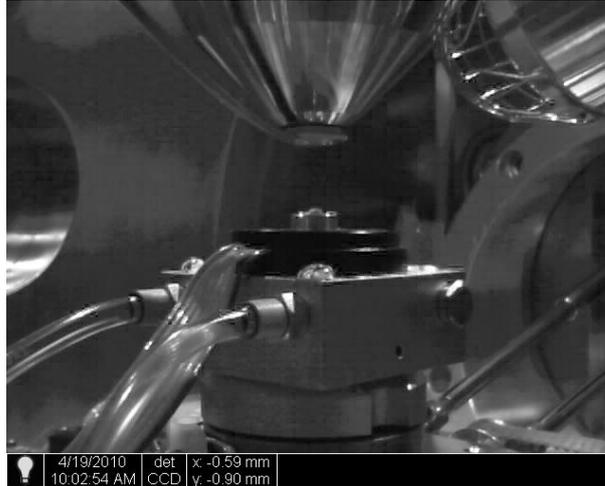


Fig.4.127 – Espaço interior do ESEM, platina fria Peltier - CEMUP

- A preparação da amostra para visualização é bastante simples e o processo de arranque do microscópio bastante rápido,
  - A simplicidade de funcionamento vs qualidade das imagens está dependente, em grande parte, das condições da amostra e humidade relativa na sua envolvente,
  - Não é necessário proceder à impregnação das amostras ou a outro tipo de preparação nem é necessário revestir a amostra com material condutor,
  - Possibilidade de observação da evolução da hidratação, embora a temperaturas reduzidas, 5 - 10 °C, e em intervalos de tempo limitados.
- Cryo-SEM
    - Possibilidade de fractura da amostra, após congelamento, sendo possível uma análise ao interior da pasta,
    - Para amostras fluidas a qualidade das imagens é superior às observações em ESEM. A camada de água que influencia a observação no ESEM não cria obstáculos a uma análise clara das amostras.
    - A preparação das amostras é complicada e demorada, exigindo perícia ao técnico devido aos processos de congelamento da amostra, sublimação, revestimento a ouro/paládio e (possível) fractura da amostra.
    - A estrutura natural de pastas de cimento fresco é preservada por congelamento através de um rápido abaixamento da temperatura.

Numa fase inicial da hidratação, quando a quantidade de água na pasta é maior, é mais vantajoso fazer a análise em Cryo-SEM, pois são eliminados os problemas de falta de nitidez superficial existentes no estudo de pastas “líquidas” em ESEM. Posteriormente, quando a água começa a desaparecer e os produtos da hidratação vão surgindo, o problema da falta de nitidez não se coloca, sendo possível executar a observação com excelentes condições visuais em ESEM.

Em ESEM, a preparação do espécime é muito mais rápida e são conseguidas maiores ampliações mantendo boas condições de observação.

O facto de se poder jogar com as condições ambientais também teve influência na escolha do método. Com o ESEM é possível fazer alterações tanto na temperatura como na pressão existentes na câmara. As rápidas variações nas condições de observação, pressão e/ou temperatura, devido ao pequeno volume do espécime e rapidez das condições de estabilização são facilmente atingidas.

É necessária alguma mestria e habilidade para controlar as condições de temperatura e pressão e impedir que surjam condições não expectáveis na superfície do espécime em análise.

De uma forma geral e tomando como referencia a análise das 24 horas iniciais do processo de hidratação, o equipamento de análise microscópica que maiores potencialidades ofereceu ao estudo foi o ESEM.

#### 4.7.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras após mistura dos constituintes das pastas foi outro dos pontos sujeitos a análise. Foram testadas 3 hipóteses distintas de modo a verificar qual o método que fornecia maiores facilidades de preparação do espécime e cumpria, de modo geral, com as características das misturas (por exemplo relativamente às curvas de hidratação típicas do cimento).

- O primeiro método, testado em Cryo-SEM e ESEM, consistia em colocar a pasta cimentícia numa caixa plástica, de pequena espessura, de modo a obter uma lamela. A obtenção de espécimes para observação revelou-se algo complicada quando a mistura começava a ganhar consistência – era trabalhoso arranjar espécimes que se ajustassem ao porta-amostras. De modo a superar este problema, optou-se por uma outra solução que consistiu em colocar directamente no porta-amostras uma porção da pasta previamente produzida na FEUP.
- A colocação das pastas num porta-amostras, realizada apenas em Cryo-SEM, apresenta algumas vantagens relativamente à facilidade de preparação das pastas; no entanto a aceleração da reacção de hidratação provocada (em relação ao observado na literatura) não permite conhecer o diagrama de calor libertado na hidratação. Este facto advém possivelmente da baixa capacidade calorífica mássica – resistência que os materiais têm à energia sob forma de calor. Além de um modo de preparação fácil e de rápida execução, um método onde o evoluir da hidratação fosse conhecido, era preferível.
- O método de acondicionamento das pastas num tubo fechado facilitou a preparação do espécime antes de entrar na câmara SEM. Devido à maior quantidade de material em relação ao caso do transporte no porta-amostras não implicava grandes variações térmicas, sendo portanto um método de fácil preparação, sistemático e que se apresentou de acordo, com o teoricamente expectável, em relação às várias fases da hidratação. O estudo comparativo da hidratação das pastas de base cimentícia ao longo das primeiras 24 horas foi executado sempre segundo este modo de preparação.

A colocação das amostras num recipiente térmico com água de modo a obter uma hidratação controlada em termos de temperatura e boas condições de cura foi considerada fundamental.

#### 4.7.3. COMPARAÇÃO ENTRE AS PASTAS DE CIMENTO OBSERVADAS E A BIBLIOGRAFIA EXISTENTE

Tendo o ESEM sido considerado o método preferencial para avaliar a hidratação das pastas de base cimentícia e tendo sido o método mais explorado no presente trabalho, procura-se de seguida validar o conhecimento obtido confrontando algumas das observações realizadas com a bibliografia existente.

Durante a hidratação inicial do cimento, com apenas alguns minutos, dá-se a nucleação e crescimento de numerosos microprodutos da hidratação, maioritariamente etringite. A cristalização dos produtos é visível na superfície dos grãos de  $C_3A$  hidratados na presença de gesso [5,6]. O resultado destas reacções iniciais foram observados em ambas as pastas, com e sem superplastificante.

Os precipitados que hidratam inicialmente são identificados como etringite, com forma hexagonal. Esses precipitados foram observados na pasta hidratada sob forma de cristais individuais ou em alguns casos em conjuntos de aglomerados, para misturas de alguns minutos. As superfícies dos grãos de cimento, as placas de gesso e a etringite são cobertas por uma fina camada de pequenos cristais fibrosos que são embebidos numa massa gelatinosa. Essa massa gelatinosa é difícil de analisar, no entanto, pode ser interpretada como CSH numa fase muito prematura [5, 7]. Na fase inicial, com elevada quantidade de água, é difícil obter localmente análises químicas sem prejudicar e volatilizar os produtos da hidratação [6].

Uma libertação imediata de calor ocorre no início da reacção fruto da reacção inicial de algum  $C_3S$  e do  $C_3A$ . Os produtos formados inicialmente constituem uma barreira em torno das partículas hidratadas [8]. Após o pico de hidratação inicial não existem grandes alterações observáveis ao longo das primeiras horas de hidratação [5]. A hidratação abranda, havendo uma redução da libertação do calor de hidratação. Com o tempo a barreira vai perdendo eficácia e a reacção ocorre a uma velocidade gradualmente mais elevada [8].

A casca de hidratação, que precocemente se começa a formar a partir de finas camadas de CSH é visível perto das 5 horas de hidratação. Com o evoluir desta, os grãos ficam praticamente todos cobertos pelo CSH que envolve e conecta os vários compostos da pasta.

A partir das 8.5 horas, a formação do CSH evolui mais rapidamente, de modo a densificar a estrutura [6].

Um aspecto importante da hidratação do cimento está relacionado com a formação de cascas de hidratação em torno dos grãos de cimento, referidas acima. A formação da casca de hidratação no cimento Portland é atribuída ao crescimento do CSH numa rede de etringite, havendo um espaço de cerca de 1  $\mu\text{m}$  entre a superfície do grão e a casca [6].

Ao longo da hidratação a fluidez da pasta começa a decrescer fruto da cristalização do gesso, que acontece simultaneamente com a formação da etringite e também ao desenvolvimento/crescimento do CSH [9].

As interacções entre partículas podem conduzir à formação de longas redes entre partículas. O processo de aglomeração pode acontecer quer em grande ou pequena escala a partir do momento em que as partículas de clínquer e os produtos de hidratação começam a flocular [5].

O crescimento das partículas de etringite, sob forma de longas agulhas foi observado após o pico da reacção do  $C_3S$ , que acontece perto das 16 horas de hidratação. A rápida libertação do sulfato absorvido, entre as 12 e as 18h contribui para uma segunda formação de etringite [6].

A formação da etringite aumenta a interligação entre as partículas conduzindo a um aumento da viscosidade na pasta de cimento [8]. Sob forma de cristais tipo agulha, que facilitam a conversão de um estado plástico num endurecido, a etringite contribui para a presa [10].

Segundo Anatol Zingg, Lorenz Holzer et al [5], o facto de o tempo de presa se relacionar com a presença de superplastificante nas amostras, é visível pela comparação da microestrutura destas com a da pasta de cimento de controlo. A microestrutura das pastas de cimento de controlo, sem superplastificante, apresenta um estado mais avançado de hidratação quando comparada com a microestrutura das amostras para as mesmas idades com superplastificante; antes de a amostra adquirir consistência, isto é, até cerca das 12/16 horas de hidratação. Um dos exemplos reportados na análise e apresentado na figura 4.128 apresenta duas imagens de pastas com 5 horas de hidratação, sem superplastificante (figura 4.128 a) e com superplastificante (figura 4.128 b)). A amostra sem superplastificante apresenta finas estruturas de CSH e etringite na envoltória dos grãos de cimento enquanto a amostra com superplastificante, com elevada quantidade de água, não apresenta a mesma quantidade de produtos de hidratação, encontrando-se num estado de hidratação menos avançado.

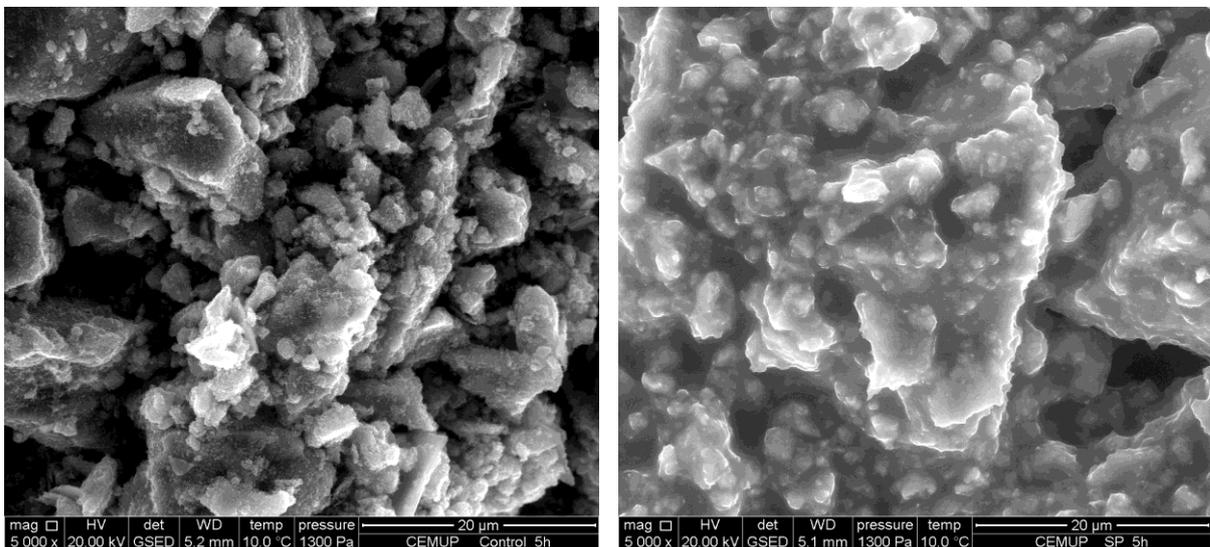


Fig.4.128 – Imagens em ESEM no modo de electrões secundários, para pasta com 5 horas de hidratação de controlo a) e com superplastificante b), transportadas em tubo de plástico vedado e com ampliação de X 20000

As pequenas partículas existentes entre os grãos de cimento não estão dispersas no espaço intersticial encontrando-se ligadas à superfície dos grãos. Localmente formam-se densas camadas onde as partículas singulares dificilmente são distinguíveis [5].

Pastas de cimento sem dispersante apresentam alguns aglomerados que se formaram na pasta e que conduzem a um sistema desordenado onde a densidade do sistema em termos de compostos é variável. O início de presa está relacionado com a formação de pontes entre os grãos de cimento. Normalmente a adição de superplastificantes previne a formação dessas interligações tão precocemente [5].

Em pastas de cimento com superplastificante, os cristais formados na hidratação estão bem dispersos no seio da pasta. A dispersão resulta num incremento do número de espaços vazios, apesar de os poros

apresentarem, por norma, menores dimensões. Isto pode ser atribuído às forças electrostáticas e repulsivas entre as moléculas de superplastificante e a superfície dos grãos de cimento. Essas forças além da dispersão que conferem ao sistema impedem as partículas de precipitar na superfície dos grãos de cimento, prevenindo a aglomeração [5].

A estrutura dos produtos que se formam inicialmente nas imediações dos grãos de cimento está relacionada com:

- Cristais euédricos, que são hexagonais, e pequenos prismas, normalmente com comprimentos entre os 100 – 500 nm. A espessura desses cristais é muitas vezes variável. Baseado na sua morfologia são identificados como etringite,
- A segunda população consiste num conjunto de finos e fibrosos minerais (possivelmente CSH) que se aglomeram e crescem no meio dos cristais de etringite [5].

Os superplastificantes podem modificar a morfologia da etringite durante o processo de hidratação. Essa mudança da morfologia conduz também a uma alteração das características reológicas; prevenindo a conexão entre os produtos de hidratação nas paredes dos grãos de cimento, conduzindo a uma redução da tensão e um aumento da fluidez [8].

A investigação da influência dos superplastificantes em pastas de cimento tem sido exaustiva. Contudo muitas questões relativas ao seu desenvolvimento microestrutural no seio da pasta hidratada continuam ainda por resolver. Exemplos dessas questões relacionam-se com a hidratação na fase inicial, e com a sua influência na nucleação e crescimento dos produtos de hidratação [7].

Quando são usadas adições minerais como substitutos parciais do cimento, como os materiais pozolanicos (neste trabalho o metacaulino), existe uma reacção adicional entre a sílica da pozolana e o hidróxido de cálcio formado durante a hidratação que conduz a um desenvolvimento adicional do CSH [8].

#### 4.7.4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

1. As placas de gesso identificadas nas 4 diferentes pastas, após o processo de preparação dos espécimes e à superfície destes, são possivelmente fruto de uma cristalização superficial do gesso pois foram visíveis com mais ênfase às duas horas de hidratação, quando a quantidade de água é mais elevada.
2. Em relação ao estado da hidratação das amostras de controlo e à incluindo superplastificante, na de controlo a hidratação parece ser mais acelerada até às 12/16 horas, não se vislumbrando diferenças nítidas entre ambas as pastas após esta idade.
3. As pastas com 12 horas de hidratação com superplastificante e a de 20 horas de metacaulino nacional, apresentam-se num estado de hidratação mais atrasado que a pasta com idade precedente, o que é não é lógico e pode ter acontecido devido a algum tipo de erro.
4. Nas pastas com metacaulino internacional (optipozz) e nacional, as diferenças microscópicas são praticamente inexistentes apesar de fisicamente, a pasta com metacaulino internacional, se apresentar sempre mais consistente. A única diferença visível entre as pastas prende-se com o

facto de a pasta com 20 horas de hidratação de metacaulino nacional apresentar um aparente retrocesso em relação à de 16 horas, não sendo idêntica à de 20 horas com metacaulino internacional.

5. Em relação ao CSH existente nas pastas, podemos identificar 2 tipos distintos: o primeiro tipo, existente nas pastas de controlo e com superplastificante, apresenta uma estrutura fina na maioria dos casos. Apenas tem aparência compacta quando as pastas adquirem elevada consistência sendo a microestrutura interior dificilmente observada. O segundo tipo, existente em ambas as pastas com metacaulino, caracteriza-se pela quase completa ausência de estrutura fina, dando um aspecto de maior consistência a estas microestruturas.
6. Em relação às pastas com metacaulino, na sua generalidade, é visível uma elevada quantidade de pequenas placas inseridas no espaço entre os grãos de cimento. Estas placas, pela sua estrutura lamelar, correspondem possivelmente ao metacaulino.
7. Na fase inicial, quando foram executadas observações em Cryo-SEM e ESEM, segundo diferentes métodos de acondicionamento e transporte das pastas, as misturas cimentícias foram executadas com uma remessa de cimento diferente da utilizada posteriormente. No entanto, o estudo comparativo executado para as 4 diferentes pastas, em ESEM, foi executado com o mesmo cimento.
8. Devido à elevada consistência das pastas com mais idade, em algumas zonas são visíveis, na observação microscopia, marcas da fractura. Nem sempre foi possível uma simples separação dos produtos da hidratação na obtenção do espécime.
9. É essencial executar com maior regularidade análises EDS de modo a eliminar pequenas dúvidas que vão surgindo em relação a alguns compostos da hidratação. Uma das razões para que essa prática não tenha sido mais vezes executada, em ESEM, foi pela necessidade de alterar as condições de observação no interior da câmara, o que nem sempre é prático e viável.
10. Visto ser um trabalho de investigação inicial não se podem extrapolar as conclusões retiradas, quer da comparação entre duas imagens quer da comparação entre dois espécimes. De modo a ter certezas e confirmar as conclusões retiradas ao longo do trabalho é necessário um trabalho repetido e mais exaustivo, não se podendo limitar a análise a duas ou três zonas por espécime.
11. Devem ser realizados estudos com diferentes adições como sílica de fumo ou vidro moído de modo a compreender a influência dos mesmos no processo de hidratação ao longo das primeiras 24 horas. Há também hipótese de analisar algumas adições em solução, de modo a verificar se deste modo a dispersão da adição no seio da pasta de cimento é superior.
12. Deve ser explorada a eficiência de micro-cápsulas que teoricamente permitem a visualização de amostras hidratadas em SEM. A partir do uso destas micro-cápsulas podem-se evitar alguns dos problemas da visualização em ESEM, essencialmente em amostras com elevadas quantidades de água. Um dos objectivos das micro-cápsulas é anular a falta de nitidez para amostras com elevadas quantidades de água e despistar certos pormenores menos claros como o surgimento de placas de gesso em muitas das amostras com idades de hidratação mais jovens.

#### 4.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – <http://nanotechnology.unlv.edu/tbe346.htm>
- [2] – Gonçalves Fernandes, M.I. *Caracterização petrográfica, química e física de agregados graníticos em betões*. Dissertação de doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, 2005.
- [3] - Joana de Sousa Coutinho. *Materiais De Construção 2, Ligantes*. FEUP, Departamento de Engenharia Civil, 2002, Atualizado em 2010.
- [4] – D.W. Hadley, W.L. Dolch, et al. *On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste*, Cement and Concrete Research, 1999, Elsevier, U.S.A
- [5] – Anatol Zingg, Lorenz Holzer et al. *The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes - New insight by cryo-microscopy*. Cement and Concrete Research, 2007, Elsevier
- [6] – E. Gallucci, P. Mathur et al. *Microstructural development of early age hydration shells around cement grains*, Cement and Concrete Research, 2009, Elsevier
- [7] – Anatol Zingg, Frank Winnefeld et al. *Adsorption of polyelectrolytes and its influence on the rheology, zeta potential, and microstructure of various cement and hydrate phases*, Journal of Colloid and Interface Science, 2008, Elsevier
- [8] – Manu Santhanam e Ravindra Gettu. *Early-age properties of concret*. Em ICE Manual of construction materials por Michael C. Forde (University of Edinburgh): Volume 1, Chapter 13, India, 2009
- [9] – Christiane Rößler e Bernd Möser. *Influence of Superplasticizers on C3A Hydration and Ettringite Growth in Cement Paste*, Finger Institute for Building Materials Science, Bauhaus-University - Germany
- [10] – Paul Brown. *Hydration of cementitious materials*. Em ICE Manual of construction materials por Michael C. Forde (University of Edinburgh): Volume 1, Chapter 7, School of Materials Science and Engineering, Pennsylvania State University, USA, 2009

# 5

## **POLIMENTO DE SUPERFÍCIES NO ESTUDO DE MATERIAIS DE NATUREZA CIMENTÍCIA**

### **5.1. INTRODUÇÃO**

O presente estudo tem como objectivo conhecer as técnicas de polimento de materiais de matriz cimentícia, para posteriormente permitir a análise e compreensão de alguns fenómenos visíveis a partir de amostras polidas.

Estas técnicas são utilizadas nos estudos com rochas no âmbito da petrografia, uma disciplina da geologia com mais de 150 anos que lida com a classificação de rochas terrestres ou extraterrestres, incluindo ainda as rochas fabricadas pelo homem, como o betão, ou ainda os mais variados materiais de construção [1].

A petrografia tem como objectivo, proporcionar o conhecimento detalhado da textura, mineralogia e propriedades microestruturais dos materiais assim como auxiliar a obtenção de diagnósticos sobre causas de comportamentos inadequados ou insatisfatórios [1].

Através do uso de técnicas microscópicas, tal como o microscópio óptico, microscópio electrónico de varrimento ou microanálise, são fornecidas importantes características mineralógicas e de textura, onde, através da sua interpretação é possível compreender e melhorar o desempenho dos materiais [2].

Durante as últimas duas décadas, o estudo de superfícies polidas com recurso ao microscópio electrónico de varrimento, através do modo de emissão de electrões retrodifundidos, foi nomeado como o método predilecto para o estudo de microestruturas de cimento e betão. Esta técnica apresenta várias vantagens, nomeadamente, permite a observação de secções transversais, sob elevadas ampliações, permite visualizar o contraste relativo ao número atómico entre os diversos elementos da mistura heterogénea. Contudo, apesar de serem obtidas imagens bidimensionais, não se deve esquecer que a estrutura em análise é tridimensional [4].

De modo a tirar partido das potencialidades do microscópio electrónico de varrimento, no modo de captação de electrões retrodifundidos ou microanálise de raios-x, é necessária uma preparação de amostras lisas/polidas, sem contraste topográfico. Para essa preparação é necessário equipamento especializado e também elevada mestria do operador [5].

Uma má utilização dos meios microscópicos disponíveis conduz a uma incorrecta caracterização da amostra em estudo [6].

No final do capítulo 5 são apresentados dois exemplos do polimento de superfícies de betão, por via manual e sem impregnação a vácuo, acompanhados das respectivas imagens microscópicas em SEM num caso e em microscópico óptico no outro.

## 5.2. POSSÍVEIS ESTUDOS RELACIONADOS COM O POLIMENTO DE AMOSTRAS DE BETÃO

Uma caracterização completa da microestrutura do betão, envolvendo as fases da hidratação e endurecimento, deve conter informação quantitativa sobre as proporções relativas dos compostos das fases e sua distribuição no espaço [6]. O betão é um sistema complexo que engloba fases sólidas, poros e água com elevado grau de heterogeneidade, como se observa na figura 5.1 [7].

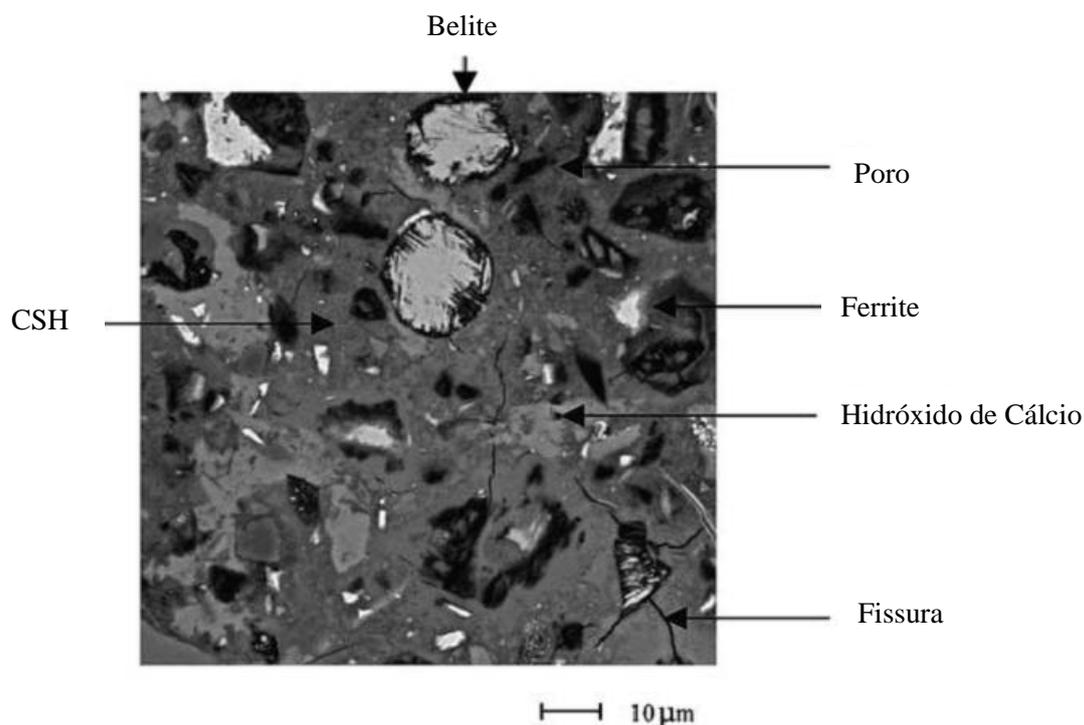


Fig.5.1 – Imagem típica de uma pasta de betão de cimento Portland, no modo de electrões retrodifundidos obtida em SEM [8]

A razão água/cimento, cuja importância na durabilidade é bastante significativa, pode ser medida devido à sua relação com a porosidade ou capilaridade. Para este propósito têm sido usados dois métodos:

1. Método de microscopia de fluorescência, Nordtest NT de 1999,
2. Método de absorção BS (British Standard) 1881-124 de 1988, medindo a porosidade capilar através do SEM/BEI [8].

A informação relativa à estrutura dos poros é essencial na compreensão das propriedades físicas [9].

O efeito dos agregados na microestrutura de pastas de cimento endurecido, em betão, tem especial relevo neste tipo de estudos microscópicos. A zona de interligação entre a pasta de cimento e o agregado é denominada por ITZ (zona de interface de ligação) e define-se como uma zona com importantes variações, tanto ao nível de estrutura como de composição [10, 11].

### 5.3. TÉCNICAS DE ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DAS AMOSTRAS

Existe um vasto leque de técnicas que permite a análise da microestrutura. De modo geral, as técnicas podem-se dividir em duas categorias: métodos indirectos ou directos.

De entre os métodos indirectos, que fornecem informações médias sobre a microestrutura no seu todo podem ser referidos, como exemplo, as técnicas termogravimétricas, de difracção de raios-x, acústicas [3]. De entre os métodos que permitem obter informação sobre o número e disposição dos poros são de referir a porosimetria por intrusão de mercúrio e por absorção de metanol [7].

Na outra categoria englobam-se os métodos directos ou técnicas microscópicas que fornecem informação sobre o modo como os diferentes compostos e vazios se dispõem na microestrutura. Os métodos directos permitem retirar informação a partir de imagens com alta definição [7].

O microscópio óptico tem sido muito utilizado no estudo de cimentos e betões. Em pastas hidratadas de betão existe contraste entre os vários compostos quando analisados sob luz reflectida. Em amostras delgadas, as propriedades relativas à dispersão de luz das diferentes fases e o uso de resina fluorescente podem auxiliar na identificação de determinadas características, como o tipo de agregados e cimento, a presença de adições, a razão água/cimento, a qualidade da compactação, a presença de reacção álcalis-sílica, etc [7].

Por vezes, devido a limitações relativas ao comprimento de onda ou outras impossibilidades inerentes a uma menor resolução e na capacidade de lidar com amostras hidratadas, são também utilizados estudos com o microscópio electrónico de varrimento. Como o cimento não é um elemento condutor e devido à quantidade de água existente em algumas amostras, a preparação de espécimes cimentícios envolve certos cuidados; quer na sua preparação quer na observação em si [7].

Tal como foi referido no capítulo 2, em microscopia electrónica de varrimento, os electrões retrodifundidos, de elevada energia, são emitidos a partir de maior profundidade na amostra. Devido a este facto, a resolução das imagens de retrodifundidos é inferior, quando comparada com imagens obtidas por captação de electrões secundários. A intensidade do sinal obtido pela captação dos electrões retrodifundidos é essencialmente uma função do número atómico da área local da amostra em análise [4].

Em relação aos raios-x, estes são gerados em todo o volume de interacção como é visível na figura 5.2. Habitualmente, no caso de materiais cimentícios, o diâmetro máximo da “pêra”, relativo ao volume de interacção, é cerca de 1 ou 2  $\mu\text{m}$ . Este valor é superior ao diâmetro médio das fases hidratadas, advindo daí uma análise heterogénea, envolvendo mais que um constituinte, na maioria das vezes. Os raios-x característicos podem ser analisados com base em espectrómetros de raios-x que fornecem a composição química elementar de uma determinada área local [4].

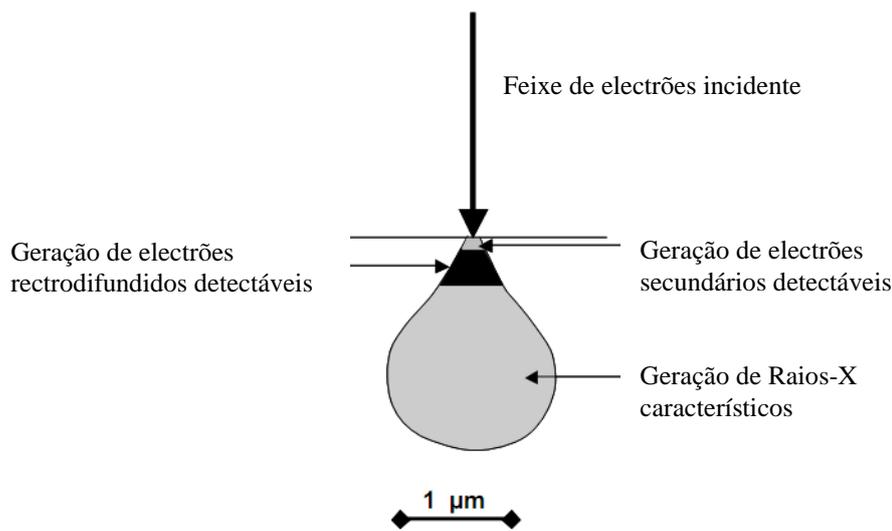


Fig.5.2 – Volumes de interacção entre o feixe de electrões e a amostra no microscópio electrónico de varrimento [4]

No passado, os estudos envolvendo amostras de betões eram realizados preferencialmente com base na detecção de electrões secundários; sendo preteridos os métodos de detecção de electrões retrodifundidos ou raios-x. As imagens obtidas com recurso aos electrões secundários fornecem informação limitada, focada essencialmente na superfície da amostra [5].

A facilidade na preparação das amostras torna atractiva a obtenção de imagens com recurso a electrões secundários. No entanto, estas devem ser analisadas com cautela, pois muitas vezes superfícies de corte não são representativas da generalidade do material [5].

Devido às dificuldades de interpretação inerentes aos métodos de detecção de electrões secundários, este método foi caindo em desuso, embora, qualquer tipo de amostra seja susceptível de ser examinada através de electrões secundários. No entanto, o modo que melhor se aplica à análise de superfícies de betão é por electrões retrodifundidos, em superfícies lisas e polidas [12].

As várias potencialidades relacionadas com o método de observação por detecção de electrões retrodifundidos, encontradas ao longo dos anos, são as seguintes:

- Observação de superfícies polidas – podem ser preparadas de modo a serem amostras representativas (ao contrário de superfícies de fractura que podem dar relevo a pontos de fraqueza, não sendo representativas),
- Gama de ampliações alargada de modo a que os pormenores em análise possam ser visíveis com elevado detalhe. Para baixas ampliações podem ser estudados a disposição dos agregados na pasta ou os defeitos no betão. Para altas ampliações é possível observar a morfologia das fases dos compostos de hidratação como o CSH, etringite, hidróxido de cálcio, etc,
- Possibilidade de obtenção de imagens por contraste – quantificação dos diferentes constituintes microestruturais,
- Possibilidade de combinar imagens obtidas por electrões retrodifundidos com microanálise elementar [4].

As principais limitações desta técnica de análise relacionam-se com a resolução espacial, bastante inferior à obtida com electrões secundários, e com o facto de ser observada em duas dimensões uma estrutura tridimensional [4].

Através da visualização de amostras planas, no modo de captação de electrões retrodifundidos, são proporcionadas imagens que reflectem as variações nos coeficientes de espalhamento dos electrões. Estas variações reflectem-se em mudanças na composição química entre as diferentes áreas analisadas [13].

Componentes químicos com alta densidade de electrões apresentam alto coeficiente de electrões retrodifundidos e exibem maior brilho na imagem. Por outro lado, zonas com menor densidade de electrões têm menores coeficientes e apresentam menor brilho. Estas imagens são de análise bastante importante e elevado nível de veracidade caso todas as características topográficas sejam removidas, isto é, se a amostra se apresentar plana e perfeitamente polida para o feixe de electrões incidente [13].

Na análise de pastas hidratadas, com menor número atómico que os materiais no estado anidro, surge um forte contraste entre o material que reagiu, hidratado, e o que se encontra ainda por reagir, no estado anidro [4].

As observações com o microscópio electrónico de varrimento, em amostras de argamassa ou betão, fornecem uma riqueza de informação que inclui:

- Composição mineralógica e propriedades de textura da pasta,
- Algumas propriedades físicas,
- Tipos de agregados,
- Ligação entre agregados e pasta,
- Corrosão no aço ou extensão da corrosão na pasta,
- Depósitos em vazios ou falhas,
- Profundidade de carbonatação,
- Sinais e profundidade de ataques químicos no betão através da migração de produtos químicos nocivos,
- Conteúdo de vazios e sistema de poros na estrutura da argamassa ou betão,
- Selecção de áreas de interesse para análise mais detalhada,
- Presença de materiais pozolânicos ou cimentícios no betão e outras derivações nas propriedades em função da mistura [1, 14].

Para qualquer modo de observação, uma preparação correcta da amostra é indispensável – a superfície deve ser plana e polida. Contudo, em certos casos como na análise de raios-x, observando com elevadas ampliações, o facto de a amostra não se encontrar correctamente polida não é relevante [12].

#### **5.4. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS UTILIZADOS NA PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS POLIDAS**

A adopção de técnicas de preparação adequadas é crucial para obter o máximo de informação correcta. A possibilidade de observar e estudar pequenos detalhes em microestruturas depende fortemente da preparação da amostra.

Durante a preparação da amostra para análise é recomendada a utilização de um disco cortante a baixa velocidade para seccionar a amostra, a incorporação de um material para impregnação (de baixa viscosidade), distintos discos com diferentes granulometrias para desbaste e polimento, lubrificante de polimento e banho ultra sónico para remover partículas soltas vindas de fases anteriores de preparação [12]. Ao longo dos processos com vista ao polimento a microestrutura sofre ligeiras alterações, que não são muito relevantes quando os procedimentos de preparação da amostra são correctamente executados.

Uma preparação correcta da amostra é um passo importante em qualquer exame petrográfico. Uma preparação excessiva, inadequada ou não apropriada pode reduzir ou eliminar informação importante e/ou fornecer informação incorrecta [1].

#### 5.4.1. CORTE DA AMOSTRA

A altura de cada amostra de betão será variável consoante o seu processo de preparação. Este facto, apenas influencia a impregnação, uma vez que para a resina preencher os vazios de uma amostra de maior altura é necessário mais tempo perante condições semelhantes [9].

O seccionamento da amostra deverá ser executado com o objectivo de expor a face de interesse para observação e reduzir a espessura a impregnar. O seccionamento deve ser executado com recurso a um disco inserido numa máquina de corte. O corte é usualmente auxiliado por água ou óleo como fluidos de refrigeração de modo a prevenir danos devido a um aquecimento excessivo [1].

As superfícies resultantes do corte encontram-se com variações topográficas bastante acentuadas, apresentando contraste reduzido e pouca definição quando analisadas no microscópio. Além disso, um desbaste insuficiente torna o estudo da amostra árduo devido à sua irregularidade. Na figura 5.3 é visível a falta de qualidade de uma amostra sujeita apenas ao corte sem outro tipo de preparação [15].

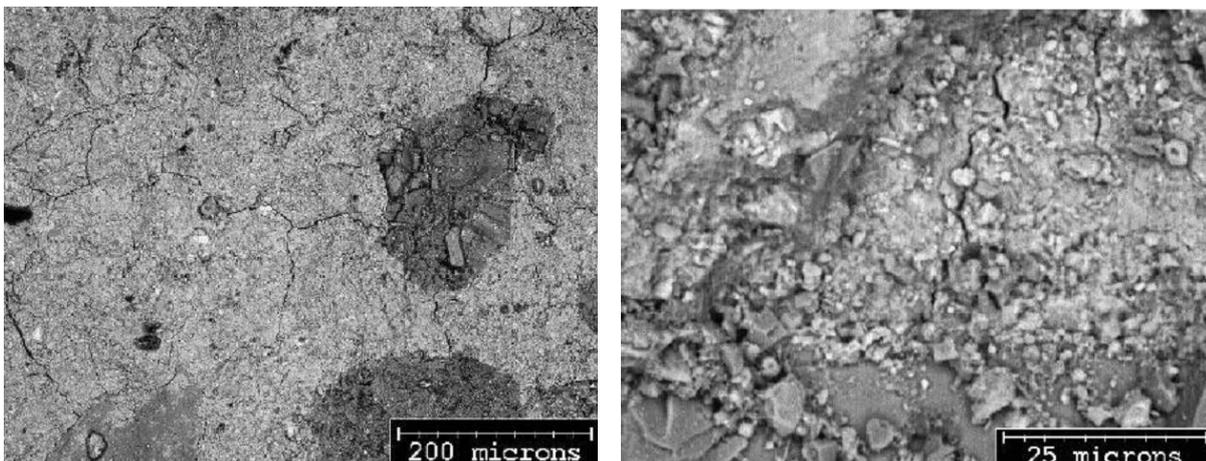


Fig.5.3 – Superfície de corte de uma amostra de betão não sujeita a qualquer tipo de preparação como impregnação epóxi, desbaste ou polimento [15]

Após o seccionamento da amostra, por norma com 5-10 mm de espessura, deve ser retirada toda a água/humidade do interior da amostra:

- Por secagem em estufa entre os 30 e os 40°C durante 12-16 horas,
- Por imersão em álcool de modo a retirar a humidade interna livre segundo o método de substituição de solvente, ou
- Através de liofilização por imersão em nitrogénio seguindo-se uma sublimação da água directamente para uma câmara em vácuo [1, 8].

#### 5.4.2. IMPREGNAÇÃO COM RESINA EPÓXI

Relativamente à impregnação, é essencial que se preencham os poros e vazios com uma resina epóxi antes do desbaste e polimento. A resina epóxi é um polímero artificial cuja rigidez não se altera com a temperatura e com elevada capacidade para endurecer quando se junta em endurecedor. Após o seccionamento da amostra, a incorporação da mistura, de resina epóxi com endurecedor, fará com que a microestrutura estabilize de modo a não permitir excessivas tensões na amostra durante as fases de preparação [5].

O nivelamento da superfície, necessário para uma correcta visualização, dificilmente é obtido sem aplicação da resina epóxi. As superfícies de corte ou amostras que não são impregnadas com mistura epóxi não são representativas da verdadeira microestrutura. A resina epóxi com a adição do endurecedor fará com que as falhas sejam minimizadas ou até eliminadas durante as fases de desbaste e polimento. A mistura preencherá os poros sendo essencial para a resistência mecânica da amostra durante a preparação. A mistura epóxi contribui para uma preparação sem fracturas, fácil remoção de partículas e para evitar que o preenchimento dos vazios se dê com detritos [5].

No que respeita à observação microscópica a resina tem um efeito positivo pois melhora o contraste no betão entre as várias fases sólidas, contribuindo para uma boa distinção entre minerais ou produtos de hidratação, em relação a poros ou espaços vazios, que tenham sido preenchidos pela resina [5].

No passado, surgiram alguns problemas na incorporação da resina em cimentos de elevado desempenho, devido à sua baixa permeabilidade. Em função dessa característica dos betões de elevado desempenho, a profundidade de impregnação era menor; surgindo algumas dificuldades em conseguir uma completa impregnação da amostra. Surgiram então algumas técnicas para combater a dificuldade de impregnação em betões de elevado desempenho ou até betões menos exigentes [5].

A profundidade de impregnação é por norma baixa e diminui com a razão água/cimento. A profundidade de impregnação para betões com uma razão água/cimento de 0.4 é de apenas 120 µm [16]. Quanto menor for a viscosidade da resina epóxi, mais profunda será a profundidade de penetração dentro da amostra durante a impregnação e melhor será a ligação entre os seus constituintes [1].

Além da viscosidade, a profundidade de penetração depende também da porosidade, estrutura e forma dos poros da amostra, pressão durante a impregnação (deverá ser no máximo 0.05 bar durante 10-20 minutos) e quantidade de água presente na amostra [1].

Os acrílicos também são por vezes utilizados na impregnação. No entanto, as resinas epóxi, apesar de mais dispendiosas, são mais correntemente utilizadas, uma vez que:

- Conferem boa aderência e resistência à amostra,
- Praticamente não permitem a retracção,
- Não reagem com a amostra, solventes, químicos, ou outros elementos usados da preparação da amostra,
- Podem ser utilizadas à temperatura ambiente e também a temperaturas superiores a 60°C (quanto menor a viscosidade da resina à temperatura ambiente, maior será o tempo de cura),
- São suficientemente resistentes para produzir uma superfície plana durante as fases de desbaste e polimento,
- São fáceis de moldar de forma relativamente rápida e sensíveis à temperatura uma vez que essa facilidade de se adaptarem ao molde é acelerada para temperaturas mais elevadas,
- Devido à baixa viscosidade da resina epóxi, esta pode preencher os poros e as fissuras por impregnação a vácuo [1].

O processo de impregnação executa-se após o seccionamento, limpeza e secagem da amostra. Após o corte, a amostra deverá ser colocada num banho ultra-sónico, de modo a eliminar resíduos que tenham surgido devido ao corte e sofrer um processo de secagem. Esse processo começa usualmente com um tubo de pressão de ar ao qual se segue uma secagem gradual [5]. Depois de finalizado o processo de secagem, a amostra é colocada num molde plástico para impregnação com resina epóxi previamente misturada com um endurecedor [5].

Com o intuito de remover o ar existente dentro da amostra, a impregnação deve ser executada numa câmara de vácuo, de modo a garantir um correcto preenchimento dos vazios pela resina. A face superior da amostra deve ser coberta com resina e cerca de 10 minutos mais tarde é adicionado ar ao interior da câmara de vácuo, de forma lenta, de modo a acelerar o processo de preenchimento de vazios. O processo de cura da mistura epóxi deve ser executado durante pelo menos 24 horas a uma temperatura de 40° C. A amostra com a mistura epóxi é então, cuidadosamente, retirada do molde plástico [5, 9].

Após a impregnação e a secagem da mistura epóxi, segue-se um processo cuidado de desbaste, alisamento e polimento [5].

#### 5.4.3. DESBASTE E POLIMENTO

Como a dureza dos constituintes de betão é variável, a abrasão tem efeitos variáveis nos diversos compostos. Em função da diferença de rigidez entre os constituintes do betão, é quase inevitável obter superfícies com diferenças topográficas [5].

A preparação mecânica de amostras com vista a uma superfície plana e perfeitamente polida envolve uma sequência de processos de desbaste e polimento com recurso a partículas de polimento gradualmente mais finas. Esse processo sequencial faz com que as marcas provenientes da fase imediatamente anterior na superfície da amostra sejam removidas [5].

A transição de um pano de grãos mais grosso para um mais fino deve ser feita quando a face da superfície a polir não apresentar marcas relativas ao pano mais grosseiro. A profundidade de dano causada pelos panos diminui com o evoluir do processo, ou seja, com o decréscimo do tamanho dos grãos dos panos [1].

Os abrasivos fixos como discos de diamante ou papéis abrasivos são geralmente mais agressivos e removem maior quantidade de material por unidade de tempo que os abrasivos soltos. Os fixos tendem a produzir maior deformação na superfície em relação aos abrasivos soltos, que rolam sobre a placa de polimento [1]. Para ambos os tipos de abrasivos, o ritmo de corte e a profundidade de deterioração são influenciados pelo tamanho dos panos de desbaste e polimento [1].

No caso dos panos abrasivos mais grosseiros, a remoção de material da superfície é mais rápida mas a deterioração da superfície é maior. O inverso acontece em relação aos panos abrasivos de menores granulometrias. Para amostras onde os materiais sejam mais macios e frágeis, o desbaste deve ser feito unicamente com os panos de granulometria mais fina de modo a produzir o menor estrago possível na superfície, embora o processo possa envolver um maior consumo de tempo [1].

De acordo com a ANSI/CAMI (USA) os vários panos para desbaste, em função do tamanho médio dos grãos (entre parênteses), são os seguintes: #60 (268 $\mu$ m), #80 (188 $\mu$ m), #100 (148 $\mu$ m), #120 (116 $\mu$ m), #180 (78 $\mu$ m), #220 (66 $\mu$ m), #240 (51.8 $\mu$ m), #280 (42.3 $\mu$ m), #320 (34.3 $\mu$ m), #360 (27.3 $\mu$ m), #400 (22.1 $\mu$ m), #500 (18.2 $\mu$ m), #600 (14.5 $\mu$ m), #800 (12.2 $\mu$ m), #1000 (9.2 $\mu$ m), #1200 (6.5 $\mu$ m) e #3000 (3.5 $\mu$ m) [1].

Existem vários tipos de discos para desbaste e polimento. Os discos de diamante apresentam um período de vida maior mas podem ser excessivamente agressivos para alguns materiais mais sensíveis, que necessitem de um desbaste mais suave. Os papéis abrasivos de carboneto de silício – SiC – têm um período de vida mais curto mas são preferíveis para materiais mais suaves [1].

Devido à sua elevada rigidez, o diamante é o tipo de abrasivo que melhor se adapta a materiais como rochas, betão, cerâmicos e vidro. O diamante remove o material mais rapidamente e produz um acabamento na superfície mais consistente em relação a outros materiais frequentemente utilizados como a alumina ou SiC [1].

Segundo o trabalho de Kjellsena, et al [5], relativamente à fase do polimento, esta deve ser executada em duas fases distintas com base em discos com diferentes níveis de aspereza. Numa primeira fase foram utilizados os discos *MD-Plan, Struers* com duas suspensões de diamante diferentes. Essas suspensões, que auxiliavam o polimento funcionando como lubrificante, eram suspensões de diamante específicas para os discos de granulometria 6 e 3  $\mu$ m. Posteriormente, o polimento final foi executado utilizando discos do tipo *MD-Dur, Struers*, de granulometria 1 e 0,25  $\mu$ m, com o auxílio ao polimento a ser realizado, novamente, com suspensões de diamante específicas para os panos usados. O polimento foi executado com uma “força moderada” e utilizando uma “velocidade de rotação baixa”. Cada uma das quatro fases foi executada durante não mais de 4 minutos. Após cada fase, a amostra foi limpa em banho ultra-sónico de modo a remover os grãos soltos [5].

O objectivo do polimento é obter uma superfície plana e polida, sem deformação ou riscos e que se caracterize pelo seu brilho – aparência de espelho – e boa distinção entre os vários compostos. Outro dos objectivos do polimento é minimizar todas as irregularidades da superfície que sucederam durante a fase antecessora [1].

Um polimento prolongado pode introduzir diferenças de altura devido a diferentes graus de abrasão entre os componentes mais ou menos duros [1].

#### 5.4.4. EXEMPLOS DE PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE BETÃO PRATICADOS POR DIFERENTES AUTORES

##### Exemplo 1:

O método utilizado no polimento pode variar entre um método mecânico ou manual:

- Polimento mecânico – procedimentos que envolvem o uso de abrasivos em panos acoplados a um disco giratório. As amostras são fixadas mecanicamente com auxílio de um braço próprio ao polimento.
- Polimento manual – Neste processo, é necessário segurar a amostra manualmente, com uma pressão controlada rodando-a no sentido oposto à direcção do disco e para a frente e para trás, do centro para o exterior para assegurar uma distribuição uniforme do desgaste. O tempo de polimento depende do tamanho do grão abrasivo, tipo de pano, força aplicada e velocidade de rotação do disco, variando, na maioria das vezes, entre os 2 e os 5 minutos para cada pano de polimento. Um tempo excessivo de polimento, além de poder ser um desperdício de tempo poderá ainda causar relevo indesejável na superfície [1].

A limpeza e secagem após o polimento devem ser executadas em banho de ultra-sons durante cerca de 30 ou 40 segundos. Um tempo excessivo no banho de ultra-sons pode afectar a superfície. A limpeza deve ser feita com o pincel numa solução de detergente líquido, lavando em água corrente ou etanol e secando posteriormente. A secagem é executada rapidamente com recurso a uma corrente de ar quente forçado ou ar comprimido contra a superfície [1].

##### Exemplo 2:

A superfície da amostra após endurecida e retirada do molde irá sofrer um alisamento gradual. O processo de preparação da amostra, manual, foi feito com um disco de desbaste sobre um pano de carboneto de silício. A preparação da amostra, nesta fase é essencial para expor a superfície de betão, coberta inicialmente por uma camada da mistura epóxi. De modo a expor a superfície de betão, são utilizados discos com grãos cada vez mais finos. O processo inicia-se com um disco de carboneto de silício #60, muito grosseiro avançando sequencialmente para discos de granulometria mais fina, no caso, #180, #400, #600, #800 e #1200. Durante este processo de desbaste deve ser executada sobre o disco uma ligeira pressão. A amostra sofre uma rotação de aproximadamente 45° em cada 30 segundos, durante aproximadamente 5 minutos. Os discos devem ser utilizados até que os arranhões criados pelo desbaste na superfície tenham largura uniforme, havendo possibilidade de verificar este facto a olho nu, contudo em caso de dúvida, uma lupa pode ser utilizada ou outro equipamento óptico [9].

Entre cada fase de preparação, a amostra deverá sempre ser lavada com etanol e sofrer um processo de secagem com ar comprimido [9].

Após a fase de desbaste, segue-se a fase de polimento. Nesta fase são utilizados discos de grão sequencialmente mais finos, com a seguinte sucessão: 6 µm, 3 µm, 1 µm, 0.5 µm, e 0.25 µm. O polimento é realizado utilizando uma quantidade reduzida de pasta de diamante, aplicada sobre um disco giratório a 90 rotações por minuto (rpm). A pressão é aplicada de forma semelhante ao desbaste executado na fase anterior; contudo a amostra é continuamente rodada segundo um movimento orbital. O polimento será executado girando a amostra contrariamente ao sentido de rotação do disco, durante aproximadamente 5 minutos [9].

No final da última fase, o polimento com o pano de 0.25  $\mu\text{m}$ , a amostra deve ser limpa com etanol e guardada numa câmara a vácuo até à data da sua análise [9].

Nos casos em que seja necessária uma observação em microscópio electrónico de varrimento, a amostra deve ser revestida com um material condutor de modo a fornecer um campo eléctrico contínuo, contribuindo para uma boa interacção entre o feixe de electrões e a amostra. Esse revestimento pode ser executado através de elementos como carbono, ouro/paládio ou prata, desde que estes não interfiram com a análise [9].

### Exemplo 3:

O processo de preparação das amostras iniciou-se com o corte com uma serra de precisão em diamante e com o auxílio de um lubrificante não aquoso. As amostras de betão, seccionadas, foram liofilizadas e é executada uma impregnação a vácuo com resina epóxi de baixa viscosidade.

O preenchimento dos poros por impregnação de uma mistura epóxi é realizado na amostra seca. A amostra de betão é imersa numa mistura de resina epóxi e endurecedor inicialmente, sob vácuo e, posteriormente, à pressão atmosférica, enquanto imersa. No trabalho enunciado em [17] as amostras que foram secas e sofreram impregnação a vácuo tenderam a ficar altamente microfissuradas enquanto as que não foram impregnadas tenderam a fissurar quando expostas ao vácuo do SEM.

O processo de desbaste foi executado com sucessivos panos de carboneto de silício com tamanhos segundo a ANSI/CAMI (USA) de #120, #220, #500, #1000 e #1200, com o resultado do desbaste a ser ilustrado na figura 5.4. No fim seguiu-se o polimento através de panos abrasivos de diamante (9, 6, 3, 1, 0.25  $\mu\text{m}$ ) e um lubrificante não aquoso.

Os processos de desbaste e polimento foram realizados em todos os seus passos tendo o disco com rotação de 70 rpm e 7 N de força aplicada. A duração do polimento foi cerca de 5 minutos para cada pano; sofrendo sempre no final de cada fase um banho de limpeza em ultra-sons [17].

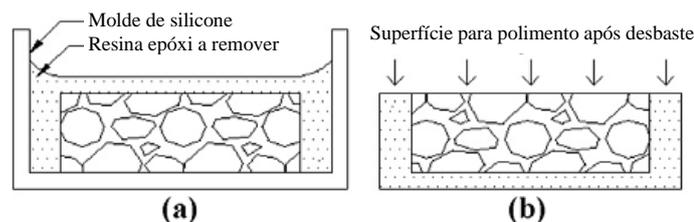


Fig.5.4 – Ilustração, em corte lateral, da amostra antes e depois do desbaste, a) e b) respectivamente [16]

### Exemplo 4:

Tanto o corte como os processos desde o desbaste ao polimento seguiram um mesmo objectivo; o de expor uma superfície para análise tentando não alterar as suas propriedades e obter facilidade na observação dessa mesma superfície. A preparação da superfície para análise, após o corte, passou pelas fases de desbaste e polimento. Na primeira das fases, foram usadas lixas abrasivas, de acordo com a ANSI/CAMI (USA) de #100, #220, #320, #400 e #600, em carboneto de silício foram usadas a seco para remover material durante a fase de desbaste. Usando panos de desbaste cada vez com partículas mais finas, os danos produzidos na fase anterior foram sendo eliminados. Após o pano de polimento #600, a superfície, teoricamente, encontrava-se suficientemente lisa para se proceder à fase

de polimento com os discos e pastas de diamante. Com alterações na direcção do desbaste de 90° pode-se garantir que toda a superfície é alisada. Os riscos que provêm numa fase de desbaste são o comprovativo que o material é removido. Estas operações danificam a superfície sendo necessária uma fase de polimento [15].

O polimento serve para diminuir o dano causado nas fases anteriores. Esta fase envolveu neste trabalho, Stutzman e Clifton [15], uma sequência com granulometria dos discos e pastas de diamante com dimensões cada vez mais finas, passando pelos 6 µm, 3 µm, 1 µm e 0.25 µm. O polimento é executado sobre um disco em rotação e ao longo do polimento a qualidade da superfície vai sendo cada vez melhor [15].

#### 5.4.5. CONCLUSÕES

Da análise de trabalhos anteriores pode-se concluir o seguinte:

- A perda de definição devido a deformações plásticas provenientes da preparação da amostra pode ocorrer em materiais por exemplo como os metais, mas dificilmente ocorre em materiais quebradiços, como cimento ou betão [5],
- A impregnação epóxi é um processo essencial no processo da preparação das amostras polidas [5],
- Deverão ser usados lubrificantes no corte, desbaste e polimento [5],
- Apesar de impregnada com resina epóxi, por vezes surgem danos na amostra durante as fases de desbaste e polimento da superfície. Nesses casos as amostras em análise devem ser rejeitadas [12],
- A limpeza de uma amostra é essencial entre as várias fases de preparação de modo a limpar os restos gerados por cada etapa – limpeza em água corrente ou em banhos ultra-sons [1],
- A técnica ideal de polimento deverá ser simples, económica, rápida e possibilitar uma análise de alta resolução [18],
- As técnicas de desbaste e polimento são fortemente influenciadas pela técnica e experiência do operador [18].

#### 5.5. ESTUDOS EM SUPERFÍCIES POLIDAS DE BETÃO

De modo a minimizar o efeito das diversas fases de preparação e fazer uma análise gradual da evolução da superfície deve ser utilizado um microscópio óptico utilizando o modo de luz reflectida, entre as diferentes fases até ao polimento. Como a luz será reflectida a partir das superfícies planas, um brilho homogéneo do campo indicará uma superfície plana. As cavidades e arranhões provenientes das fases de preparação contribuem para a visualização de manchas escuras ou riscos na imagem. Zonas que não se apresentam completamente planas, com algumas irregularidades aparecem com tonalidades em cinzento-escuro. Também o contraste entre os diferentes elementos observáveis é influenciado pela preparação, podendo ser mais complicado diferenciar os constituintes ou mesmo identifica-los [5]. A complexidade dos materiais heterogéneos, que resulta em variações locais relativas ao poder reflector e de transparência dos compostos é o maior obstáculo neste tipo de observação.

As acções de desbaste ou polimento correctamente realizadas são fulcrais para uma boa análise e para a obtenção de imagens analisáveis. Na figura 5.5 são confrontadas duas imagens obtidas em microscópio óptico relativas a um procedimento de desbaste e polimento, correcto e outro com algumas falhas:

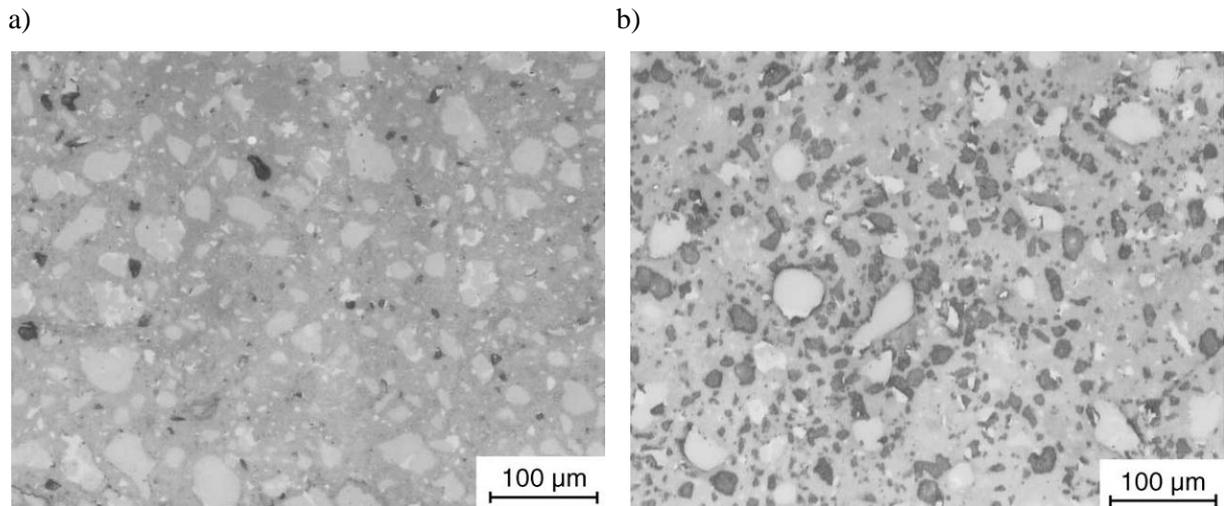


Fig.5.5 – Superfícies polidas de betão em microscópio óptico  
a) Preparação correcta, b) Preparação imperfeita [5]

Na figura 5.5 é possível observar que apesar de a amostra ter sido polida existem ainda variações topográficas na amostra.

A figura 5.6 mostra duas imagens obtidas em SEM, segundo dois modos de captação de electrões distintos, relativas a uma amostra polida de betão:

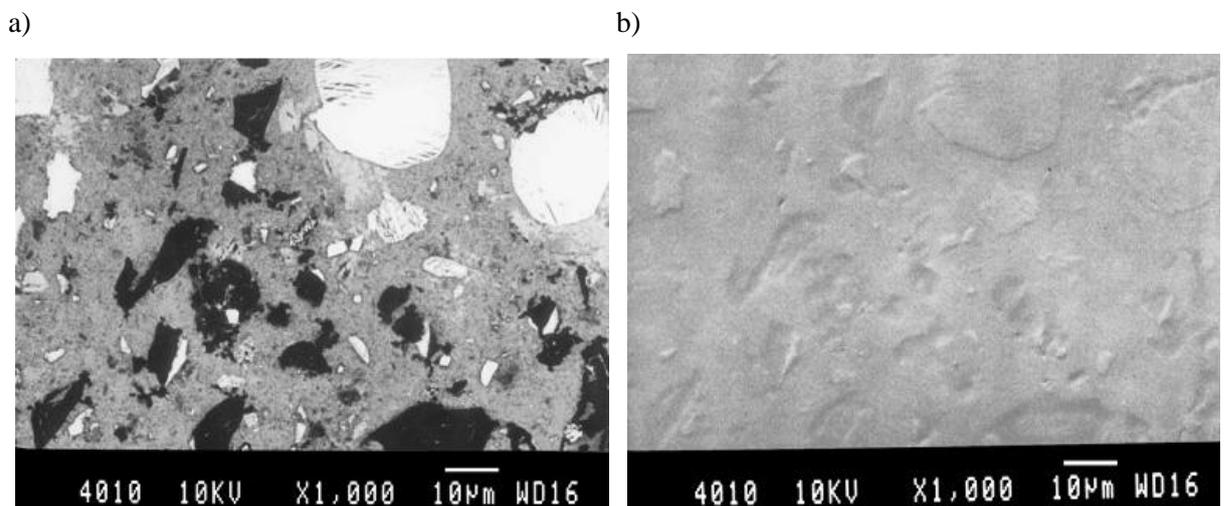


Fig.5.6 – Superfícies polidas de betão, com razão água/cimento de 0.40 e sílica de fumo, visíveis através de microscópio electrónico de varrimento  
a) Modo de electrões rectrodifundidos, b) Modo de electrões secundários [5]

Como referido no capítulo 3, relativamente à hidratação de pastas de cimento, a reacção do silicato tricálcico é dominante em relação às restantes, dando origem à formação de compostos como o hidróxido de cálcio e silicatos cálcicos hidratados. Esses diferentes produtos podem ser distinguidos

com base em técnicas de microscópica e, desde que os processos de preparação da amostra tenham sido correctamente realizados. O HC precipita nos poros preenchidos pela água enquanto o CSH se deposita em torno dos grãos de cimento. Um esquema destes compostos, obtido por captação de electrões retrodifundidos em SEM, pode ser visto na figura 5.7, para uma argamassa de cimento Portland com 200 dias de hidratação [4].

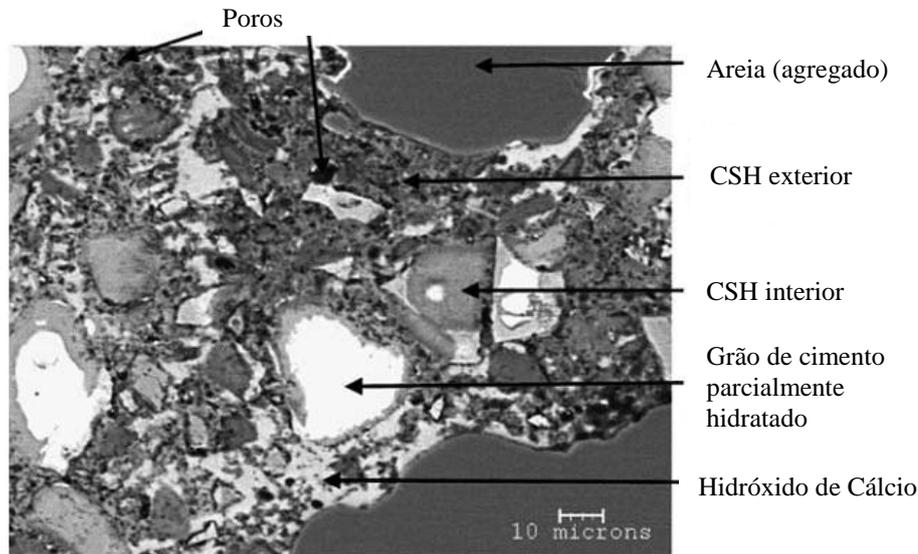


Fig.5.7 – Imagem no modo de electrões retrodifundidos, obtida em SEM, para uma argamassa de cimento com 200 dias de hidratação e razão água/cimento de 0,4 [4]

Durante o processo de hidratação, o interior dos grãos de cimento, na sua maioria, continua por hidratar durante um certo tempo – por vezes anos. Como os componentes do cimento não hidratado têm um coeficiente mais elevado de electrões retrodifundidos que os produtos hidratados, esses grãos residuais não hidratados, aparecem mais claros num meio repleto de áreas escuras, em imagens SEM no modo de electrões retrodifundidos [13].

Em imagens em retrodifundidos, a escala de intensidades está dividida em 256 do branco ao preto. O nível mais baixo é o preto e corresponde ao nível 0, enquanto o mais nível da escala é o 255 que corresponde ao branco. Como é visível na figura 5.7, os grãos de cimento exibem um nível superior em relação aos componentes da hidratação, CSH, HC, etringite e monossulfato que se apresentam em torno destes [13].

Relativamente à hidratação dos grãos de cimento, esta não se processa à mesma velocidade, havendo por exemplo, pastas de cimento, onde para uma certa idade grãos que hidratam completamente enquanto outros numa zona envolvente ainda não se encontram sequer com indícios de hidratação; a figura 5.8 é um bom exemplo deste facto.

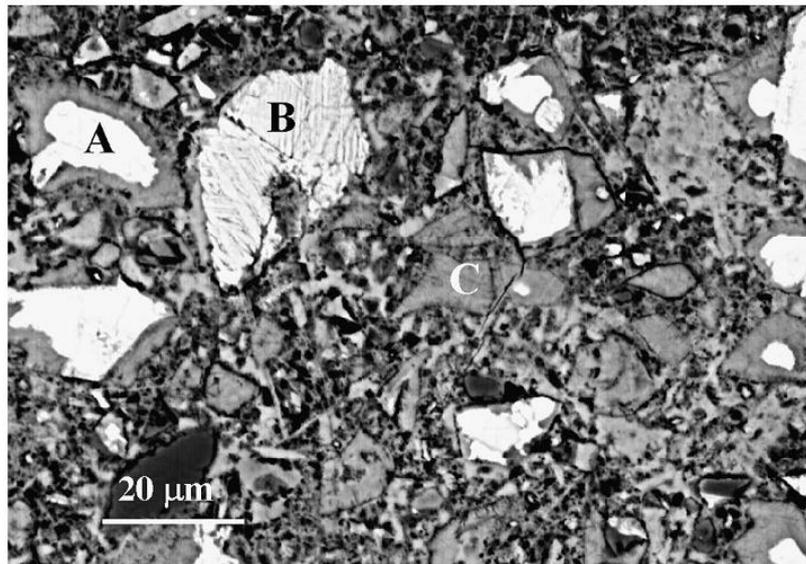


Fig.5.8 – Pasta de cimento com razão água/cimento de 0,30, 100 dias de idade e obtida em SEM, com electrões retrodifundidos. As letras identificadas referem-se a grão de cimento:  
A – Parcialmente hidratado, B – Não hidratado, C – Totalmente hidratado [13]

Devido à reduzida capacidade da resina epóxi para reflectir os electrões retrodifundidos, e sabendo que esta irá preencher os poros e vazios na amostra em análise, estes apareceram identificados como áreas negras/escuras na amostra. Essas zonas apresentam tonalidade mais escura que os constituintes do cimento hidratado [13].

As argamassas de cimento Portland assim como os betões consistem em dois componentes principais: a pasta de cimento hidratada (hcp – hydrated cement paste) e os agregados. Contudo, é amplamente conhecida a existência de um terceiro componente, morfologicamente distinto dos anteriormente referidos e que faz a ligação entre a pasta e o agregado. Essa região, muitas vezes apelidada de zona de transição interfacial (ITZ – interfacial transition zone), pode ser estudada directamente através de técnicas de microscopia ou indirectamente por técnicas de permeabilidade com gás e líquidos [11].

Estas zonas apresentam um grau de porosidade bastante superior ao observado na pasta de cimento, com uma maior razão em água/cimento. Materiais pozolânicos, como o metacaulino, podem afectar a microestrutura e composição da ITZ e, desse modo, potencializar as propriedades de transporte [11, 13].

## 5.6. CASOS DE APLICAÇÃO DE TÉCNICAS DE POLIMENTO EM AMOSTRAS DE BETÃO

Após a realização de uma revisão bibliográfica sobre as técnicas de análise microscópica, especialmente as executadas em superfícies de betão, sobre o tipo de estudos que se podem realizar com estas técnicas e também sobre o modo como o polimento de superfícies de betão deve ser executado, ao longo das diferentes fases do processo, foi realizado um trabalho experimental de polimento em amostras de betão, contendo juntas de betonagem com diferentes intervalos entre as mesmas, desde o corte da amostra, passando pela impregnação, desbaste e polimento.

Para a aprendizagem do processo de polimento de superfícies de betão foi também fundamental uma explicação teórica e uma exemplificação prática (sem impregnação a vácuo), executada por um técnico nas instalações do LNEG.

No trabalho desenvolvido no LNEG, o procedimento iniciou-se com o seccionamento da amostra de betão de modo a obter um espécime, com dimensões ótimas, para ser inserido num molde plástico e ser executada a impregnação. Esse corte foi executado com uma serra, figura 5.9, e auxiliado por uma mistura aquosa para o aparelho não enferrujar.



Fig.5.9 – Serra para corte das amostras de betão utilizada no LNEG.

Quando as dimensões ótimas para a colocação do espécime no molde foram atingidas, o espécime foi colocado em estufa, a cerca de 40° C, durante 1 dia.

Os moldes foram limpos com álcool de modo a eliminar a presença de corpos estranhos e a mistura da resina com o endurecedor foi executada segundo a razão de 8 g de resina para 1 g de endurecedor, por espécime a impregnar. Depois da pesagem, a resina e o endurecedor, foram misturados durante cerca de 2 minutos e deixou-se a mistura repousar à temperatura ambiente durante cerca de 15 minutos, para que decorresse a libertação das bolhas de ar que surgiram durante a mistura.

Com a face que se pretendeu polir e observar para baixo no molde, a mistura foi lentamente vazada até se cobrir o espécime, figura 5.10. Com o espécime completamente submerso, com cuidado, foram retirados pequenos poros de ar que surgiram no processo de impregnação. O espécime foi deixado centrado no molde e este foi completamente coberto com a mistura da resina com o endurecedor.

Foi desprezado o uso de descofrante para “descolar” o espécime impregnado do molde pois, desse modo, corre-se o risco de perder qualidade.



Fig.5.10 – Colocação da mistura sobre o espécime no molde – LNEG

Depois de colocada a mistura epóxi sobre o espécime, deixou-se secar o conjunto, à temperatura ambiente, durante 24 horas. A secagem lenta possibilita contrariar certos efeitos negativos como uma imperfeita impregnação dos poros.

Com o espécime de betão impregnado, o processo que se realizou de seguida foi um desbaste grosseiro da superfície do conjunto espécime e mistura epóxi, sobre um disco de carboneto de silício #320, de forma manual, sem rotação do disco e auxiliado por água e lubrificante. Este processo de desbaste foi executado fazendo girar o conjunto em sequências de 30 segundos, até ao ponto em que o espécime de betão e a mistura epóxi foram visíveis no mesmo plano. Uma forma de saber se o espécime e a mistura estão num mesmo plano é o aparecimento de grãos provenientes da amostra de betão no disco de desbaste. Em cada análise o conjunto foi lavado com água e seco num pano antes de um novo processo de desbaste.

A fase seguinte esteve relacionada com um desbaste menos grosseiro. Foi um processo em parte idêntico ao anterior, manual e girando também o conjunto, mas variou-se o equipamento de desbaste. Foi um processo de desbaste realizado sobre pó de carboneto de silício #1000 colocado numa placa de vidro e com o auxílio de água; como se pode ver na figura 5.11.



Fig.5.11 – Processo de desbaste com pó de carboneto de silício #1000 – LNEG

Concluída a fase de desbaste do espécime, seguiu-se o polimento. Neste laboratório o polimento é usualmente feito com auxílio de um braço mecânico, figura 5.12, onde se colocam pesos que comprimem o espécime contra o disco, em rotação. Esses pesos variam consoante a amostra em questão e fazem variar a duração do processo.



Fig.5.12 – Disco com equipamento para polimento segundo uma via mecânica – LNEG

Como a ausência de equipamento mecânico nos obrigava a executar o polimento manualmente, foi dada uma explicação sobre esse método de polimento. O processo manual foi executado com discos de diamante, desde os 6  $\mu\text{m}$  até aos 1  $\mu\text{m}$  de granulometria, com o auxílio de uma suspensão policristalina de diamante variável para cada um dos discos, figura 5.13.



Fig.5.13 – Disco em rotação durante polimento segundo via manual – LNEG

O processo realizou-se inicialmente com o disco de 6  $\mu\text{m}$ , exercendo alguma pressão sobre a amostra contra o disco em rotação e executando três movimentos distintos no conjunto do espécime com a mistura épxi: um giratório, outro lateral, entre a extremidade e o centro do disco, e outro no sentido contrário à rotação do disco. Com esta variedade de movimentos evita-se que o polimento seja executado segundo sentidos fixos. O polimento foi executado durante cerca de 3 minutos. De seguida o polimento fez-se com os discos de 3  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , segundo as mesmas características.

No final foi utilizado com um disco de 0.25  $\mu\text{m}$ , sem grande influência no polimento, apenas com o propósito de limpar a superfície do espécime impregnado para observação microscópica.

O conjunto foi limpo com álcool sempre que se interrompeu o polimento; não havendo necessidade de mergulhar sucessivamente a amostra em banhos ultra sons.

No final do processo de polimento, o espécime impregnado, terá um aspecto, à vista desarmada, idêntico ao observado na figura 5.14:

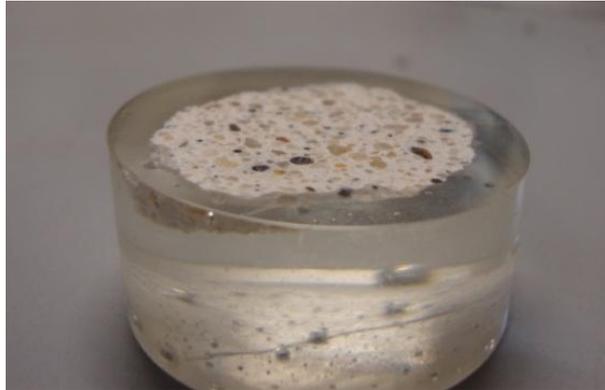


Fig.5.14 – Aspecto geral do conjunto espécime e mistura epóxi após processo de polimento

A amostra polida no LNEG foi observada em SEM. Foram realizadas observações captando os electrões retrodifundidos e fornecendo imagens com contraste atómico (“Z cont”), figura 5.15, e também topográfico (“topo”), figura 5.16.

Com base nas imagens apresentadas nas figuras 5.15 e 5.16 é bastante complicado afirmar se o polimento foi bem realizado ou se foi imperfeito. A qualidade de um polimento vem sempre inerente ao que se pretende analisar.

Por comparação das figuras 5.15 e 5.16, observando as imagens com ampliação semelhante, verifica-se que o contraste atómico surge habitualmente associado a um contraste topográfico. Esse facto está associado à diferente dureza dos constituintes do betão e consequente reacção que têm à abrasão relativa aos processos de desgaste e polimento.

Devido ao processo de impregnação não ser o mais correcto, neste processo podem haver algumas dúvidas em relação à qualidade do procedimento realizado. A impregnação deveria ser realizada sob vácuo.

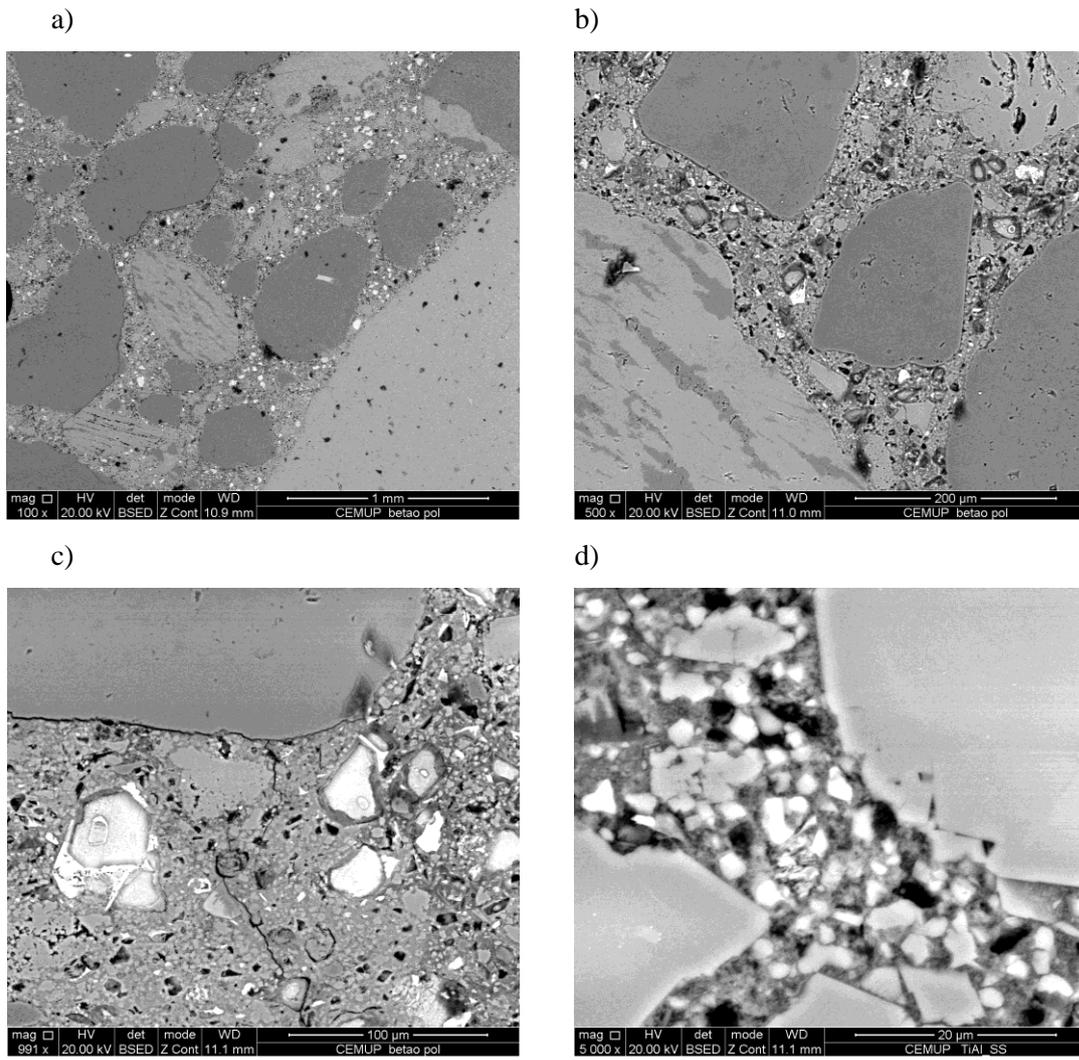
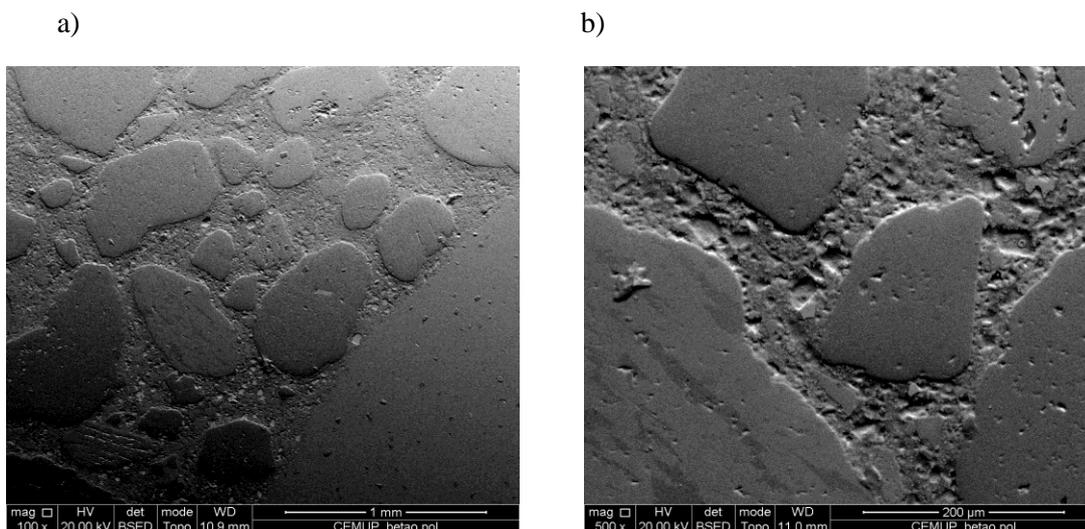


Fig.5.15 – Imagens recolhidas em SEM, com contraste atômico, relativas à análise de amostra de betão polida, com a ampliações de: a) 100 vezes, b) 500 vezes, c)  $\approx$  1000 vezes e d) 5000 vezes.



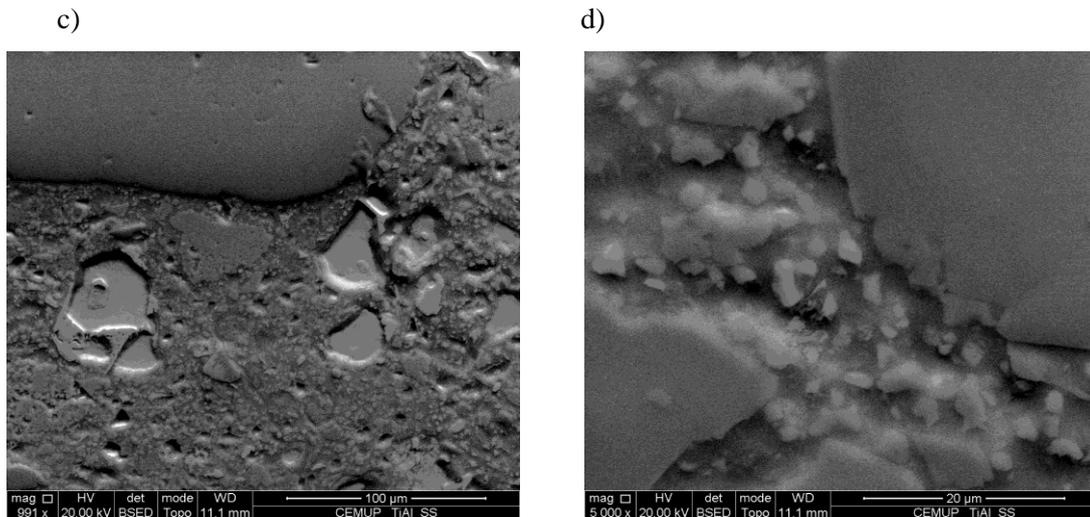


Fig.5.16 – Imagens recolhidas em SEM, com contraste topográfico, relativas à análise de amostra de betão polida, com as ampliações de: a) 100 vezes, b) 500 vezes, c)  $\approx$  1000 vezes e d) 5000 vezes.

Com o conhecimento adquirido sobre o polimento de superfícies de betão e após a realização do processo de polimento no LNEG, foram executados os processos de polimento em várias amostras de betão. Essas amostras de betão contêm juntas de betonagem com diferentes intervalos entre betonagens. Os intervalos entre as duas fases de betonagem foram de 45, 90, 105, 150, 195 e 225 minutos.

O trabalho realizado surge do conjunto de procedimentos expostos no subcapítulo 5.4.4 “exemplos de preparação de amostras de betão praticados por diversos autores” e também da aprendizagem obtida no LNEG e já resumida ao longo do presente subcapítulo, 5.6.

O processo iniciou-se com dois tipos de corte. Um corte inicial, mais grosseiro, de modo a obter várias amostras com o mesmo intervalo de entre as betonagens e outro, mais cuidado, com um disco de corte de elevada precisão de modo a obter uma amostra com sensivelmente  $1,5 \times 0,6 \times 1,0 \text{ cm}^3$  e duas faces paralelas. Uma dessas faces foi sujeita às acções de desbaste e polimento. A máquina de corte utilizada é apresentada na figura 5.17.



Fig.5.17 – Máquina utilizada para corte das amostras mais grosseiras de betão – CEMUP

Os cortes foram executados a uma velocidade na ordem das 250 rpm, com auxílio de um lubrificante que auxilia o corte e diminui a deterioração do disco. No fim do corte, cada espécime foi colocado em banho de ultra sons cerca de 30 segundos e seco com ar comprimido.

Depois de obtidos os espécimes com as dimensões desejadas para serem colocados nos moldes, estes foram colocados perto de uma fonte de calor com temperatura a rondar os 40 °C, onde permaneceram 3 dias por motivos de agenda (24h seria suficiente). Concluído o período de secagem do espécime de betão procedeu-se à impregnação deste, com pressão ambiente.

Na preparação da mistura epóxi utilizaram-se 56 g de resina e 6 g de endurecedor que foram misturadas de com uma misturadora própria para este tipo de produtos. Concluída a mistura, foi necessário esperar 15/20 minutos para que as bolhas de ar que surgiram fruto da mistura desaparecessem.

Atingido então “um mínimo” de poros na mistura procedeu-se à impregnação dos espécimes, com a face a analisar em contacto com a base do molde. O processo de colocação da mistura no molde foi feito lentamente, tentando impedir o surgimento de novos poros; algo difícil sem o uso de equipamento para impregnação a vácuo. Concluída a impregnação, o conjunto composto pelo espécime de betão e a mistura epóxi foi deixado à temperatura ambiente durante cerca de 24 horas. Após este tempo de espera foi possível retirar o molde com relativa facilidade; estando assim o espécime impregnado pronto para as operações de desbaste.

As operações de desbaste e polimento, executadas no CEMUP, realizaram-se com auxílio de discos rotativos de velocidade controlada. Todos os espécimes impregnados foram sujeitos a 3 diferentes fases de desbaste, onde foram utilizados panos de desbaste com grãos de diferentes granulometrias médias.

A um desbaste inicial, com um pano mais grosseiro, FEPA P#320, em papel de carboneto de silício, seguiram-se outros com os panos FEPA P#500 e FEPA P#800. Antes do contacto com os panos de carboneto de silício, o espécime impregnado encontra-se totalmente embebido na mistura epóxi, como na figura 5.4 a). Devido à necessidade de o espécime estar à superfície na análise microscópica, sem

nenhuma camada da mistura epóxi a cobrir a superfície a analisar, é necessário eliminar a camada superficial de mistura epóxi. Com um desbaste inicial, mais grosseiro, consegue-se rapidamente eliminar a resina epóxi e deixar à superfície a amostra de betão. É esta a principal função do desbaste com o pano #320. Quando os espécimes de betão atingiram o mesmo plano da restante mistura epóxi passou-se para os restantes panos, #500 e posteriormente #800.

O desbaste foi realizado, como já referido, com os panos de carboneto de silício assentes em discos giratórios de velocidade controlada, figura 3.18, da *Struers Rotapol-1*. Os discos foram colocados a girar a uma velocidade de 300 rpm, e com as amostras eram executados dois tipos distintos de movimentos; um giratório em torno do eixo central da amostra acompanhado de um movimento de translação entre o centro do pano e o exterior do mesmo ou, de translação no sentido contrário ao da rotação do disco, a acompanhar o movimento giratório. Estes movimentos, foram auxiliados por água corrente e executados em séries de sensivelmente 2 minutos para o desbaste com o pano #320, com um número de repetições necessário até ao espécime estar no mesmo plano da mistura epóxi, e posteriormente em séries de 1 minuto para os restantes panos; com duas séries iniciais no pano de #500 e outras duas de seguida para o pano de #800.



Fig.5.18 – Desbaste da amostra com pano de carboneto de silício e auxílio de água – CEMUP

Entre cada série de desbaste as amostras eram limpas em banho de ultra sons, durante 30 segundos, figura 5.19, e secas com ar comprimido, figura 5.20, de modo a eliminar grãos de betão que pudessem existir e danificar a superfície de análise.



Fig.5.19 – Equipamento para banho de ultra sons – CEMUP



Fig.5.20 – Secagem do espécime com ar comprimido – CEMUP

Terminados os processos de desbaste, passou-se para a fase de polimento. O objectivo desta fase é eliminar ou minimizar riscos, deformações e irregularidades na superfície criadas na fase precedente. O polimento caracteriza-se pelo seu brilho, aparência de espelho e boa distinção entre os materiais. Esta fase foi executada sobre um disco rotativo *Struers Dap-V* e com 4 panos de polimento de diamante, dois *MD Plan*, com tamanho médio dos grãos 6 e 3  $\mu\text{m}$  e dois *MD Dur* com tamanhos médios dos grãos 1 e 0.25  $\mu\text{m}$ , auxiliados por um spray específico para cada pano de polimento, figura 5.21.



Fig.5.21 – Equipamento para polimento do espécime – CEMUP

Para o polimento foram executados os mesmos dois conjuntos de movimentos utilizados no desbaste embora com velocidades de rotação diferentes. Com os panos *MD Plan*, a velocidade utilizada foi de sensivelmente 250 rpm enquanto com os panos *MD Dur*, a velocidade foi reduzida para 150 rpm. A variação de velocidade esteve relacionada com a facilidade de aderência da entre o pano e a amostra.

Os espécimes polidos apresentaram um aspecto idêntico ao apresentado na figura 5.22.

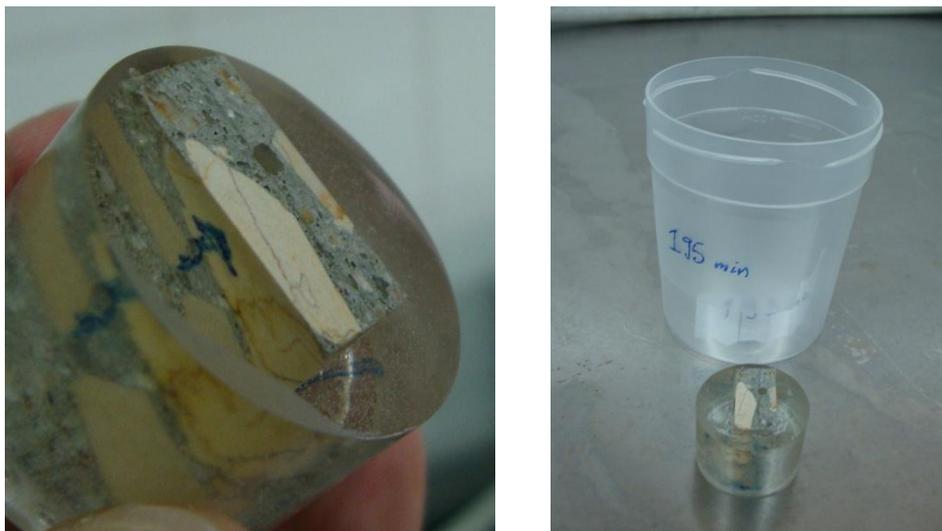


Fig.5.22 – Espécime com intervalo entre betonagens de 195 minutos após polimento – CEMUP

Depois de concluídas as várias etapas do polimento as superfícies foram analisadas no microscópio óptico com luz reflectida. Foram utilizados dois modos de observação:

1. O modo normal de campo claro. Um modo excelente para examinar superfícies polidas. Neste modo a luz viaja ao longo do eixo óptico, através da objectiva em direcção à amostra que está a ser observada. A amostra é analisada pela luz que ela reflecte. São utilizados filtros especiais para diminuir a intensidade da luz e aumentar o contraste.

2. O modo de campo escuro. Para amostras com componentes transparentes este modo permite capturar a luz resultante das reflexões internas, revelando a cor dos constituintes transparentes e alguns defeitos internos. Somente a luz que é reflectida ou difractada pelas características da amostra entra na objectiva. A iluminação de campo escuro aumenta a visibilidade de detalhes que são frequentemente ignorados pela iluminação de campo claro. A microscopia de campo escuro é uma técnica excelente para uma varredura rápida, com um amplo campo de visão, para partículas, ranhuras ou resíduos químicos.

Apresentam-se em seguida as fotografias, relativas aos espécimes de betão impregnados e polidos, obtidas em microscópio óptico, para diferentes ampliações e habitualmente em mais que uma zona:

- Intervalo entre betonagens:
  - 45 minutos:

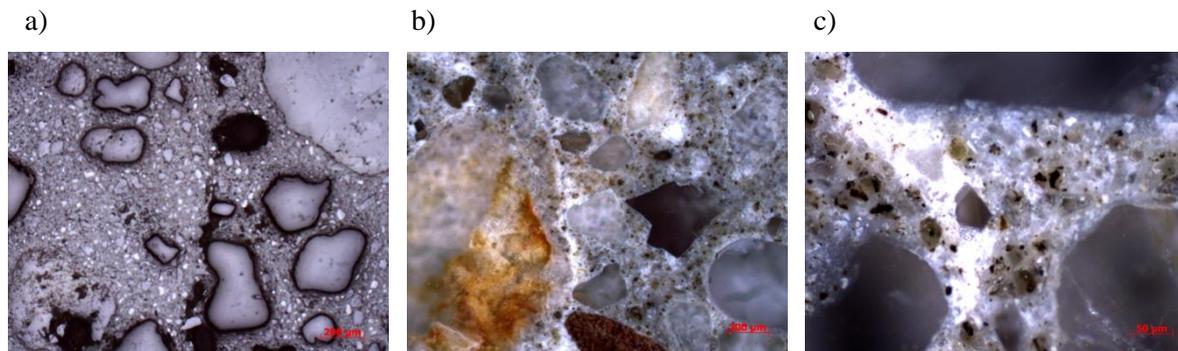


Fig.5.23 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 45 minutos entre betonagens, em campo claro com ampliação de 50 vezes (a) e em campo escuro com ampliação de 50 vezes (b) e 200 vezes (c)

- 90 minutos:

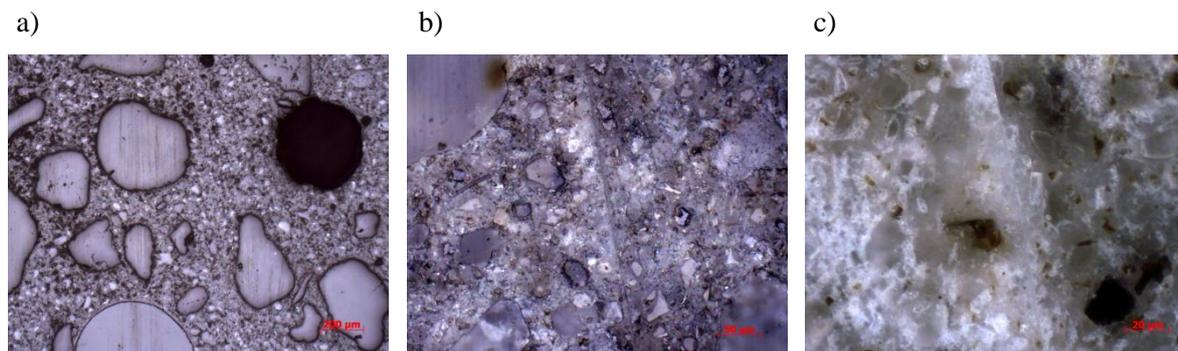


Fig.5.24 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 90 minutos entre betonagens, em campo claro com ampliação de 50 vezes (a) e 200 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 500 vezes (c)

○ 105 minutos:

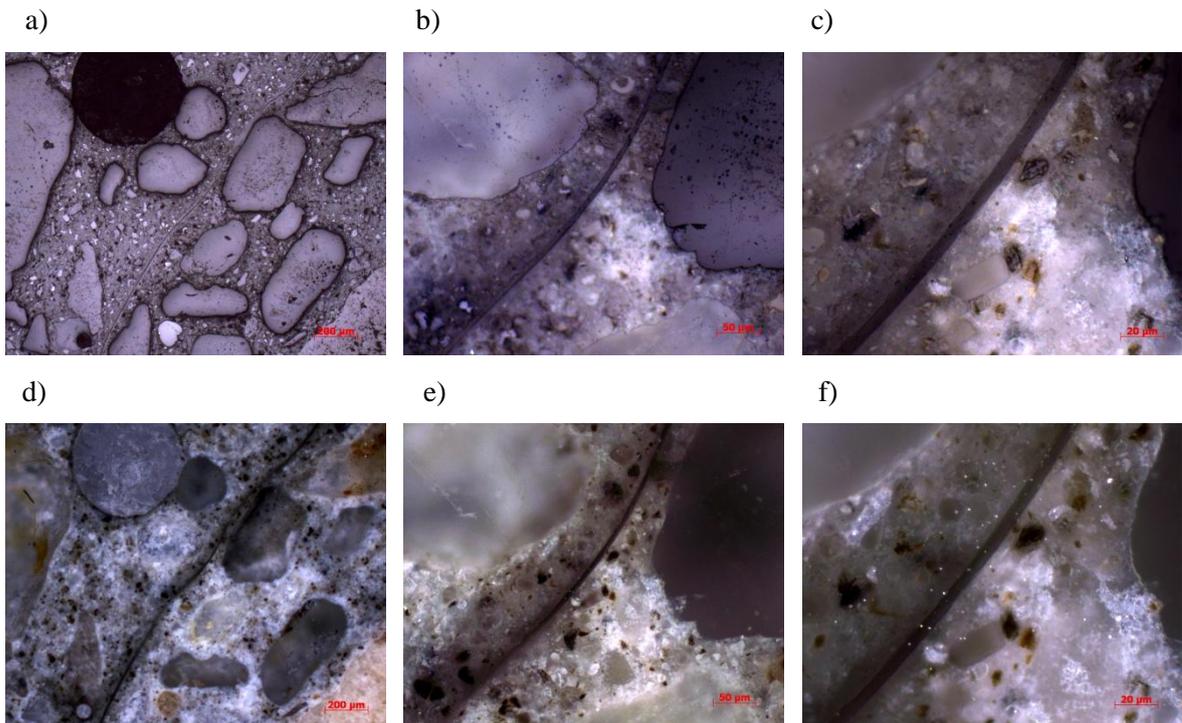


Fig.5.25 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 105 minutos entre betonagens, ampliações em campo claro de: a) 50 vezes, b) 200 vezes e c) 500 vezes; ampliações em campo escuro de: e) 50 vezes, f) 200 vezes e g) 500 vezes

○ 150 minutos:

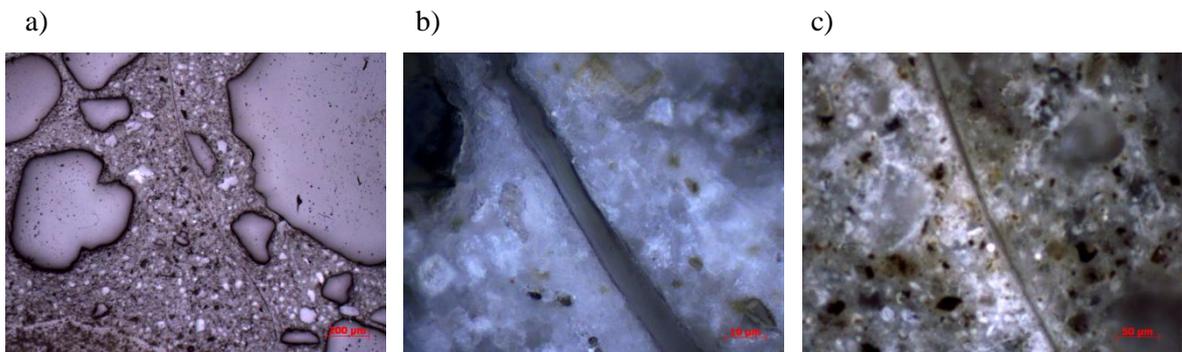


Fig.5.26 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 150 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e 1000 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (c)

- 195 minutos:

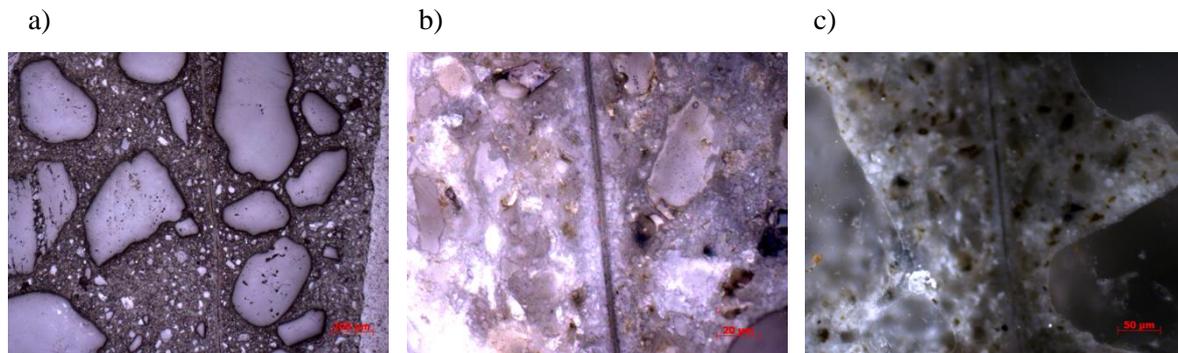


Fig.5.27 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 195 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e 500 vezes (b) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (c)

- 225 minutos:

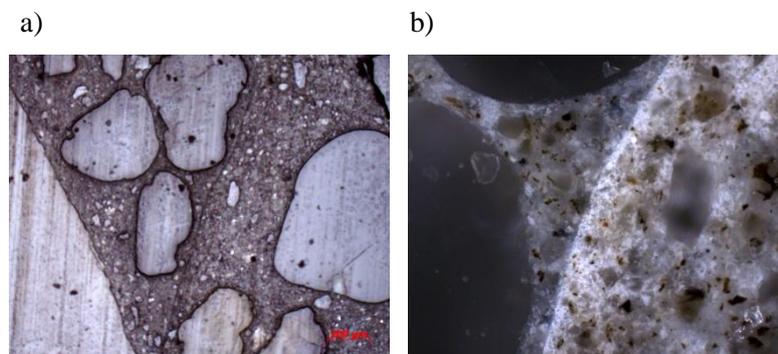


Fig.5.28 – Fotografias em M. óptico da amostra polida de betão com 225 minutos entre betonagens. Ampliações em campo claro de 50 vezes (a) e em campo escuro com ampliação de 200 vezes (b)

Na figura 5.23, houve uma grande dificuldade (essencialmente para grandes ampliações) em identificar a junta de betonagem, como era espectável. Essa dificuldade deve-se à pouca diferença de tempo entre betonagens sucessivas. Na figura 5.24, apesar de haver também alguma dificuldade de identificação e localização da junta, essa dificuldade é menor. Para as amostras com intervalos superiores a 90 minutos a junta de betonagem é facilmente identificável, fruto de um menor contacto entre as duas camadas de betão, conduzindo então a uma zona supostamente mais débil.

Relativamente às fases envolvidas no processo de polimento, é complicado avaliar se os métodos utilizados foram ou não os mais correctos. Existem vários factores que puderam ter contribuído para um mau polimento; desde a ausência de impregnação a vácuo passando pela falta de experiencia do operador neste tipo de tarefas.

## 5.7. CONCLUSÕES A RETIRAR DO PROCESSO DE POLIMENTO UTILIZADO EM 5.6.

Apesar de toda a bibliografia consultada e do ensinamento no LNEG, cheguei à conclusão que as várias fases do polimento de superfícies de betão se apoiam em diferentes métodos de execução e também em diferentes equipamentos.

Nas fases de desbaste e polimento surgem dúvidas relativas aos processos:

- A amostra deverá estar assente num pano de desbaste/polimento e sujeita a movimento constante (quer giratório quer de translação) ou a amostra deverá ser assente e estar sem movimento durante a rotação do disco, sendo apenas rodada sequencialmente ao longo do processo em ângulos de 45° ou 90°?
- Na fase de desbaste, o pano onde a amostra está assente deve ser sujeito a um movimento giratório com a vantagem de acelerar o processo, embora seja causada alguma instabilidade no desbaste, ou o disco deve estar sem rotação, conduzindo a um processo mais lento e mais durável para os equipamentos?
- Quais os panos de desbaste a usar, durante quanto tempo e ao longo de quantas séries?
- Como controlar a pressão exercida sobre a amostra contra o disco e qual o valor óptimo dessa pressão?

Todas as dúvidas e lacunas existentes, relativas ao processo de polimento poderão ser esclarecidas futuramente com as seguintes acções:

- Impregnação a vácuo, de forma controlada, de modo a melhorar o preenchimento dos espaços vazios no interior das amostras de betão,
- Aperfeiçoamento das técnicas de desbaste e polimento,
- Comparação através da observação microscópica das amostras de betão, ao longo das várias fases do polimento, utilizando diferentes técnicas e equipamentos,
- Obtenção de valores qualitativos relativos a características da amostra em análise,
- Direcção o processo de desbaste e polimento para um fim desejado,
- Obter um sistema moderno automático.

## 5.8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] – Dipayan Jana. *Sample Preparation Techniques In Petrographic Examinations Of Construction Materials: A State Of The Art - Review*. Construction Materials Consultants, Inc. Greensburg, 2006, USA.
- [2] – Jeffrey W. Bullard e Paul E. Stutzman. *Analysis Of Ccr1 Proficiency Cements 151 And 152 Using The Virtual Cement And Concrete Testing Laboratory*. Cement and Concrete Research, 2006, Elsevier, USA.
- [3] – E. Ringot e A. Bascoul. *About The Analysis Of Microcracking In Concrete*. Cement and Concrete Composites, 2001, Elsevier, França.
- [4] – Karen L. Scrivener. *Backscattered Electron Imaging Of Cementitious Microstructures: Understanding And Quantification*. Cement and Concrete Composites, 2004, Elsevier, Suíça.
- [5] – K.O. Kjellsena, A. Monsøy, et al. *Preparation Of Flat-Polished Specimens For Sem-Backscattered Electron Imaging And X-Ray Microanalysis - Importance Of Epoxy Impregnation*. Cement and Concrete Research, 2002, Elsevier.

- [6] – Brian Bousfield. *Surface Preparation And Microscopy Of Materials*. Por John Wiley & Sons. Buehler Europe Ltd, Coventry, Reino Unido, 1992.
- [7] – Karen L. Scrivener. *The microstructure of concrete*. Em *Materials science of concrete I*, Editado por Jan Skalny. Imperial College, 1989
- [8] – S. Sahu, S. Badger, et al. *Determination Of Water - Cement Ratio Of Hardened Concrete By Scanning Electron Microscopy*. Cement and Concrete Composites, 2004, Elsevier, USA.
- [9] – Kyoji Tanaka e Kiyofumi Kurumisawa. *Development Of Technique For Observing Pores In Hardened Cement Paste*. Cement and Concrete Research, 2002, Elsevier, Japão.
- [10] – Martin K. Head, H.S. Wong, et al. *Characterising Aggregate Surface Geometry In Thin-Sections Of Mortar And Concrete*. Cement and Concrete Research, 2008, Elsevier, Reino Unido.
- [11] – A.H. Asbridge, G.A. Chadbourn, et al. *Effects Of Metakaolin And The Interfacial Transition Zone On The Diffusion Of Chloride Ions Through Cement Mortars*. Cement and Concrete Research, 2004, Elsevier, Reino Unido.
- [12] – Stella L. Marusin. *Sample Preparation – The Key To SEM Studies Of Failed Concrete*. Cement and Concrete Composites, 1994, Elsevier, USA.
- [13] – Sidney Diamond. *The Microstructure Of Cement Paste And Concrete - A Visual Primer*. Cement and Concrete Composites, 2004, Elsevier, USA.
- [14] – Dipayan Jana. *Concrete Petrography – Past, Present, And Future*. Em 10th Euroseminar on Microscopy Applied to Building Materials, Escócia, 2005.
- [15] – Paul E. Stutzman e James R. Clifton. *Specimen Preparation For Scanning Electron Microscopy*. Em 21<sup>st</sup> International Conference on Cement Microscopy, Las Vegas, USA, 1999.
- [16] – H.S. Wong e N.R. Buenfeld. *Patch Microstructure In Cement-Based Materials: Fact Or Artefact*. Cement and Concrete Research, 2006, Elsevier, Reino Unido.
- [17] – L. Struble e P. Stutzman. *Epoxy Impregnation Of Hardened Cement For Microstructural Characterization*. Journal of Materials Science, 1989, USA.
- [18] – H. Hornain, J. Marchand, et al. *Microscopic Observation Of Cracks In Concrete - A New Sample Preparation Technique Using Dye Impregnation*. Cement and Concrete Research, 1996, Elsevier.

# Anexos

Em anexo são apresentadas algumas das mais-valias existentes no CEMUP no que se refere a:

- Imagem, microanálise e microestrutura na caracterização de materiais com métodos de elevada resolução espacial.

## 1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE VARRIMENTO E MICROANÁLISE POR RAIOS-X – FEG ESEM, LVSEM, FE CRYO-SEM – EDS E EBSD

### Equipamentos

- Microscópio Electrónico de Varrimento ambiental, de alta resolução (Schottky), com Microanálise por Raios X e Análise de Padrões de Difracção de Electrões Rectrofundidos:
  - FEG-ESEM / EDS / EBSD
    - FEI Quanta 400FEG ESEM / EDAX Genesis X4M
- Microscópio Electrónico de Varrimento de alta resolução, com Microanálise por Raios X e sistema para observação de amostras a baixa temperatura:
  - FE - CryoSEM / EDS
    - JEOL JSM 6301F/ Oxford INCA Energy 350 / Gatan Alto 2500
- Microscópio Electrónico de Varrimento com Microanálise por Raios X:
  - SEM / EDS
    - JEOL JSM 35C / Noran Voyager

### Métodos experimentais

- Microscopia Electrónica de Varrimento em alto vácuo (SEM)
  - Resolução de 1.2 nm
  - Modos de imagem: electrões secundários (ES) e retrofundidos (ER)
- Microscopia Electrónica de Varrimento em baixo vácuo (LVSEM) e ambiental (ESEM)
  - Observação de amostras não condutoras sem revestimento
  - Compatibilidade com amostras hidratadas
  - Observação de amostras a baixa temperatura (até -25°) e alta-temperatura (até 1000°)
- Microscopia de Varrimento e Transmissão em SEM (SEM/STEM)
  - Observação em STEM de amostras delgadas com preparação para microscopia electrónica de transmissão
- Crio-Microscopia Electrónica de Varrimento (CryoSEM)
  - Observação e análise da superfície livre e de fractura de amostras fixadas à temperatura do azoto líquido (LN2)

- Microanálise por Raios X (EDS)
  - Análise elementar (do Boro ao Urânio)
  - Análise de filmes e revestimentos delgados
  - Mapas e perfis de distribuição elementar
  - Análise automática e programada de fases e partículas
- Análise de Padrões de Difracção de Electrões Rectrodifundidos (EBSD)
  - Identificação da simetria de materiais cristalinos – análise de fases
  - Análise de orientação cristalina, mapas de orientação cristalina
- Digitalização e Análise Quantitativa de Imagem
  - Registo digital, processamento e análise de imagens de SEM / EDS / EBSD
- Preparação de amostras
  - Revestimento com filmes, por pulverização iónica ou vaporização

## **2. ANÁLISE DE SUPERFÍCIES POR ESPECTROMETRIA DE ELECTRÕES – XPS/AES**

Análise química elementar e de ligação química de superfícies e interfaces em condições de ultra-alto-vácuo

### **Equipamento**

- Sistema multitécnica de análise de superfícies por espectroscopia de electrões: XPS/AES
  - VG Scientific ESCALAB 200A

### **Métodos experimentais**

- Espectroscopia de Fotoelectrões de Raios X (XPS)
  - Análise da composição elementar (Be - U) da superfície
  - Análise de ligação química
- Espectroscopia de Electrões Auger e Microscopia Auger (AES / SAM)
  - Análise da composição elementar ( Be - U ) da superfície
  - Mapas e perfis de distribuição elementar à superfície
  - Bombardeamento iónico para análise em espessura
- Preparação de amostras
  - Erosão iónica e fractura em UHV

### **3. METALOGRAFIA QUANTITATIVA – MICROSCOPIA ÓPTICA E ANÁLISE DE IMAGEM**

#### **Equipamento**

- Microscópio óptico de reflexão equipado com sistema de registo digital de imagem com facilidades de processamento, segmentação e análise quantitativa: MO / AQI
  - Zeiss Axioplan 2 + Zeiss AxioCam ICc + PAQI (do CEMUP)
  - Nikon SMZ-2T + Nikon Coolpix 4500

#### **Métodos experimentais**

- Microscopia Óptica de Reflexão
  - Modos de imagem: campo claro, campo escuro e DIC
  - Registo de imagem: digital
- Digitalização e Análise Quantitativa de Imagem
  - Processamento e análise quantitativa de imagem metalografia quantitativa

