



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
Escola Politécnica
DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais
PPEC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil

ENG K25 - Ciência dos Materiais Cimentícios

UNIDADE I - Introdução, Estrutura Cristalina, Ligantes, Hidratação e Estrutura, Pozolanas e Propriedades Térmicas e Microscopia

Prof. Dr. Daniel Véras Ribeiro
verasribeiro@hotmail.com



1



Introdução



2

● Calendário Oficial


- Curso: 34 horas (17 dias de aulas)
- Horário: Sex, 15h40 - 18h00;
- Faltas permitidas (25%): 8 (4 dias);
- 2 Avaliações;
- 2ª Chamada: Assunto integral.

3

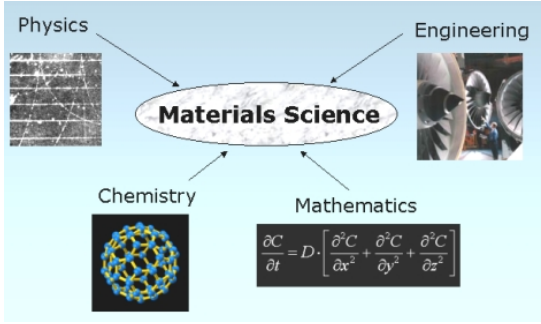
● Avaliações

- Unidade I
Prova 1 (10,0)
- Unidade II
Trabalho (2,0)
Prova 2 (8,0)

4



Introdução



Physics

Engineering


Materials Science

Chemistry

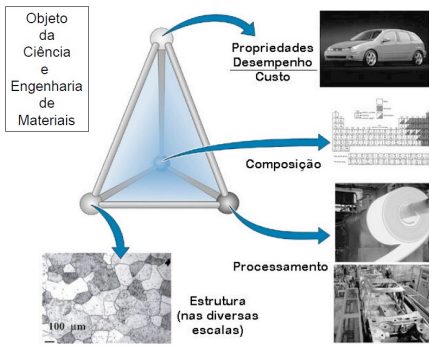
Mathematics

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \right]$$

5



Introdução



Objeto da Ciência e Engenharia de Materiais

Propriedades Desempenho Custo

Composição

Processamento

Estrutura (nas diversas escalas)

100 μm

6

Introdução

Estrutura

Atômica ? Interatômica ? Microestrutura ? Macroestrutura ?

X

Físicas ? Mecânicas ? Térmicas ? Elétricas ? Ópticas ? Magnéticas ?

Propriedades

7

Introdução

Macro-Scale Structure
Engine Block
≅ upto 1 meter

Microstructure
- Grains
≅ 1 – 10 millimeters

Microstructure
- Dendrites & Phases
≅ 50 – 500 micrometers

Nano-structure
- Precipitates
≅ 3-100 nanometers

Atomic-scale structure
≅ 1-100 Angstroms

Performance Criteria

- Power generated
- Efficiency
- Durability
- Cost

Properties affected

- High cycle fatigue
- Ductility

Properties affected

- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- High cycle fatigue
- Low cycle fatigue
- Thermal Growth
- Ductility

Properties affected

- Yield strength
- Ultimate tensile strength
- Low cycle fatigue
- Ductility

Property affected

- Young's modulus
- Thermal Growth

Bloco de motor em liga de alumínio fundido (material em desenvolvimento) Ford Motor Company

8

Introdução

- **Propriedade:**
 - Tipo e intensidade da resposta a um estímulo que é imposto ao material.
- **Classes de Propriedades:**
 - Mecânicas;
 - Elétricas;
 - Térmicas;
 - Magnéticas;
 - Ópticas;
 - Químicas;
 - de Degradação (corrosão, oxidação, desgaste).

9

Introdução

- **Classes de Materiais:**
 - Cerâmicas;
 - Metais;
 - Polímeros;
 - Semicondutores;
 - Biomateriais;
 - Materiais em aplicações de alta tecnologia.

Materiais básicos
Materiais intermediários
Materiais avançados

10

Introdução

- **Cerâmicas:**
 - Uma combinação de elementos metálicos e não-metálicos;
 - Exemplos: óxidos, nitretos e carbetos;
 - Isolantes de calor e eletricidade;
 - Resistentes à altas temperaturas e à ambientes severos que metais e polímeros;
 - Duras e frágeis;
 - Incluem os vidros.

11

Introdução

- **Cerâmicas:**

Metal (red box)
Nonmetal (blue box)
Intermetallic (green box)

Vidros (green box)
Mais importantes (blue box)

Silicatos (green box)

Rare earth series:
57 La, 58 Ce, 59 Pr, 60 Nd, 61 Pm, 62 Sm, 63 Eu, 64 Gd, 65 Tb, 66 Dy, 67 Ho, 68 Er, 69 Tm, 70 Yb, 71 Lu

Actinide series:
89 Ac, 90 Th, 91 Pa, 92 U, 93 Np, 94 Pu, 95 Am, 96 Cm, 97 Bk, 98 Cf, 99 Es, 100 Fm, 101 Md, 102 No, 103 Lr

12

Ligações Químicas

13

Ligações Químicas

Importância das ligações químicas em ciência dos materiais:

“Para entender a natureza de um material deve-se entender a natureza química e sua extensão”.

↓

Tipos de ligações podem explicar as propriedades gerais dos materiais

14

Tipos de Ligações

- Primárias
- Iônicas;
- Covalentes;
- Metálicas.

- Secundárias
- Van Der Waals;
- Dipolo Induzido
- Dipolo Permanente
- Pontes de Hidrogênio.

15

Materiais x Ligações

Tetraedro que representa a contribuição relativa dos diferentes tipos de ligação para categorias de materiais de engenharia (metais, cerâmicas e polímeros)

16

Forças Intermoleculares

• Fase: forma da matéria que é uniforme em composição química e estado físico;

17

Forças Intermoleculares

Comparação entre os estados físicos

Gás

- Desorganização Total
- Muitos espaços vazios
- Movimentos das partículas completamente livre

Líquido

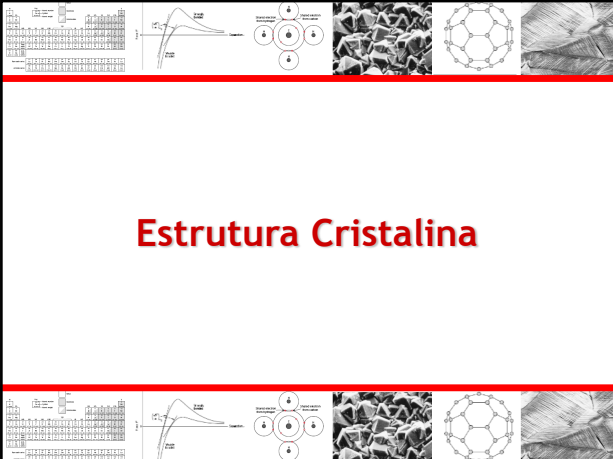
- Desorganização
- Partículas ou grupo de partículas com movimento relativamente livre

Sólido Cristalino

- Arranjo organizado
- Partículas com posições fixas

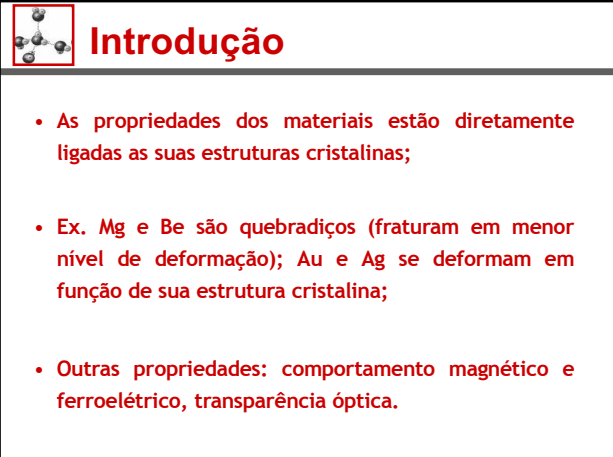
Atração cai rapidamente com a distância
Gasosa < líquida << sólida

18



Estrutura Cristalina

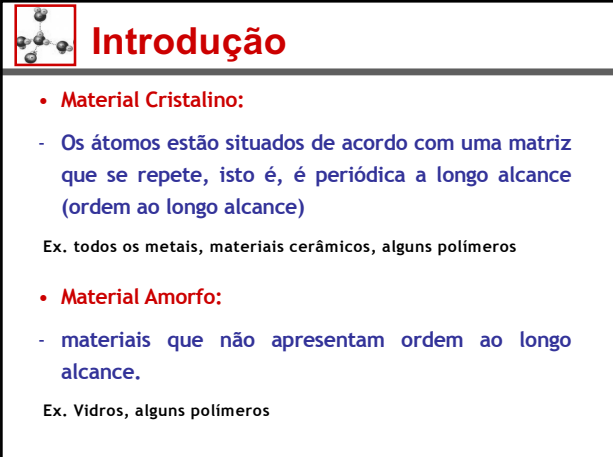
19



Introdução

- As propriedades dos materiais estão diretamente ligadas as suas estruturas cristalinas;
- Ex. Mg e Be são quebradiços (fraturam em menor nível de deformação); Au e Ag se deformam em função de sua estrutura cristalina;
- Outras propriedades: comportamento magnético e ferroelétrico, transparência óptica.

20



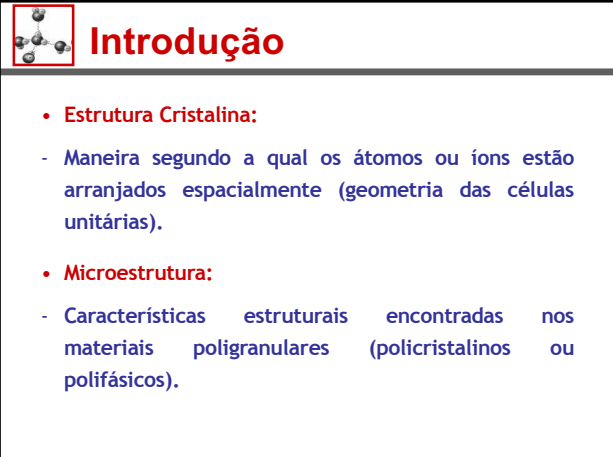
Introdução

- **Material Cristalino:**
 - Os átomos estão situados de acordo com uma matriz que se repete, isto é, é periódica a longo alcance (ordem ao longo alcance)

Ex. todos os metais, materiais cerâmicos, alguns polímeros
- **Material Amorfo:**
 - materiais que não apresentam ordem ao longo alcance.

Ex. Vidros, alguns polímeros

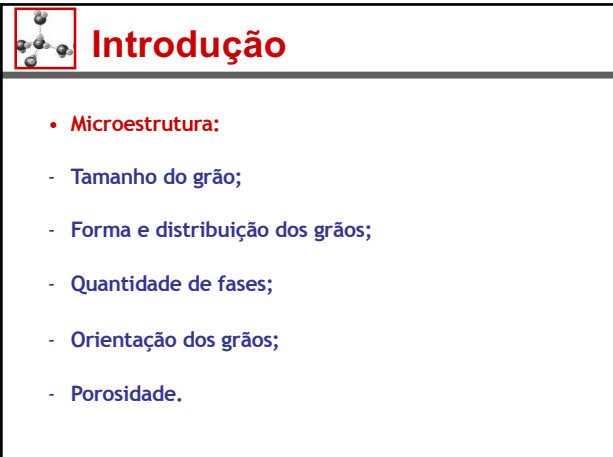
21



Introdução

- **Estrutura Cristalina:**
 - Maneira segundo a qual os átomos ou íons estão arranjados espacialmente (geometria das células unitárias).
- **Microestrutura:**
 - Características estruturais encontradas nos materiais poligranulares (policristalinos ou polifásicos).

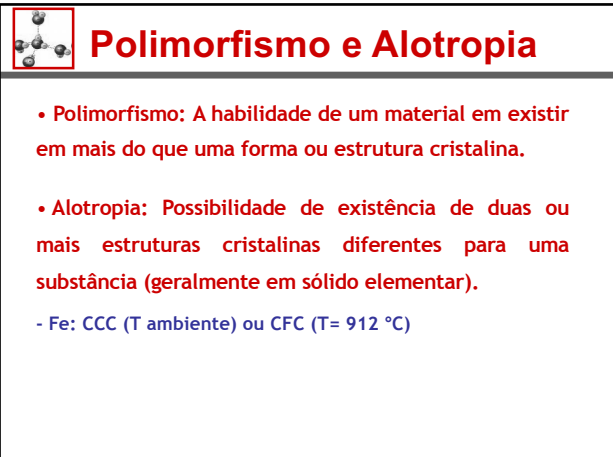
22



Introdução

- **Microestrutura:**
 - Tamanho do grão;
 - Forma e distribuição dos grãos;
 - Quantidade de fases;
 - Orientação dos grãos;
 - Porosidade.

23



Polimorfismo e Alotropia

- **Polimorfismo:** A habilidade de um material em existir em mais do que uma forma ou estrutura cristalina.
- **Alotropia:** Possibilidade de existência de duas ou mais estruturas cristalinas diferentes para uma substância (geralmente em sólido elementar).
 - Fe: CCC (T ambiente) ou CFC (T= 912 °C)

24

O Carbono (C)

- Presente em várias fases polimórficas e também no estado amorfo.

Diamante
Grafita
Fullerenos
Nanotubos

25

A Sílica (SiO₂)

- Formas Cristalinas.
 - Natural: β-quartzo, β1, β2, tridimita, crystalita; coesita; stishovita; moganita, keatita;
 - Sintética: Keatita, sílica W, porosils.
- “Formas” Amorfas
 - Natural: Opala, sílica biogênica, terras diatomáceas, fibras de sílica, sílica vítrea;
 - Sintética: Sílica fundida, microsílica, pirogênica ou sílica evaporada, sílica precipitada, sílica coloidal, sílica gel.

26

Fases Comuns do Cimento

- Alita - 3CaO.SiO₂ - C₃S.

(a) Si O Ca (b) Ca(2)

27

Fases Comuns do Cimento

- Belita - 2CaO.SiO₂ - C₂S.

Piano gêmeo 100
Piano gêmeo 010
Tetraedro silicato
Ca O OH (hidroxila) Si O Ca

28

Fases Comuns do Cimento

- CaO.SiO₂.(H₂O)₄ - C-S-H.

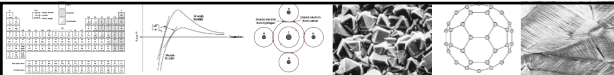
LIGACOES POSSIVEIS:
- PONTES ENTRE CAMADAS
- AO LONGO DAS CAMADAS

29


Anisotropia x Isotropia

- Anisotropia
 - Propriedades dependem da direção cristalográfica na qual as medições são tomadas.
 - Ex.: módulo de elasticidade, condutividade elétrica, índice de refração, etc.
- Isotropia
 - Propriedades independem da direção.


30



Ligantes



31




Introdução - Ligantes

“Materiais geralmente pulverulentos que entram na composição de pastas, argamassas e concretos. Ao reagirem com água, têm a propriedade de se solidificar e endurecer com o passar do tempo”

- Tipos de Ligantes
- Ligantes aéreos (não hidráulicos): gesso e cal aérea;
- Ligantes hidráulicos: cal hidráulica e cimento Portland;
- Ligantes de reação ácido-base: cimento de fosfato de magnésio;
- Betumes: Asfalto e Alcatrão;
- Argilas (secagem).


32




Introdução - Ligantes

LiganteS HIDRÁULICOS
Endurecem com H₂O
Produto final Resistente à H₂O

LiganteS NÃO HIDRÁULICOS (AÉREOS)
Endurecem com H₂O
Produto final **NÃO** Resistente à H₂O


+
Material Pozolânico

33



Ligantes Aéreos

- Gesso

Ligante obtido pela desidratação total ou parcial da GIPSITA (CaSO₄.2H₂O)

- Indicado para aplicações interiores (s/ contato com H₂O);
- Obtenção

$$2 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\Delta}$$


150 – 190 °C → CaSO₄.1/2 H₂O + 3/2H₂O
(Gesso comum – Pega rápida)

200 – 600 °C → CaSO₄ + H₂O
(Gesso anidro – Pega lenta)

600 – 1000 °C → CaSO₄ + H₂O
(Anidrita insolúvel – Sem pega)

> 1000 °C → CaSO₄ + CaO + SO₃ + 4H₂O
(Gesso lento – Pega lenta)

34




Ligantes Aéreos

- Gesso

- Reação com H₂O → CaSO₄.2H₂O (endurecimento);
- Desidratação e Moagem

- a) Processos Rudimentares;
- b) Processo das Estufas;
- c) Processo das Caldeiras;
- d) Processos dos Fornos Rotativos.

35



Ligantes Aéreos

- Cal Aérea

Ligante quimicamente ativo, pulverulento, utilizado sob a forma de pasta e cuja matéria-prima é o calcário (CaCO₃).

- Fabricação:

- 1) Calcinação

$$\text{CaCO}_3 \xrightarrow[900-1000\text{ }^\circ\text{C}]{\Delta} \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$$

Perda de Peso: 44%

Redução de Volume: 12 a 20%

Cal viva, caustica ou virgem
(não é o Ligante)

36

Ligantes Aéreos

- **Cal Aérea**
- Fabricação:
- 2) Extinção (reação de Hidratação)

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{calor}$$

Desprendimento de calor
Pulverização das pedras
Aumento de Volume

Cal extinta, apagada, hidratada ou aérea
Catalisar a reação, trabalhabilidade (16h – envelhecimento)

37

Ligantes Aéreos

- **Cal Aérea**
- Pega e Endurecimento (carbonatação)

$$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$

Ação lenta (16h – envelhecimento)

- **Vantagens**
- Facilidade de Manuseio, transporte e armazenamento;
- Pronto para ser utilizado.

38

Ligantes Hidráulicos

- **Cal Hidráulica**
- Pega: Hidratação;
- Endurecimento: Hidratação + Carbonatação.
- 1) Obtenção
- a) Calcinação: $T > 900^\circ\text{C}$.
- b) Extinção: Hidratação e pulverização parcial do CaO (devido à presença da argila).
- c) Moagem: Pulverização dos grãos restantes.

39

Ligantes Hidráulicos

- **Cal Hidráulica**
- 2) Constituição
- Cal Hidráulica = Ca(OH)_2 + Silicatos e Aluminatos de Cálcio.
- 3) Classificação (conforme o IH - índice de Hidraulicidade)

$$IH = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{CaO}}$$

ou $\uparrow IH, \downarrow \text{Tempo de pega}$

$$IH = \frac{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}{\text{CaO} + \text{MgO}}$$

40

Ligantes Hidráulicos

- **Cal Hidráulica**
- 3) Classificação (conforme o IH - índice de Hidraulicidade)

| Tipo de Cal | Teor de Argila | IH | Duração da Pega |
|--------------------------|----------------|-------------|-----------------|
| Cal Aérea | - | < 0,10 | - |
| Fracamente Hidráulica | 5 a 8 % | 0,10 – 0,16 | 2 a 4 semanas |
| Medianamente Hidráulica | 8 a 15 % | 0,16 – 0,30 | 1 a 2 semanas |
| Hidráulica | 15 a 19 % | 0,30 – 0,40 | 2 a 6 dias |
| Eminentemente Hidráulica | 19 a 22% | 0,40 – 0,50 | 1 dia ou menos |
| Limite | - | 0,50 – 0,60 | - |
| Cimento | - | > 0,60 | horas |

- 4) Classificação (Quanto à pureza)
- CH I - Alto de grau de pureza.
- CH II e III - Presença de Impurezas.

41

Ligantes Hidráulicos

“Ninguém pensaria em usar madeira em uma barragem, aço em pavimentação ou asfalto em estruturas de edifícios, mas o concreto é usado para cada uma dessas e em muitas outras utilizações em lugar de outros materiais de construção. Ele é usado para suportar, para vedar, para revestir e para preencher. Mais pessoas precisam conhecer melhor o concreto que outros materiais especializados.”

(J. Kelly)

42

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Ligante Hidráulico, pulverulento, produzido pela moagem do clínquer (constituído essencialmente por silicatos de cálcio hidráulicos, com adição de uma ou mais formas de sulfato de cálcio);
- Material manufacturado mais produzido pelo homem;
- Produção no Brasil em 2003 (34 Mton), 2014 (70 Mton), 2016 (56 Mton) e 2018 (21 Mton);
- 280 milhões de m³ (350 milhões de toneladas) de concretos e argamassas.

43

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Retardar o Tempo de Pega
- Cimento Portland = Clínquer + Gipsita**
- Clínquer: Nódulos de 5 a 25 mm de diâmetro de um material sinterizado, produzido quando uma mistura de matérias-primas de composição pré-determinada é aquecida a altas temperaturas.
- Composição: 90% Silicatos e Aluminatos e 10% óxidos (álcalis do cimento)
- Clínquer = (Calcário + Argila) + Calor**

44

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland (Processo de Fabricação)**



Fluxograma de fabricação de cimento mostrando etapas: 1. Preparação de matérias-primas, 2. Moagem, 3. Espessamento, 4. Moagem com adição de gipsita, 5. Moagem com adição de gipsita, 6. Moagem com adição de gipsita, 7. Moagem com adição de gipsita, 8. Moagem com adição de gipsita, 9. Moagem com adição de gipsita, 10. Moagem com adição de gipsita.

45

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Tipos * RS

| Sigla | Nome |
|--------------------------|--|
| CP I (25, 32 e 40) | Cimento Portland Comum |
| CP I-S (25, 32 e 40) | Cimento Portland Comum com Adição |
| CP II – E (25, 32 e 40)* | Cimento Portland Composto com Escória |
| CP II – Z (25, 32 e 40) | Cimento Portland Composto com Pozzolana |
| CP II – F (25, 32 e 40) | Cimento Portland Composto com Filler |
| CP III (25, 32 e 40) | Cimento Portland de Alto Forno |
| CP IV (25 e 32) | Cimento Portland Pozolânico |
| CP V – ARI (7d – 34)* | Cimento Portland de Alta Resistência Inicial |
| CP B (não estrutural) | Cimento Portland Branco |

46

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- NBR 16697:2018 - Requisitos

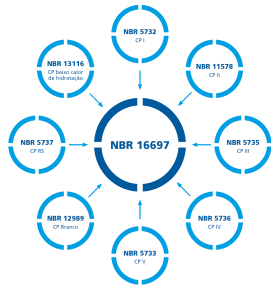


Diagrama centralizado com NBR 16697 no meio, rodeado por outros padrões: NBR 5732 (CP I), NBR 11578 (CP II), NBR 5735 (CP II), NBR 5736 (CP IV), NBR 5733 (CP V), NBR 12889 (CP Branco), NBR 5737 (CP II-S), NBR 13116 (CP II-S).

47

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Composição

| Cimento Portland (ABNT) | Tipo | Clínquer + Sulfato de Cálcio (%) | Escória de alto-forno (%) | Material pozzolânico (%) | Material carbonático (%) |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| CP I | Comum | 95 - 100 | 0 | 0 - 5 | 0 |
| CP I-S | Comum | 90 - 94 | 0 | 0 | 6 - 10 |
| CP II-F | Composto | 75 - 89 | 0 | 0 | 11 - 25 |
| CP II-E | Composto | 51 - 94 | 6 - 34 | 0 | 0 - 15 |
| CP II-Z | Composto | 71 - 94 | 0 | 6 - 14 | 0 - 15 |
| CP III | Alto-forno | 25 - 65 | 35 - 75 | 0 | 0 - 10 |
| CP IV | Pozolânico | 45 - 85 | 0 | 15 - 50 | 0 - 10 |
| CP V | Alta Resistência Inicial | 95 - 100 | 0 | 0 | 0 - 10 |

48

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Finura : Resíduo na Peneira 75 µm (%)**

| Cimento Portland (ABNT) | Tipo | Classe | Finura |
|-----------------------------|--------------------------|---------------|--------|
| CP I / CP I-S | Comum | 25 | ≤ 12,0 |
| | | 32 | ≤ 12,0 |
| | | 40 | ≤ 10,0 |
| CP II-F / CP II-E / CP II-Z | Composto | 25 | ≤ 12,0 |
| | | 32 | ≤ 12,0 |
| | | 40 | ≤ 10,0 |
| CP III | Alto-forno | 25 / 32 / 40 | ≤ 8,0 |
| CP IV | Pozolânico | 25 / 32 / 40* | ≤ 8,0 |
| CP V | Alta Resistência Inicial | ARI | ≤ 6,0 |

*CP IV classe 40 foi incluído apenas na NBR 16697:2018.

49

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Resíduo Insolúvel (RI) e Perda ao Fogo (PF)**

| Cimento Portland (ABNT) | Resíduo Insolúvel | Perda ao Fogo |
|-------------------------|-------------------|---------------|
| CP I | ≤ 5,0% | ≤ 4,5% |
| CP I-S | ≤ 3,5% | ≤ 6,5% |
| CP II-F | ≤ 7,5% | ≤ 12,5% |
| CP II-E | ≤ 5,0% | ≤ 8,5% |
| CP II-Z | ≤ 18,5% | ≤ 8,5% |
| CP III | ≤ 5,0% | ≤ 6,5% |
| CP IV | - | ≤ 6,5% |
| CP V | ≤ 3,5% | ≤ 6,5% |

50

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Óxido de Magnésio (MgO) e Anidrido Carbônico (%)**

| Cimento Portland (ABNT) | MgO | Anidrido |
|-------------------------|--------|----------|
| CP I | ≤ 6,5% | ≤ 3,0% |
| CP I-S | ≤ 6,5% | ≤ 5,5% |
| CP II-F | - | ≤ 11,5% |
| CP II-E | - | ≤ 7,5% |
| CP II-Z | - | ≤ 7,5% |
| CP III | - | ≤ 5,5% |
| CP IV | - | ≤ 5,5% |
| CP V | ≤ 6,5% | ≤ 5,5% |

51

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Resistência Mecânica**

| Cimento Portland (ABNT) | Classe | NBR 16697:2018 | | | | |
|-------------------------|--------|------------------|--------|--------|---------|-----------|
| | | Idade de ruptura | | | | |
| | | 1 dia | 3 dias | 7 dias | 28 dias | 91 dias** |
| CP I | 25 | - | ≥ 8,0 | ≥ 15,0 | ≥ 25,0 | - |
| CP I-S | 32 | - | ≥ 10,0 | ≥ 20,0 | ≥ 32,0 | - |
| CP II-F | | - | ≥ 15,0 | ≥ 25,0 | ≥ 40,0 | - |
| CP II-E | | - | ≥ 15,0 | ≥ 25,0 | ≥ 40,0 | - |
| CP II-Z | 40 | - | ≥ 15,0 | ≥ 25,0 | ≥ 40,0 | - |
| CP III | 25 | - | ≥ 8,0 | ≥ 15,0 | ≥ 25,0 | ≥ 32,0 |
| | 32 | - | ≥ 10,0 | ≥ 20,0 | ≥ 32,0 | ≥ 40,0 |
| | 40* | - | ≥ 12,0 | ≥ 23,0 | ≥ 40,0 | ≥ 48,0 |
| CP V | ARI | ≥ 14,0 | ≥ 24,0 | ≥ 34,0 | - | - |

52

Ligantes Hidráulicos

- Cimento Portland**
- Trióxido de Enxofre (SO₃, % da massa) : ≤ 4,5%**
- Tempo de Início de Pega : ≥ 60 min**
- Tempo de Fim de Pega : ≥ 600 min**
- * Exceções: CP III e CP IV : ≥ 720 min**
- Expansibilidade a Quente: ≤ 5,0%**

53

Ligantes Hidráulicos

Ligante + H₂O + AGREGADO MIÚDO + AGREGADO GRAUÍDO

PASTA

ARGAMASSA

CONCRETO

ADITIVOS

54

Ligantes Hidráulicos

- **Facilidade de Trabalho;**
 - Facilmente executados numa variedade de tamanhos e formas, no próprio local da obra.
- **Monolitismo;**
 - Apresenta continuidade, distribui bem as tensões.
- **Custo;**
 - Principais ingredientes relativamente baratos.
- **Resistência e Durabilidade.**
 - Pode-se controlar suas propriedades;
 - Possui boa resistência mecânica e também aos agentes agressores.

55

Traço x Propriedades

- **Expressão da composição do concreto**
 - Em massa, referente à unidade de massa do cimento

$1 : a : b : x$

- **Relações Importantes**
 - **Relação água/cimento (a/c);**

Resistência e Durabilidade

- **Relação água/materiais secos.**

Trabalhabilidade e Consistência

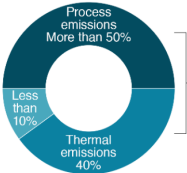
56

Poluição

- **1 tonelada de clínquer gera 600 a 900 Kg de CO₂**
- **2,2 Mton em 2016, cerca e 8% das emissões humanas;**

The production of "clinker" accounts for most of the CO₂ emissions of cement production

- Quarrying & transport
- Grinding & preparation of raw materials
- Cooling, grinding, mixing



Clinker production

57

Poluição

- **1 tonelada de clínquer gera 600 a 900 Kg de CO₂**
- **2,2 Mton em 2016, cerca e 8% das emissões humanas;**
- **Diminuição do uso de cimento;**
- **Incorporação de resíduos na matriz cimentícia;**
- **Utilização de resíduos como novos ligantes.**

Cement industry leaders were in Poland for the UN's climate change conference - COP24 - to discuss ways of meeting the requirements of the Paris Agreement on climate change. To do this, annual emissions from cement will need to fall by at least 16% by 2030.


58

Poluição

Action and the possible impact on cement-related CO₂
(% reduction in emissions)

| | |
|----------------------------|----------------|
| Carbon capture and storage | 95-100% |
| Novel cements | 90-100% |
| Clinker substitution | 70-90% |
| Alternative fuels | 40% |
| Energy efficiency | 4-8% |

Source: Chatham House

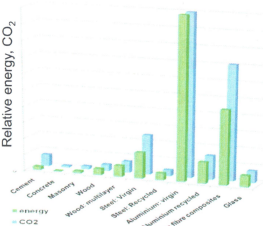


59

Poluição

Concrete is an environmentally friendly material
Best able to satisfy the demands of the world population

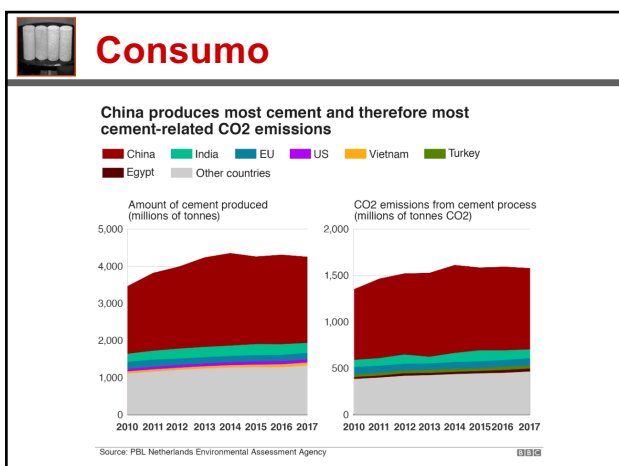
| Material | Mt/ha | kgCO ₂ /m ³ |
|------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Cement | 4.6 | 0.83 |
| Concrete | 0.95 | 0.13 |
| Masonry | 3.0 | 0.22 |
| Wood | 8.5 | 0.46 |
| Wood, multilayer | 15 | 0.91 |
| Steel, Virgin | 35 | 2.8 |
| Steel, Recycled | 9.5 | 0.43 |
| Aluminium, virgin | 218 | 11.46 |
| Aluminium, recycled | 28.8 | 1.69 |
| Glass fibre composites | 100 | 8.1 |
| Glass | 15.7 | 0.85 |



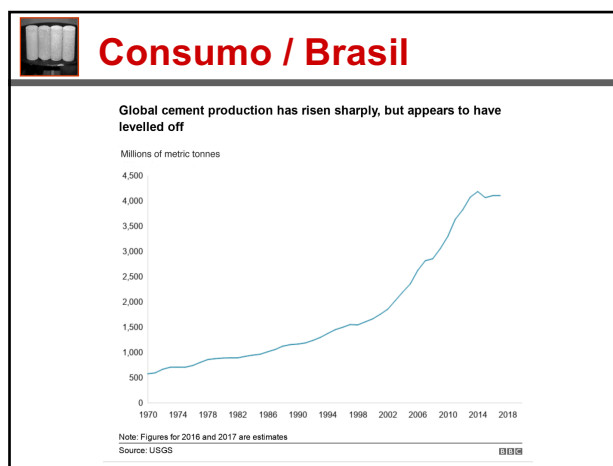
Given these low figures, local supply is key to avoid transport costs

ICE version 1 da Hammond G.P. and Jones C.I. 2008 Proc Instn Civil Engineers www.bath.ac.uk/mech-eng/ser/embodied/

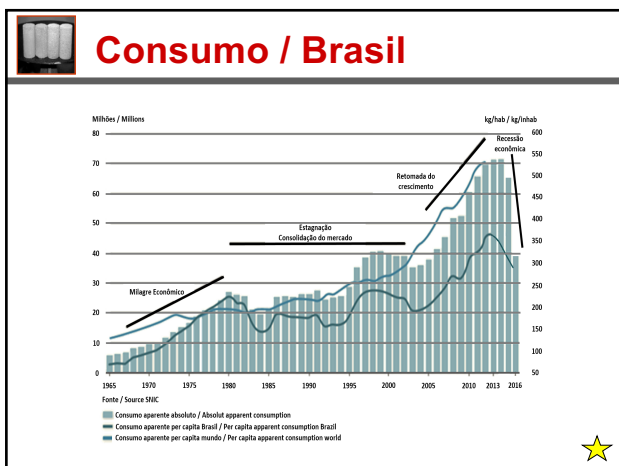
60



61



62



63

Ligantes “Ácido-Base”

- **Cimento de Fosfato de Magnésio**
 - Óxido de magnésio (MgO) calcinado;
 - Monofosfato dihidrogênio amônia (NH₄H₂PO₄), também conhecido como ADP;
 - Tripolifosfato de sódio (Na₅P₃O₁₀), conhecido como STPP;
 - Ácido bórico (H₃BO₃).

64

Ligantes “Ácido-Base”

- **Cimento de Fosfato de Magnésio**
 - “Chemically Bonded Phosphate Ceramics” (CBPC’s);
 - Alto desempenho, com processamento à temperatura ambiente;
 - Ligações iônica-covalentes, muito mais fortes que as forças de Van der Waals e pontes de hidrogênio encontradas no CPC.
 - Não toxidade e a não inflamabilidade encontrada em alguns plásticos;
 - Reações exotérmicas que levam à formação de fases hidratadas de fosfato de amônio e magnésio insolúveis em água;

65

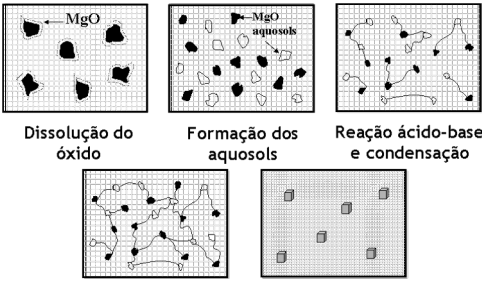
Ligantes “Ácido-Base”

- **Cimento de Fosfato de Magnésio**
 - Pega ultra-rápida;
 - Resistência mecânica elevada em um curto intervalo de tempo, se comparados ao CPC;
 - Fácil moldabilidade;
 - Baixa densidade;
 - Alta estabilidade química em presença de água;
 - Baixa expansão dimensional;
 - Boa aderência a metais;
 - Custo Elevado (3x CPC)

66

Ligantes “Ácido-Base”

- **Cimento de Fosfato de Magnésio**



Dissolução do óxido Formação dos aquosols Reação ácido-base e condensação

Percolação e formação do gel Cristalização e saturação

Wagh e Jeong, 2003.

67

Ligantes - Testes

- Granulometria
- Finura na Peneira (n° 200)- NBR 11579
- Finura (Superfície Específica) pelo Método de Blaine
- Superfície Específica pelo Método BET
- Densidade Real (Picnometria)
- Consistência Normal - NBR NM 43
- Tempo de Pega - NBR NM 65
- Expansibilidade de Le Chatelier - NBR 11582
- Resistência à Compressão - NBR 7215

68

Ligantes - Testes

- **Granulometria a laser**

- Técnica amplamente utilizada para determinação do tamanho de partículas de materiais com dimensões que vão desde escalas nanométricas a milimétricas.
- **Princípio:**
 - Medição da variação angular da intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra.
 - Os dados sobre a intensidade da dispersão angular são então analisados para calcular o tamanho das partículas responsáveis por criar o padrão de dispersão, com base na teoria da dispersão da luz.

69

Ligantes - Testes

- **Granulometria a laser**

- Técnica amplamente utilizada para determinação do tamanho de partículas de materiais com dimensões que vão desde escalas nanométricas a milimétricas.
- **Princípio:**
 - Medição da variação angular da intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra.

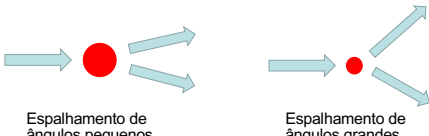


70

Ligantes - Testes

- **Granulometria a laser**

- **Partículas grandes:**
 - Dispersão da luz em pequenos ângulos em relação ao feixe de laser.
- **Partículas pequenas:**
 - Dispersão da Luz em ângulos grandes.



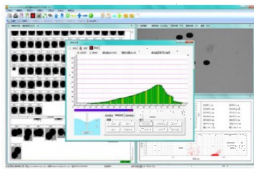
Espalhamento de ângulos pequenos Espalhamento de ângulos grandes

71

Ligantes - Testes

- **Granulometria a laser**


- Através de transformações matemáticas (transformada de Fourier inversa), calcula-se estatisticamente a distribuição de tamanho das partículas.
- Para materiais com partículas menores que $1\mu\text{m}$, os aparelhos baseados em sedimentação são mais indicados.



72

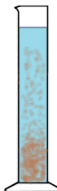
Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas - Sedimentação
- Baseia-se na Lei de Stokes para interpretação do fenômeno.



$\rho_{meio} = CTE$

t = 0 s



$\rho_{meio} = Variável$

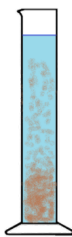
t = x s

73

73

Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas - Sedimentação



- As partículas mais grossas, por terem mais massa, sedimentam primeiro;
- A velocidade de queda da partícula está associada ao diâmetro do grão (D) e a viscosidade (μ) que o meio lhe proporciona;

74

74

Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas - Sedimentação
- Tempos de leitura:
- 30s, 1min, 2, 4, 8, 15, 30min, 1h, 2, 4, 8, 24h;
- Para cada tempo (t) tem-se uma altura de queda (H) e um diâmetro (D):

$$D = \sqrt{\frac{1800 \cdot \mu \cdot H}{\rho_s - \rho_L \cdot t}}$$


ρ_s - Massa específica da amostra (g/cm³)
 ρ_L - Massa específica do fluido (g/cm³)

75

75

Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas - Sedimentação

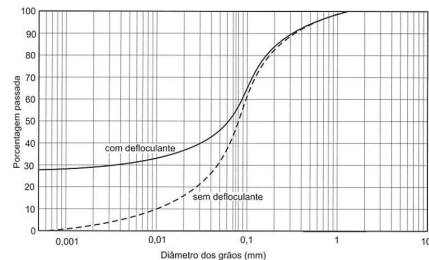
Proveta, Densímetro e Dispersor

76

76

Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas - Sedimentação
- Dispersão das amostras (Hexametáfosfato de sódio)

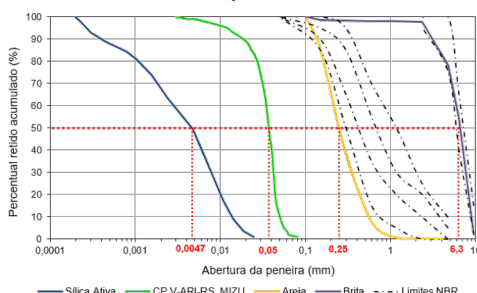


77

77

Ligantes - Testes

- Dist. do Tamanho de partículas



Silica Ativa (Sedimentação); CP V ARI (Granulômetro a laser)

78

78

Ligantes - Testes

- **Finura na Peneira (nº 200)- NBR 11579**
- Percentagem de cimento em massa cujos grãos são superiores a 75 µm.

$$F = \frac{R.C}{M}$$

F = Índice de Finura;
 R = Resíduo retido na peneira 75 µm, em gramas;
 M = Massa inicial do cimento;
 C = Fator de correção da peneira utilizada.

79

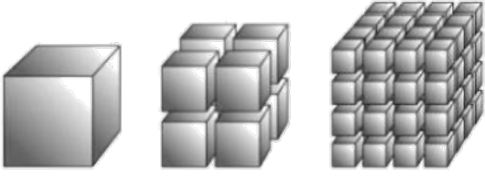
Ligantes - Testes

- **Área Superficial**
- A área da superfície ou área superficial é a quantidade total de espaço ocupado por todas as superfícies de um objeto (material).
- Representa a soma da área de todas as superfícies do objeto.
- **Área Superficial Específica**
- A área superficial específica é a medida da área da superfície do material por unidade de peso.

80

Ligantes - Testes

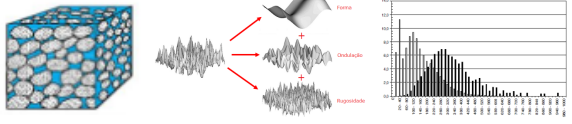
- **Área Superficial - Importância**
- Entendimento dos fenômenos físico-químicos que estão relacionados com a superfície específica das partículas sólidas.



81

Ligantes - Testes

- **Área Superficial**
- Fatores de interferência
- Porosidade;
- Rugosidade;
- Forma (sólido ou partículas);
- Distribuição dos tamanhos (sólidos ou partículas).



82

Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método de Blaine NBR NM 76**
- “A finura do cimento é determinada como superfície específica, observando-se o tempo t requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, de dimensões de porosidade especificadas.”

$$S = \frac{k}{\rho} \times \frac{\sqrt{\epsilon^3}}{(1-\epsilon)} \times \frac{\sqrt{t}}{\sqrt{0,1\eta}}$$

K = Constante de Finura;
 ρ = Massa específica do cimento (g/cm³);
 η = Viscosidade do ar nas condições do ambiente ;
 ε = Porosidade da camada.

83

Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método de Blaine NBR NM 76**
- “A finura do cimento é determinada como superfície específica, observando-se o tempo t requerido para uma determinada quantidade de ar fluir através de uma camada de cimento compactada, de dimensões de porosidade especificadas.”



K = Constante de Finura;
 ρ = Massa específica do cimento (g/cm³);
 η = Viscosidade do ar nas condições do ambiente ;
 ε = Porosidade da camada.

84



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET (Brunauer, Emmett, Teller)**
- Trata-se de um método de adsorção gasosa. O método BET introduz o conceito de adsorção física de multicamadas segundo três hipóteses:
 - As moléculas de gás irão adsorver fisicamente na superfície sólida em infinitas camadas;
 - As diferentes camadas de adsorção não interagem entre si;
 - A teoria se aplica a todas as camadas de adsorção.

85



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET**
- N_2 : Fácil de obter na forma pura e boa interação com a maioria dos compostos;
- **Medidas:** Realizadas em temperatura de nitrogênio líquido para se obter valores detectáveis de adsorção;
- **Parâmetros:**
 - Quantidade mínima de amostra de 0,5 mg;
 - Calibração com gás hélio;
 - Desgaseificação (vácuo e temperatura) e após imersão em nitrogênio líquido.

86



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET**
- **Procedimento**
 - Adiciona-se, em etapas, quantidades conhecidas de pressão de nitrogênio (p_0) ao recipiente da amostra, de forma que diferentes pressões de vapor (p) sejam alcançadas no equilíbrio do sistema.



87



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET**
- **Procedimento**
 - Durante o procedimento, um sensor de pressão monitora as variações de pressão (p) devido aos processos de adsorção;
 - Quando a pressão de saturação é alcançada não ocorre mais adsorção física, independente do acréscimo de pressão;
 - Após as camadas de adsorção serem formadas (p_0 for igual a pressão de saturação) a amostra é removida da atmosfera de nitrogênio, e aquecida para que ocorra a dessorção e quantificação das moléculas de nitrogênio adsorvidas no material.

88



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET**
- **Isotermas de adsorção**
- O gráfico da quantidade de gás adsorvido, a temperatura constante, contra a pressão de adsorção é chamado de isoterma de adsorção;
- As isotermas auxiliam na determinação da capacidade de adsorção do material, exercendo um papel importante na elaboração de modelos para análise, permitindo uma melhor avaliação teórica e interpretação termodinâmica.

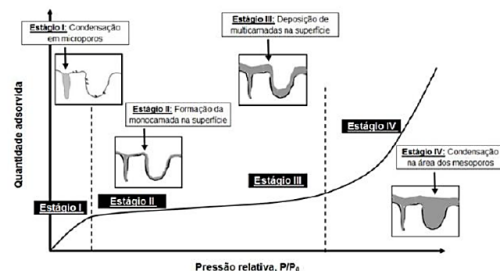
89



Ligantes - Testes

- **Área Superficial Específica - Método BET**

Adsorção Física e Respectiva Isoterma



90

Ligantes - Testes

- Área Superficial Específica - Método BET
- Tipos de Isotermas de adsorção

Tipos de Isotermas de adsorção:

- materiais microporosos**: Tipo I
- sistemas não porosos**: Tipo II
- sistemas com mesoporos ou macroporos**: Tipo IV
- adsorção ocorre em multicamadas, sem que ocorra necessariamente a formação completa da primeira camada - BET não indicado**: Tipo III, Tipo V

91

Ligantes - Testes

- Densidade / Massa específica
- A densidade de uma substância é uma propriedade intensiva (que não depende do tamanho da amostra), obtida pela razão entre duas propriedades extensivas (que dependem do tamanho da amostra) (ATKINS e JONES, 2001);
- Razão entre a massa e o volume de um determinado material.

92

Ligantes - Testes

- Densidade (d) / Massa específica (μ)
- A massa específica, diferentemente da densidade, leva em consideração somente a quantidade de massa do corpo, sem contar o volume dos vazios.

$\mu = d$
 $\mu > d$

93

Ligantes - Testes

- Massa Específica - Picnometria a gás Hélio
- O picnômetro de gás determina o volume verdadeiro de um sólido, mesmo que poroso, por variação da pressão de gás numa câmara de volume conhecido;

94

Ligantes - Testes


- Massa Específica - Picnometria a gás Hélio
- A técnica consiste em determinar o volume ocupado por uma determinada quantidade de material, por meio da comparação da variação da pressão de hélio na câmara da amostra e a de uma câmara de volume calibrado;

95


Ligantes - Testes

- Massa Específica - Picnometria a gás Hélio
- O hélio é utilizado pelo fato de ser um gás inerte e que penetra facilmente entre os poros que são acessíveis da amostra, devido ao pequeno tamanho de seus átomos;
- Execução do ensaio:
 - Colocação da amostra;
 - Desgaseificação e remoção de impurezas;
 - Inserção do hélio;
 - Medida da diferença de pressão entre câmaras.

96

 **Ligantes - Testes**

- **Massa Específica - Picnometria a gás Hélio**




97

 **Ligantes - Testes**

- **Massa Específica - Picnometria a gás Hélio**
- **Valores Convencionais**
- Cimento: 3,00 - 3,20 g/cm³;
- Agregados: 2,50 - 2,80 g/cm³;
- Cinza volante: 2,10 - 2,20 g/cm³;
- Metacaulim: 2,70 - 2,80 g/cm³.



98

 **Ligantes - Testes**

- **Consistência Normal - NBR NM 43**
- Preparar a pasta segundo o procedimento;
- Introduzir no molde tronco-cônico;
- No aparelho de Vicat, colocar a sonda de Tetmajer (45s);
- Após 30 segundos, efetuar a leitura da distância, em milímetros, da extremidade da sonda ao fundo da forma. (índice de consistência – mm ou %);
- A consistência da pasta é considerada normal quando o índice de consistência for igual a 6 mm ± 1 mm;
- Repetir, se necessário.


99

 **Ligantes - Testes**

- **Consistência Normal - NBR NM 43**
- Preparar a pasta segundo o procedimento;
- Introduzir no molde tronco-cônico;
- No aparelho de Vicat, colocar a sonda de Tetmajer (45s);
- Após 30 segundos, efetuar a leitura da distância, em milímetros, da extremidade da sonda ao fundo da forma. (índice de consistência – mm ou %);
- A consistência da pasta é considerada normal quando o índice de consistência for igual a 6 mm ± 1 mm;
- Repetir, se necessário.



100

 **Ligantes - Testes**

- **Tempo de Pega - NBR NM 65**
- Preparar a pasta de Consistência Normal;
- Colocar a pasta no molde tronco-cônico;
- **Início de Pega:** Momento em que a distância entre a agulha de Vicat e a placa de base for de 4 ± 1 mm;
- Trocar agulha (mais precisa);
- **Fim de pega:** Intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetrar 0,5 mm na pasta.

101

 **Ligantes - Testes**

- **Tempo de Pega - NBR NM 65**
- Preparar a pasta de Consistência Normal;
- Colocar a pasta no molde tronco-cônico;
- **Início de Pega:** Momento em que a distância entre a agulha de Vicat e a placa de base for de 4 ± 1 mm;
- Trocar agulha (mais precisa);
- **Fim de pega:** Intervalo de tempo transcorrido desde a adição de água ao cimento até o momento em que a agulha de Vicat penetrar 0,5 mm na pasta.



102

Ligantes - Testes



- **Expansibilidade de Le Chatelier - NBR 11582**
- Cura a quente: Influência do MgO.
- Cura a frio: Influência do CaO



- **Resistência à Compressão - NBR 7215**
- Mistura de acordo com a norma (cimento e areia "normal", 1:3);
- Rompimento nas idades (24h, 3, 7, 28 e 91 dias);
- Comparar com as especificações da classe.

103

Clínquer Portland

104

Clínquer

- Material resultante da calcinação de calcário, argila e eventuais corretivos químicos (areia e minério de ferro);
- Clínquer + sulfato de cálcio = cimento.



105

Clinker Portland

- Fases

| Nome | Composto | Abreviação |
|------------------------------|---|-------------------|
| Óxidos (álcalis) | CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O | C, M, N, K |
| Alumina | Al ₂ O ₃ | A |
| Óxido de Ferro | Fe ₂ O ₃ | F |
| Sílica | SiO ₂ | S |
| Trióxido de Enxofre | SO ₃ | S |
| Silicato Tricálcico (alita) | 3CaO.SiO ₂ | C ₃ S |
| Silicato Dicálcico (belita) | 2CaO.SiO ₂ | C ₂ S |
| Aluminato Tricálcico (+) | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A |
| Ferro Aluminato Tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF |

106

Clinker Portland

- Alita (C₃S)
- Mineral mais abundante no clínquer (45% - 70%);
- Muito reativo em água;
- Maior influência nas resistências mecânicas dos cimentos até os 28 dias;
- Cristais hexagonais. 20 a 60 µm.



Fonte: GOBBO (2003)

107

Clinker Portland


- Alita (C₃S)
- Sete polimorfos;
- Tetraedros independentes de SiO₂ unidos por cátions intersticiais de cálcio;
- Variação nos ângulos entre os íons Ca²⁺ e os átomos de oxigênios dos tetraedros de SiO₂;

$T_1 \leftrightarrow T_2 \leftrightarrow T_3 \leftrightarrow M_1 \leftrightarrow M_2 \leftrightarrow M_3 \leftrightarrow R$

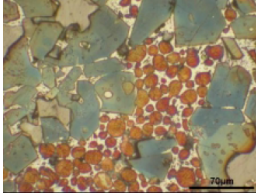
- Estabilizadores: MgO → M₃;
SO₃ → M₁

Fases comumente encontradas nos clínqueres industriais: M₁ e M₃, sendo observado, também, a T₂.

108


 **Clinker Portland**

- **Belita (C₂S)**
 - Geralmente, entre 5% e 30%;
 - Menos reativo do que a alita;
 - Contribuição fundamental nas resistências mecânicas a idades mais longas;
 - Cristais arredondados
10 a 30µm



Fonte: GOBBO (2003)

109

 **Clinker Portland**


- **Belita (C₂S)**
 - Cinco polimorfos bem definidos;
 - Tetraedros independentes de SiO₂ ligados entre si por íons de cálcio;

$$\alpha \xrightleftharpoons{1.425^\circ\text{C}} \alpha'_H \xrightleftharpoons{1.160^\circ\text{C}} \alpha'_L \xrightleftharpoons{630-680^\circ\text{C}} \beta \xrightleftharpoons{<500^\circ\text{C}} \gamma$$

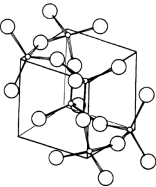
$\begin{array}{c} \uparrow 690^\circ\text{C} \quad \downarrow 780-860^\circ\text{C} \end{array}$

- α'-C₂S são as formas mais reativas da belita;
- B-C₂S, o polimorfo mais comum nos clínqueres industriais, apresenta reatividade hidráulica intermediária;
- λ-C₂S apresenta baixa reatividade hidráulica.


110

 **Clinker Portland**

- **Aluminato tricálcico (C₃A)**
 - Geralmente até 10%;
 - Composto mais reativo do clínquer
 - Libera uma grande quantidade de calor;
 - Define a trabalhabilidade;
 - Confere a resistência inicial do cimento.
- **Ocorrências**
 - C₃A Puro: Cúbico;
 - C₃A com Na²⁺ em substituição a Ca²⁺:
 - Ortorrômbica ou;
 - Monoclínica*




111

 **Clinker Portland**


- **Ferroaluminato tetracálcico (C₄AF)**
 - Solução sólida contínua entre os extremos C₂F (Ca₂Fe₂O₅) e o C₂A (Ca₂Al₂O₅);
 - O C₄AF (Ca₂Al₂FeO₅) é o ponto mais estável da solução;
 - Teores médios entre 10 e 12%;
 - Moderadamente reativo;
 - Cristais de coloração opaca a brilhante, podendo ser tabulares, prismáticos ou fibrosos.

112

 **Clinker Portland**

- **Ferroaluminato tetracálcico (C₄AF)**
 - Solução sólida contínua entre os extremos C₂F (Ca₂Fe₂O₅) e o C₂A (Ca₂Al₂O₅);
 - O C₄AF (Ca₂Al₂FeO₅) é o ponto mais estável da solução;
 - Teores médios entre 10 e 12%;
 - Moderadamente reativo;
 - Cristais de coloração opaca a brilhante, podendo ser tabulares, prismáticos ou fibrosos.

113

 **Clinker Portland**

- **Cal Livre (CaO)**
 - Forma-se a partir da calcinação dos carbonatos de cálcio;

$$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$$

- Permanece no clínquer em virtude de condições inadequadas do processo de clínquerização;
- Parâmetro para controle das condições de fabricação do clínquer Portland;
- Indesejada no clínquer em teores acima de 2%;
- Reação expansiva na hidratação:

$$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2$$

114

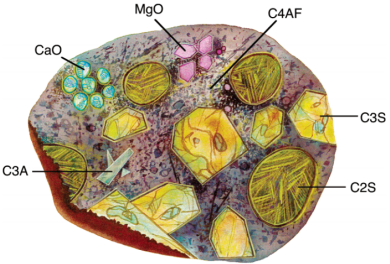
Clinker Portland

- **Periclásio (MgO)**
 - Pequenas quantidades → o Mg substitui o Ca nos quatro compostos principais do clínquer;
 - Grandes quantidades → Nova fase - Periclásio (MgO);
 - Teor limitado a 6%;
 - Reação expansiva ao se hidratar;
 - A forma é muito variada, dependendo do resfriamento do clínquer;
 - Estrutura cristalina é cúbica.

115

Clinker Portland

- **Fases Mineralógicas do Clínquer**



116

Clinker Portland

- **Processo de Fabricação**



117

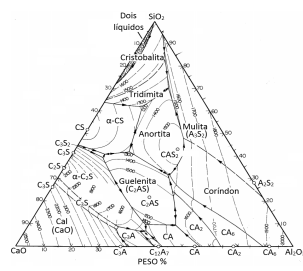
Clinker Portland

- **Matérias Primas**
 - Deve conter os componentes principais do clínquer: cal, sílica, alumina e óxido de ferro;
 - Calcário;
 - Argila;
 - Aditivos corretivos
- Minério de ferro;
- Areia.

118

Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
 - Diagrama de fases ternário (CaO-SiO₂-Al₂O₃);
 - Equações de Bogue;
 - Módulos químicos.



119

Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
 - Equações de Bogue


$$C_3S = 4,071 CaO - 7,602 SiO_2 - 1,430 Fe_2O_3 - 6,719 Al_2O_3$$

$$C_2S = 2,868 SiO_2 - 0,754 C_3S$$

$$C_3A = 2,650 Al_2O_3 - 1,692 Fe_2O_3$$

$$C_4AF = 3,043 Fe_2O_3$$


120



Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
- **Equações de Bogue - Limitações**
 - Não considera efeito dos componentes menores;
 - Considera uma temperatura de queima de 2000°C;
 - Considera que todas as partículas reagem durante a calcinação;
 - Não considera a presença da fase líquida.
- **Utilização:**
 - Método para comparação de duas composições.

121




Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
- **Módulos químicos**

| Sigla | Nome | Fórmula | Valores típicos |
|-------|---------------------------|--|-----------------|
| FSC | Fator de Saturação de Cal | $\frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$ | 92 - 99% |
| MS | Módulo de Silica | $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ | 2 - 3 |
| MA | Módulo de Alumina | $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | 1 - 3 |

Fonte: CENTURIONE (1993); WINTER (2012)

122



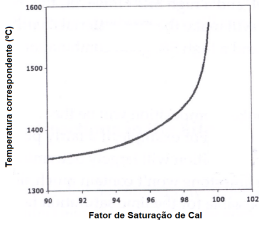
Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
- **Módulos químicos - Fator Saturação de Cal (FSC)**

- Aumento no FSC significa um aumento no teor de cálcio disponível em relação aos outros compostos;

- Quanto maior o FSC:

- i) Maior a relação alita/belita;
- ii) Maior a probabilidade de ocorrência de Cal Livre.




Temperatura correspondente (°C)

Fator de Saturação de Cal

| | | | |
|-----|---------------------------|--|----------|
| FSC | Fator de Saturação de Cal | $\frac{100CaO}{2,8SiO_2 + 1,2Al_2O_3 + 0,65Fe_2O_3}$ | 92 - 99% |
|-----|---------------------------|--|----------|

123

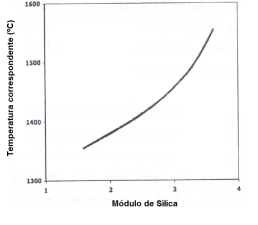


Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
- **Módulos químicos - Fator de Silica (FS)**

Um aumento no MS significa um aumento da sílica disponível em relação a alumina e ao óxido de ferro;

Maior o MS, maior a relação silicatos/aluminatos;




Temperatura correspondente (°C)

Módulo de Silica

| | | | |
|----|------------------|-----------------------------------|-------|
| MS | Módulo de Silica | $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ | 2 - 3 |
|----|------------------|-----------------------------------|-------|

124

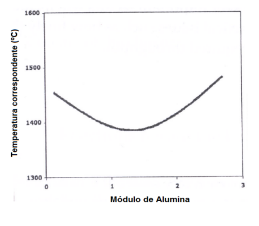


Clinker Portland

- **Dosagem das Matérias Primas**
- **Módulos químicos - Módulo de Alumina (MA)**

Determina a quantidade de alumina em relação ao óxido de ferro;

Maior o MA, maior a relação C_3A/C_4AF ;




Temperatura correspondente (°C)

Módulo de Alumina

| | | | |
|----|-------------------|---------------------------|-------|
| MA | Módulo de Alumina | $\frac{Al_2O_3}{Fe_2O_3}$ | 1 - 3 |
|----|-------------------|---------------------------|-------|

125



Clinker Portland

- **Preparação da farinha**
- **Balanças dosadoras;**
- **Moinho de bolas.**
 - Homogeneização;
 - Material é reduzido até uma granulção média de 50 µm.

126

Clinker Portland

- Forno Rotativo
- Via úmida;

Mistura da farinha com 40% de água;
 Farinha mais homogênea;
 Maior consumo energético;
 Muito utilizado no início, gradativamente substituído pelo processo de via seca.


- Via Seca

Moagem a seco das matérias-primas.

127

Clinker Portland

- Forno Rotativo



128

Clinker Portland

- Forno Rotativo - Até 900°C
- Descarbonatação

$$\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$$

Desestruturação dos argilominerais;
 “Liberação” de quatro elementos principais (Ca, Si, Al e Fe).

129

Clinker Portland

- Forno Rotativo - 900°C a 1200°C
- Formação da Belita

Reações sólido-sólido entre CaO e SiO₂;
 Difusão de íons Ca²⁺ em direção ao SiO₂;
 Quanto maior a temperatura, maior a difusão de íons.

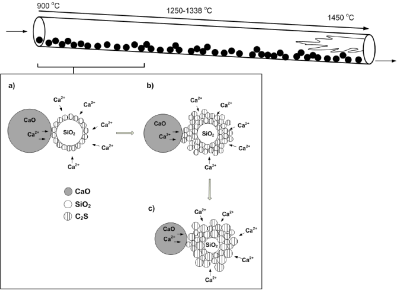
- Formação de C₃A e C₄AF

C₃A - Difusão de íons Ca²⁺ em direção a Al₂O₃;
 C₄AF - Difusão de íons Fe³⁺/Fe²⁺ em direção ao C₃A;
 Substituição de íons Al³⁺ pelos íons de ferro.

130

Clinker Portland

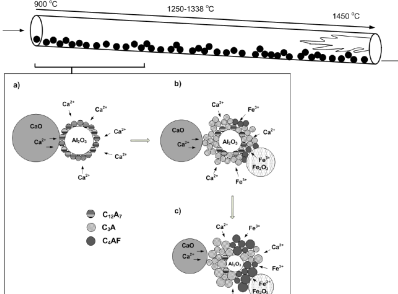
- Forno Rotativo - 900°C a 1200°C



131

Clinker Portland

- Forno Rotativo - 900°C a 1200°C



132



Clinker Portland

- Forno Rotativo - A partir de 1200°C
- Formação da Alita

Reações sólido-sólido entre CaO e belita;

Difusão de íons Ca^{2+} em direção aos cristais de belita;

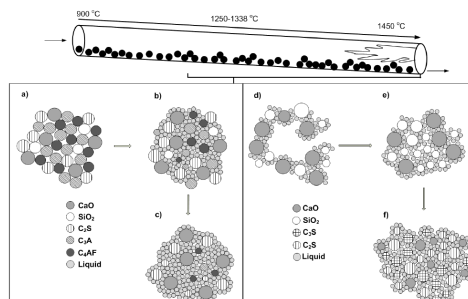
Difusão intensificada em 1280°C com a formação de uma fase líquida rica em aluminatos e ferroaluminatos;

133



Clinker Portland

- Forno Rotativo - A partir de 1200°C



134



Clinker Portland

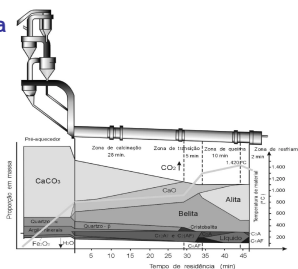
- Influência da fase líquida na formação de C_3S
- A tensão superficial e a viscosidade interferem na cristalização da alita;
- Alta tensão superficial é necessário para fornecer adesão suficiente entre as partículas;
- Baixa viscosidade favorece a difusão de íons.

135



Clinker Portland

- Resfriamento
 - Resfriamento brusco para impedir que as reações obtidas no forno sejam revertidas;
 - A fase líquida se cristaliza
- Formação de C_3A e C_4AF .



136



Clinker Portland

- Componentes Menores
- Cal, sílica, alumina e óxido de ferro ocupam, em média, 94 - 97% de um clínquer Portland;
- Presença de outros componentes, que podem influenciar das seguintes maneiras:
- Reduzir a temperatura de formação dos minerais (funcionar como mineralizantes);
- Modificar a viscosidade e a tensão superficial da fase líquida;
- Agir sobre a atividade hidráulica do cimento.

137



Clinker Portland

- Componentes Mineralizantes
- Tendência geral de diminuição da temperatura de formação da fase líquida com a introdução de elementos menores;
- Influência na viscosidade: Íons eletropositivos (Na^{2+} e K^{2+}) aumentam a viscosidade; Íons eletronegativos (F^-) diminuem a viscosidade;
- Influência na viscosidade: Elementos bloco S: Aumenta com o aumento da eletronegatividade; Elementos bloco P: Diminui com o aumento da eletronegatividade.

138

Clinker Portland

- Componentes Mineralizantes
- Influência na viscosidade:
 - Elementos bloco S: Aumenta com o aumento da eletronegatividade;
 - Elementos bloco P: Diminui com o aumento da eletronegatividade.

ELETRONEGATIVIDADE

PEQUENA MÉDIA ALTA

139

A microestrutura do cimento

140

Cimento Portland

- Fases Presentes no cimento (sem reagir)

| Nome | Composto | Abreviação |
|------------------------------|---|-------------------|
| Oxidos (álcalis) | CaO, MgO, Na ₂ O, K ₂ O | C, M, N, K |
| Alumina | Al ₂ O ₃ | A |
| Óxido de Ferro | Fe ₂ O ₃ | F |
| Sílica | SiO ₂ | S |
| Trióxido de Enxofre | SO ₃ | S̄ |
| Silicato Tricálcico (alita) | 3CaO.SiO ₂ | C ₃ S |
| Silicato Dicálcico (belita) | 2CaO.SiO ₂ | C ₂ S |
| Aluminato Tricálcico (+) | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A |
| Ferro Aluminato Tetracálcico | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF |

141

Cimento Portland

- Principais Fases Presentes

| Nome | Composto | Resistência - 1º Ano | Resistência - 1º Mês |
|--|---|----------------------|----------------------|
| Silicato Tricálcico (Alita) | C ₃ S | Resistência - 1º Ano | 40 – 70 % |
| Silicato Dicálcico (Belita) | 2CaO.SiO ₂ | Resistência - 1º Dia | % |
| Aluminato Tricálcico | 3CaO.Al ₂ O ₃ | C ₃ A | 4 – 15 % |
| Ferro Aluminato Tetracálcico (Ferrita) | 4CaO.Al ₂ O ₃ .Fe ₂ O ₃ | C ₄ AF | 5 – 15 % |

142

Cimento Portland

- Principais Fases Presentes

Resistência à compressão vs Tempo (dias)

143

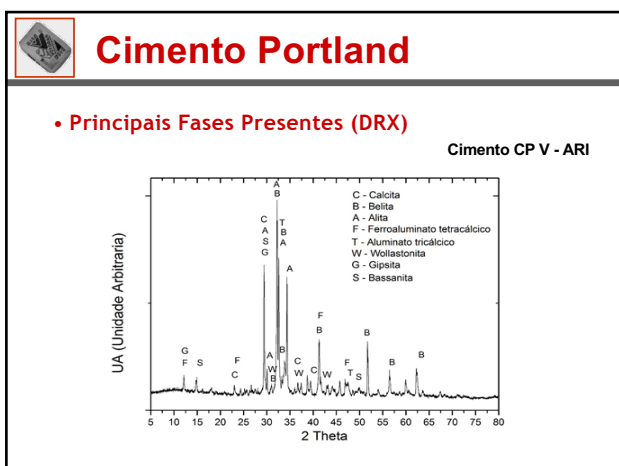
Cimento Portland

- Principais Fases Presentes (DRX)

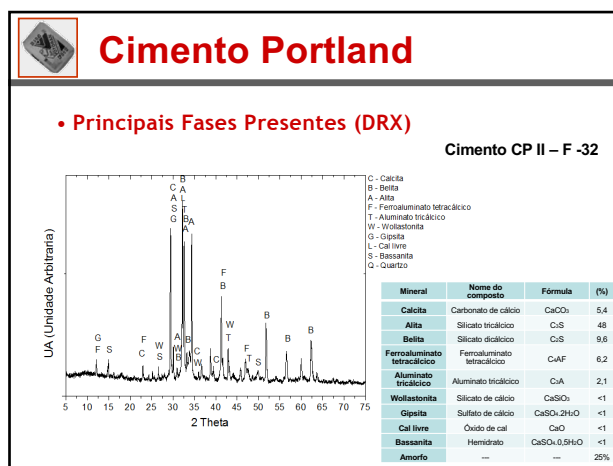
Processos modernos - Fornos Rotatórios

No processo de fabricação "modificada" (wet), a mistura das matérias primas (c) e a moagem (d) e a autoclagem (k) são efetuadas com as matérias primas formando uma pasta.

144



145



146

Hidratação do Cimento

• Processo de Hidratação

- Reações Básicas

Alita, C₃S + H → C-S-H + CH

Belita, C₂S + H → C-S-H + CH

Aluminato, C₃A + 3C\$ + H → AFt (ettringita)

AFt + 2C₃A + H → AFm

C₄AF

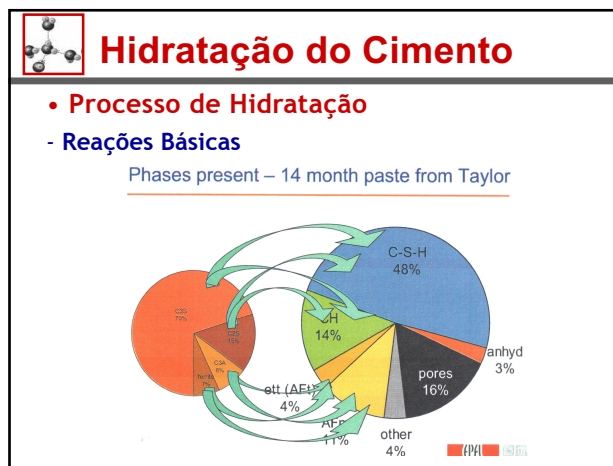
CaCO₃

}

Silicatos

Aluminatos

147



148

Hidratação do Cimento

• Processo de Hidratação

Partícula de cimento

Etapa 1 (10 min): Gel (C₃S, C₂S, AFt)

Etapa 2 (10 h): C-S-H Exterior

Etapa 3 (1 h): AFt

Etapa 4 (1-3 dias): AFm

Etapa 5 (Anos): C-S-H Interior

Compostos: C₃S - silicato tricálcico; C₂S - silicato dicálcico; C₃A - aluminato tricálcico; C₄AF - aluminoferrato tetracálcico; C-S-H - silicato de cálcio hidratado; AFt - tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado; AFm - mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado.

Dimensões: partícula de cimento - 1 a 90 µm; C₃S - 25 a 65 µm; C₂S - 20 a 40 µm; C₃A - 1 a 60 µm.

149

Hidratação do Cimento

• Processo de Hidratação

Partículas de Cimento

Água

Partículas de Cimento com adição água

Liberação de calor

Calor externo

Formação de Gel

Formação de Agulhas/cristais

Até o estado endurecido

Agulhas se aglomeram mais Através da Hidratação

150

Hidratação do Cimento

- **Processo de Hidratação**
- 1ª Etapa (Hidratação)
 - Mecanismo de dissolução-precipitação dos compostos de Ca;
 - Liberação de calor;
 - Aluminatos (enrijecimento e pega) hidratam mais rapidamente que os silicatos (endurecimento → resistência);
 - Obs: Adição da gipsita (desacelerar a taxa de hidratação do C₃A).
- 2ª Etapa
 - Mobilidade iônica restrita → Reações no estado sólido;
 - Perda de Consistência e solidificação da pasta;
 - Hidratação do C₃A e do C₄AF → instabilidade da etringita e conversão em monossulfato (fase final).
- 3ª Etapa
 - Hidratação dos silicatos (resistência final).

151

Hidratação do Cimento

- **Processo de Hidratação**

Minutos → ETRINGITA (Trissulfoaluminato ou Sulfoaluminato de cálcio hidratado)

$$2[AlO_4] + 3[SO_4]^{2-} + 6[Ca]^{2+} + aq. \rightarrow 3CaO.Al_2O_3 \cdot 3(CaSO_4) \cdot 32H_2O$$

$$2[AlO_4] + [SO_4]^{2-} + 4[Ca]^{2+} + aq. \rightarrow 3CaO.Al_2O_3 \cdot (CaSO_4) \cdot 18H_2O$$

152

Hidratação do Cimento

- **Processo de Hidratação**

Após algumas horas

1- Silicatos de cálcio hidratado
CaO.SiO₂.(H₂O)₄ (ou C-S-H)

2- Portlandita (hidróxido de cálcio cristalino, Ca(OH)₂)

Após alguns dias

Preenchimento de vazios, densificação

153

Hidratação do Cimento

- **Processo de Hidratação**

Após alguns dias

1. Aumenta a hidratação dos aluminatos C₃A;
2. Etringita se torna instável;
3. Decomposição da etringita e formação do monossulfato.

3CaO.Al₂O₃ · 3(CaSO₄) · 32H₂O + 3CaO.Al₂O₃ → 3CaO.Al₂O₃ · (CaSO₄) · 18H₂O

154

Hidratação do Cimento

- **Processo de Hidratação**

Após alguns meses

- 1) Hidratação dos silicatos;
- 2) Aumento da resistência.

"Gel de Tobermorita"

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH$$

$$2C_2S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH$$

155

Hidratação do Cimento

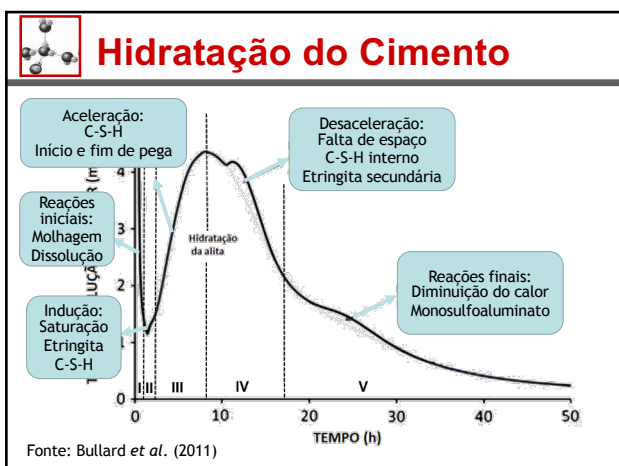
Umidade da atmosfera

EXPOSIÇÃO INEVITÁVEL

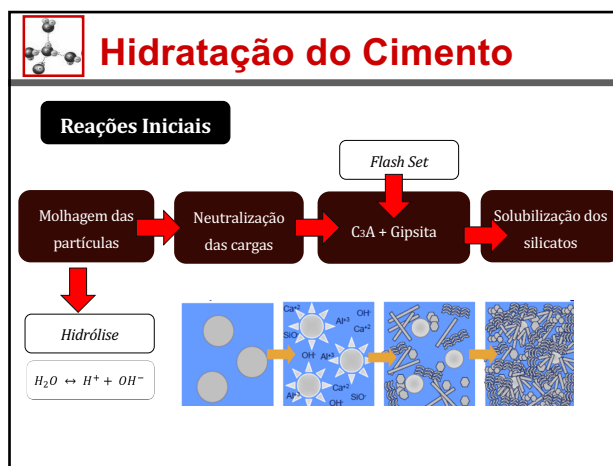
GRÃOS DE CIMENTO

Hidratação da superfície
✓ Formação de silicatos nanométricos
✓ 10 a 100 nm

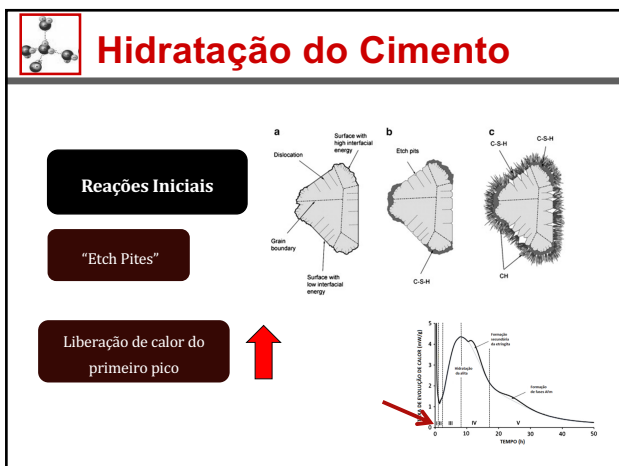
156



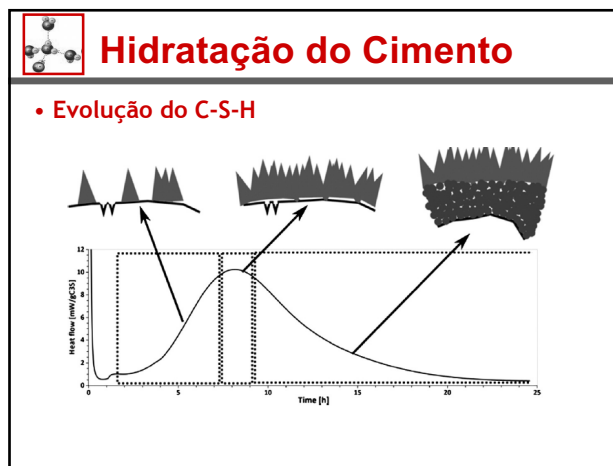
157



158



159



160



161

- ### Hidratação do Cimento
- Hidratação dos Aluminatos
- Reações Iniciais**
- Reação rápida na ausência da gipsita - *Flash Set*
 - Hidratos mal cristalizados (Hidróxido de alumínio)
 - Produto instável (hidrogarnet)
 - Formação de uma camada - *ETRINGITA*

162

Hidratação do Cimento

Indução (Dormência)

TEORIA PROPOSTA POR GARTNER

C-S-H METAESTÁVEL ↔ SUPERFÍCIE CaS

RESTRINGE A DIFUSÃO DE ÍONS

163

Hidratação do Cimento

Indução (Dormência)

TEORIA PROPOSTA POR BULLARD, JUILLAND SCRIVENER

- Redução da taxa de dissolução do CaS
- Nucleação lenta do C-S-H e CH
- Energia insuficiente para formação de sítios de nucleação

164

Hidratação do Cimento

• **Hidratação dos Silicatos**

165

Hidratação do Cimento

• **Hidratação dos Silicatos**

Indução (Dormência)

Barreira espessa de cristais de etringita

X

- Pesquisas mais recentes (Scrivener e Pratt)
- Hastes hexagonais
- Adsorção de sulfato de cálcio na superfície do CaA

166

Hidratação do Cimento

Aceleração

Aumento da dissolução do CaS

Busca de equilíbrio dinâmico

Nucleação do C-S-H

Controle da reação

Nucleação do CH

167

Hidratação do Cimento

Desaceleração

- Falta de espaço
- Falta de água
- Contato com as partículas anidras

168

Hidratação do Cimento

Desaceleração

- O C₃A não foi consumido por completo
- O sulfato de cálcio adsorvido é liberado
- Formação da Fase Aft (Etringita)

→ Pelo C-S-H

169

Hidratação do Cimento

• **Evolução da Etringita**

170

Hidratação do Cimento

Desaceleração

- Sulfato indisponível
- C₃A transforma Aft
- Formação da Fase AFm
- Após 24h

$$2C_3A + C_3A \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(C_3A \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O)$$

171

Hidratação do Cimento

• **Compostos Hidratados**

Agulhas da Etringita

C-S-H

172

Hidratação do Cimento

• **Principais Fases Hidratadas**

173

Hidratação do Cimento

• **Reação de Hidratação**
 - Material Anidro + H₂O → Material Anidro + hidratos + H₂O

174

Estrutura do concreto

- **Macroscopicamente**
- Duas fases (pasta e agregados graúdos), heterogeneamente distribuídas (podem ser vistas até 3);



175

Estrutura do concreto

- **Microscopicamente**
- Microscopia ótica (até 200x): 3 ou 4 fases;



CONCRETO = PASTA + AGREGADOS + (zona de transição)

176

Estrutura do concreto

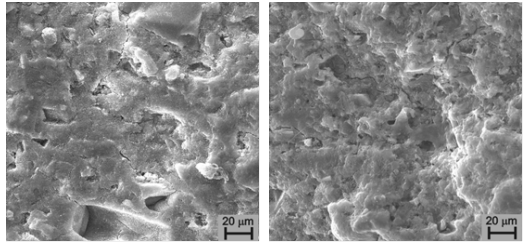
- **Microscopicamente**
- MEV ou MET (até 50.000x): diversas fases.



177

Cimento Portland

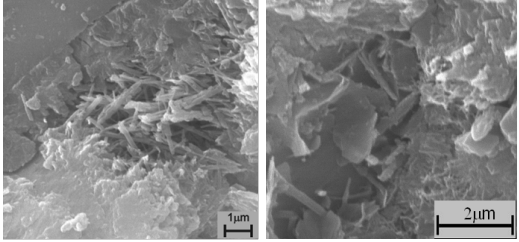
- **Aspecto Geral**



178

Cimento Portland

- **Compostos Presentes**

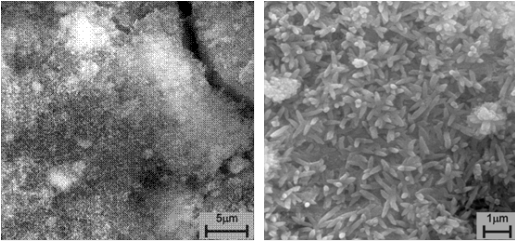


Cristais de etringita (centro) circundados pelo gel C-S-H Placas de Portlandita (Ca(OH)_2)

179

Cimento Portland

- **Compostos Presentes**



Fase C-S-H cristalina observada após 180 dias

180

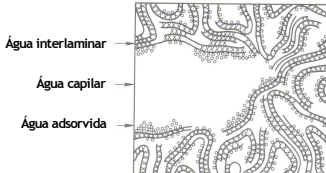
Estrutura do Concreto

- Fase Pasta (Sólidos + Vazios + Água)
 - Sólidos
 - C-S-H : 50 - 60%;
 - Ca(OH)₂ : 20 - 25%;
 - C₆A₃H₃₂ (etringita) e C₆A₃H₁₈ (monossulfato): 15 - 20%;
 - Grãos de clínquer não hidratados.
 - Vazios
 - Interlaminar ou Interpartícula (1nm);
 - Capilares;
 - Microporos (< 50 nm) - Retração por secagem e fluência;
 - Macroporos (>50nm) - Resistência e à Impermeabilidade.

181

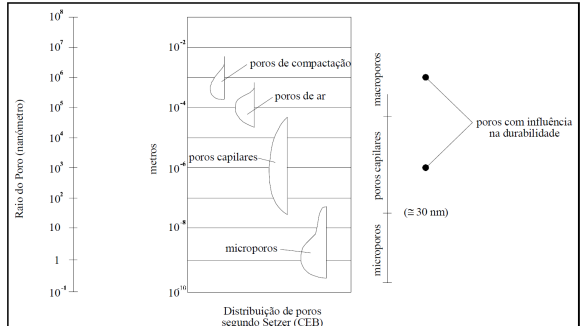
Estrutura da Pasta Endurecida

- Fase Pasta (Sólidos + Vazios + Água)
 - Água
 - Capilar (livre, > 50 Å);
 - Adsorvida (atração - envolve os sólidos);
 - Interlaminar (estrutura C-S-H);
 - Quimicamente Combinada (produtos hidratados).



182

Estrutura da Pasta Endurecida

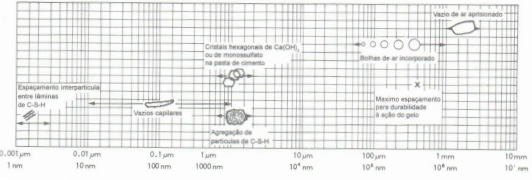


Distribuição de poros segundo Setzer (CEB)

183

Estrutura da Pasta Endurecida

- Fase Agregado
 - Responsável pela massa específica, módulo de elasticidade e estabilidade dimensional do concreto;
 - Pode influir na resistência e durabilidade do concreto;
 - Redutor de custos.



184

Estrutura do Concreto

- Fase (ou Zona) de Transição
 - Zona entre as partículas de agregado e a pasta de cimento;
 - Estrutura mais porosa, grande volume de vazios capilares e de cristais orientados de hidróxido de cálcio e presença de microfissuras;
 - Elo mais fraco da corrente (Resistência Limite no Concreto);
 - Influência sobre a permeabilidade e durabilidade;
 - Influência sobre a rigidez ou o módulo de elasticidade do concreto.

185

Estrutura do Concreto

- Fase (ou Zona) de Transição - FORMAÇÃO
 - Após a moldagem, há a formação de um filme de água ao redor das partículas dos agregados;
 - Formação das fases hidratadas;
 - Maior a/c nos produtos de reação próximos ao agregado;
 - Cristais grandes de Ca(OH)₂ formam-se em camadas orientadas (Forças de Van der Waals);
 - C-S-H pouco cristalizado e uma segunda geração de cristais de etringita preenchem os vazios.
 - Formação do elo mais fraco, com baixa resistência à flexão (fase de resistência limite no concreto).

186

Estrutura do Concreto

- Fase (ou Zona) de Transição

The diagram shows the interface between an aggregate particle and the surrounding cement paste matrix. The transition zone contains a higher concentration of C-S-H and CH, and a lower concentration of C-A-S-H (Etringita) compared to the bulk matrix. A 50 μm scale bar is provided.

187

Estrutura do Concreto

- Tamanho do agregado x resistência (a/c cte.) ????

- Agregado maior:
 (+) Menor área superficial, menos zonas de transição.
 (-) Maior exsudação, formação de filmes mais espessos.

| Tamanho Máximo do Agregado (mm) | a/c = 0,40 (MPa) | a/c = 0,55 (MPa) | a/c = 0,70 (MPa) |
|---------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| 4 | ~48 | ~34 | ~21 |
| 7 | ~45 | ~33 | ~20 |
| 19 | ~40 | ~31 | ~19 |
| 38 | ~35 | ~29 | ~18 |
| 76 | ~30 | ~27 | ~17 |
| 152 | ~25 | ~25 | ~16 |

188

Atividade Pozolânica

189

Pozolanas

“São rochas de origem vulcânica, constituídas por uma mistura mais ou menos homogênea de materiais argilosos, siltes e areias, com maior ou menor agregação, resultantes da alteração pelos agentes atmosféricos de materiais vulcânicos ricos em sílica não cristalina, com destaque para a pedrapomes. Devido à sua riqueza em silicatos vítreos, as pozolanas são consideradas rochas sedimentares de natureza ácida, contendo um elevado teor de sílica reativa (SiO₂), capaz de reagir com o cálcio (Ca), dando origem a silicatos amorfos de caráter cimentante.”

190

Pozolanas

- Pozolanas;
- Nome derivado da localidade italiana de Pozzuoli, nas imediações do Vesúvio, onde são encontradas em cinzas vulcânicas, conhecidas por cinzas pozolânicas;
- Materiais silicosos ou silico-aluminosos, naturais ou artificiais, que contêm um elevado teor de sílica na forma reativa, isto é numa qualquer forma não cristalina (vítreo) e finamente pulverizada capaz de reagir, na presença de água e à temperatura normal, com hidróxido de cálcio.

191

Pozolanas

- Desvantagens;
- São materiais com pouca qualidade cimentante intrínseca, uma vez que por si são ligantes pobres, mas quando finamente pulverizadas e na presença de água, reagem com o hidróxido de cálcio e formam, então, silicatos de cálcio estáveis com apreciável capacidade cimentante;
- Podem prejudicar a formação de produtos hidratados se colocados em grandes quantidades;
- Baixa resistência nas primeiras idade.

192

Pozolanas

- Naturais**
 - Origem vulcânica, de natureza vítrea e composição traquítica ou pomítica, com uma elevada proporção de SiO₂ reativo e Al₂O₃, podendo conter ainda Fe₂O₃ (ou FeO) e outros óxidos, mas com um teor em CaO reativo muito pequeno. O teor ponderal de SiO₂ reativo não deve ser inferior a 25%.
 - Pedra-pomes (pumicite), as terras ricas em calcedônias e em opalas.

193

Pozolanas

- Artificiais**
 - Terras diatomíticas calcinadas, as argilas calcinadas, as cinzas volantes e o metacaulim
- Cimentos Pozolânicos**
 - Cimento Portland CP IV
 - Cimento Portland CP II Z-32

194

Pozolanas

The resources of the earth mean we do not have a lot of options!

The composition of the Earth's Crust limits the possible chemistries. But the limited range means we can explore all options.

195

Pozolanas

Reaction between water and cement: Increasing solid volume, replaces water

Transformation from fluid paste to solid

Cement grain, water, hydrates

196

Pozolanas

- Óxidos Importantes**

| Óxido | Hidratos | Óxido | Geologia |
|--------------------------------|--|--------------------------------|--|
| CaO | Boa mobilidade, hidratos podem preencher o espaço | CaO | Cal, largamente disponível |
| SiO ₂ | Menos Solúveis mas hidratos podem preencher o espaço | SiO ₂ | Óxido mais comum |
| Al ₂ O ₃ | Solubilidade variável, hidratos podem preencher o espaço | Al ₂ O ₃ | Com a sílica em feldspatos, além de argilas de bauxita |
| Fe ₂ O ₃ | Baixa mobilidade/solubilidade em solução alcalina, pobre contribuição ao preenchimento | Fe ₂ O ₃ | Largamente disponível |
| MgO | Muito solúveis, hidratos não precipitam | MgO | Distribuição local, pouco distribuído mundialmente |
| Na ₂ O | Muito solúveis, hidratos não precipitam | Na ₂ O | Largamente distribuído como componente minoritário |
| K ₂ O | Muito solúveis, hidratos não precipitam | K ₂ O | Largamente distribuído como componente minoritário |

197

Pozolanas

- Cimentos x Pozolanas**

198

Pozolanas

Most important system CaO-SiO₂-Al₂O₃

| Mineral | CaO Content |
|---------------------------------|--|
| C ₂ S | 74% CaO (proportional to CO ₂) |
| C ₃ S | 65% CaO |
| CA | 35% CaO |
| C ₄ A ₃ S | 37% CaO ? |

- Here we see real potential to reduce CO₂

BUT, what sources of minerals are there which contain Al₂O₃ >> SiO₂ ?
Bauxite – localised, under increasing demand for Aluminium production, EXPENSIVE

199

Pozolanas

Most promising approach – reducing the clinker factor

↓ CO₂

Process optimisation → clinker factor ↓

Clinker + Gypsum → Cement

SCMs – Supplementary Cementitious Materials

Limestone, Fly ash, Slag, Natural pozzolan

Often by-products or wastes from other industries

200

Pozolanas

• Redução do Fator Clínquer

| Year | Clinker Factor [%] |
|------|--------------------|
| 1990 | 81.9 |
| 2000 | ~80 |
| 2005 | ~75 |
| 2006 | ~73 |
| 2007 | ~72 |
| 2008 | ~71 |
| 2009 | ~70 |
| 2010 | 70.9 |

201

Pozolanas

- **Reação Hidráulica;**
 $OPC + \text{água} \rightarrow C-S-H + CH + \text{outros hidratos}$
 Principal responsável pela resistência e impermeabilidade
 $Escória + \text{água} \rightarrow C-S-H + \text{outros hidratos}$
- **Reação Pozolânica;**
 $Pozolana + CH + \text{água} \rightarrow C-S-H + \text{outros hidratos}$

Reações onde a água é combinada e aumenta o volume de sólidos, preenchendo os poros e aumentando a resistência.

202

Pozolanas

- **Pozolanas;**

- A reatividade da sílica de um material, geralmente designada como grau de pozolanicidade, depende:

- 1) da proporção dos silicatos que se encontram em **forma vítrea**, já que a sílica cristalina é muito estável à temperatura ambiente e;
- 2) da **dimensão das partículas**, uma vez que a reatividade aumenta com a superfície específica do material, sendo esta tanto maior quanto menores forem as partículas que o compõem.

203

Pozolanas

- **Vantagens:**

- Hidratação lenta (baixa libertação de calor);
- Menor porosidade;
- Aumento de resistência aos sulfatos e a outros agentes agressivos ácidos;
- Elevada resistência à corrosão quanto à ação de Cl⁻;
- Alta alcalinidade devido a um menor teor de hidróxido de cálcio [Ca(OH)₂] para ser lixiviado, reduzindo, assim, a permeabilidade da matriz.
- **Uso em estruturas submersas, incluindo as estruturas submarinhas**

204

Pozolanas

- Muitos SCM não apresentam melhor desempenho do que fillers finos, especialmente nas idades iniciais;
- Não podemos confundir pozolanicidade com efeito filler!!!

```

graph TD
    SCM[SCM] --> Efeito_Filler[Efeito Filler]
    SCM --> Reacao_Quimica[Reação Química]
    Efeito_Filler --- Efeito_Filler_Details[Empacotamento; Sítios de Nucleação]
    Reacao_Quimica --- Reacao_Quimica_Details[Atividade Pozolânica; Reação de Hidratação]
    
```

★

205

Pozolanas

- Efeitos Físicos

EFEITO FILLER

Grãos do cimento
Grãos da adição mineral

ACELERAÇÃO DA HIDRATAÇÃO

206

Pozolanas

- Efeitos Físicos

| Time (hours) | Cement paste w/c 0.5 (mW/g) | Cement mortar w/c 0.5 (mW/g) | Quartz-cement paste (mW/g) |
|--------------|-----------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 0 | 0 | 0 | 0 |
| 5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 |
| 10 | 3.5 | 3.0 | 3.0 |
| 15 | 4.0 | 3.0 | 3.0 |
| 20 | 3.5 | 2.5 | 2.5 |
| 25 | 2.5 | 2.0 | 2.0 |
| 30 | 1.5 | 1.0 | 1.0 |

207

Pozolanas

- Efeitos Químicos
- Sílica Ativa

$$S_y + mCH + nH \rightarrow C-S-H$$

Ca²⁺

+

Si⁴⁺

→

C-S-H

↑
Reação mais lenta

208

Pozolanas

- Efeitos Químicos
- Metacaulim

$$A_sS_y + mCH + nH \rightarrow C-S-H + C-A-H + C-A-S-H$$

Ca²⁺

+

Si⁴⁺ Al³⁺

→

C-S-H

C-A-S-H

C-A-H

↑
Reação mais lenta

209

Pozolanas

- Efeitos Químicos - C-S-H

C-S-H^{PRIMÁRIO}
Hidratação do cimento

↳

Baixa relação Ca/Si

→

Mais permeável
Menos resistente

≠

C-S-H^{SECUNDÁRIO}
Reação pozolânica

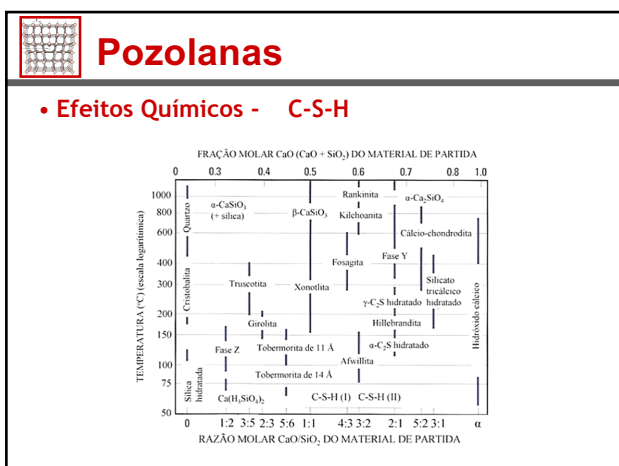
↳

Alta relação Ca/Si

→

Menos permeável
Mais resistente

210



211



212

- ### Pozolanas - Exemplos
- Sílica Ativa ou microssilica
 - Subproduto gerado a partir da produção de ligas ferro-silício, através da redução do quartzo pelo carbono;
 - Partículas esféricas (90-99% SiO₂, 0,1-0,2 μm);
 - Elevada área superficial específica (BET 20 m²/g);
 - Uso em CAD.
-

213

Pozolanas - Exemplos

- Matacaulim
- Caulinita

Formada pelo empilhamento regular de lamelas do tipo 1:1, em que cada lamela consiste em uma folha de tetraedros de sílica e uma folha de octaedros de gibbsita sendo que as lamelas são ligadas entre si pelas ligações de hidrogênio, produzindo uma estrutura altamente coesa.

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura da caulinita (a). Representação esquemática da lamela (b), visão superior (c) e inferior (d) da lamela. (WYPYCH e SATYANARAYANA, 2004).

214

Pozolanas - Exemplos

- Matacaulim
- Formado a partir da desidroxilação da Caulinita;
- Calcinção nas temperaturas 500°C - 700°C;

$$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}_4) \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$$

Caulinita Metacaulinita

- Redução do consumo de CP;
- Pode ser ativada por álcalis;
- A reação do metacaulim com o hidróxido de cálcio produz C-S-H e outros silicatos hidratados.

215



216

Pozolanas

- Métodos Diretos

TITULAÇÃO QUÍMICA (MÉTODO DE FRATINI) - NP EN 196-5



- Sistema Cimento/Pozolana
- Concentração de íons hidroxila
- Concentração de íons cálcio

217

Pozolanas

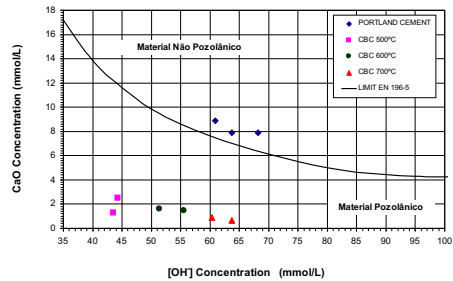
- Pozolanicidade – Método de Fratini

- Norma EN NP 196-5;
- Teste de ratificação;
- Compararam-se as quantidades de hidróxido de cálcio presentes nas soluções aquosas em contato com o cimento hidratado após 14 dias, com a quantidade de hidróxido de cálcio que faz saturar um meio de mesma alcalinidade;
- O material é considerado pozolânico se a concentração de hidróxido de cálcio em solução for inferior à concentração de saturação.

218

Pozolanas

- Pozolanicidade – Teste Químico
- Norma EN NP 196-5;



Legend:

- PORTLAND CEMENT
- CBC 500°C
- CBC 600°C
- CBC 700°C
- LIMIT EN 196-5

219

Pozolanas

- Métodos Diretos

TITULAÇÃO QUÍMICA – MÉTODO DE CHAPPELLE MODIFICADO (NBR 15.895:2010)



Limite mínimo de pozolanicidade 330 mg/g

Sistema Cal/Pozolana

- 1º Etapa - 1g (CBCA) + 2g (CaO)
- 2º Etapa - Titulação da solução com HCl

220

Pozolanas

- Pozolanicidade – Testes Químicos

- CUIDADO!

Presença de matéria orgânica (fixação de CaO) pode mascarar os resultados.

221

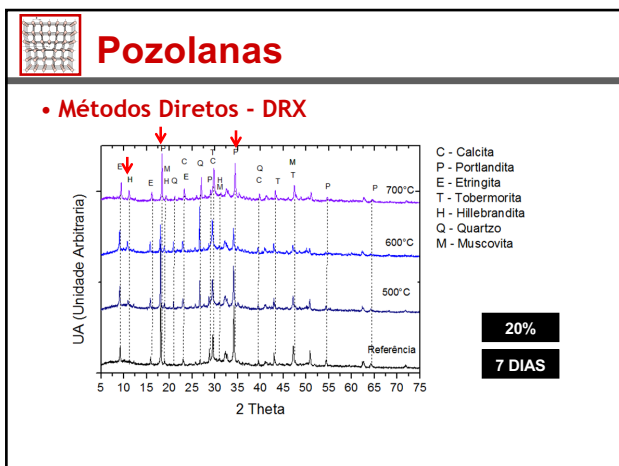
Pozolanas

- Métodos Diretos

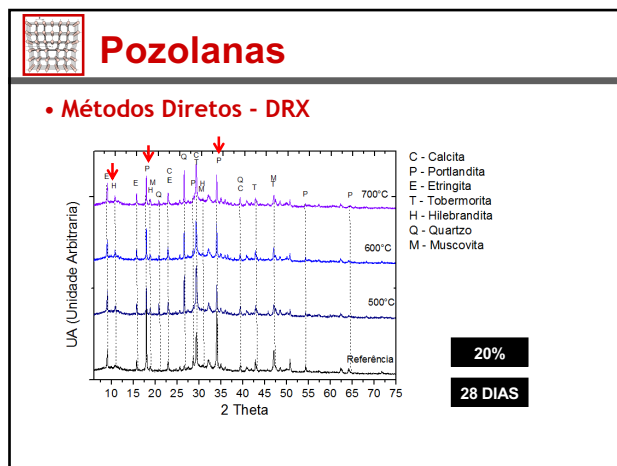
ANÁLISE DA FORMAÇÃO DE FASES DAS PASTAS DE CIMENTO PORTLAND COM "CBCA"

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X
TERMOGRAVIMETRIA → TCH (Teor de Portlandita)
TH (Água Quimicamente Combinada)

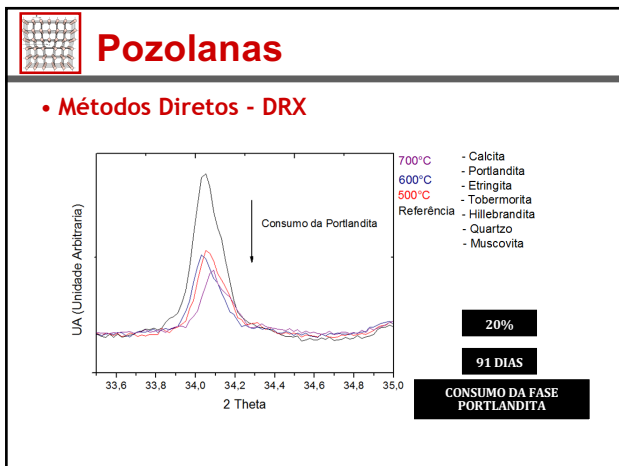
222



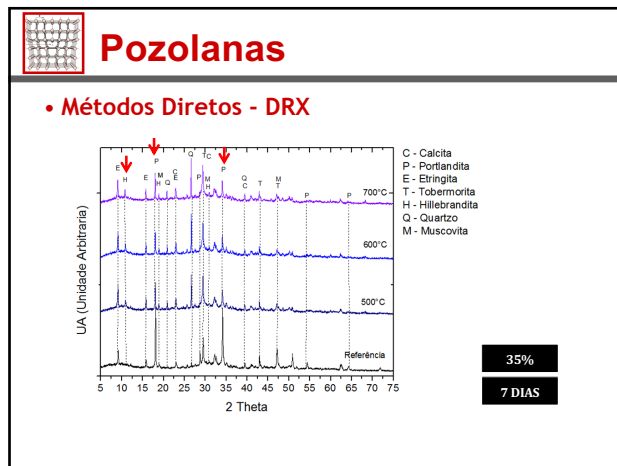
223



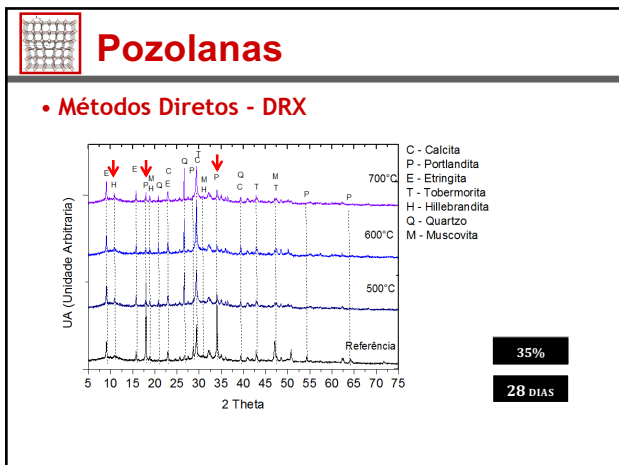
224



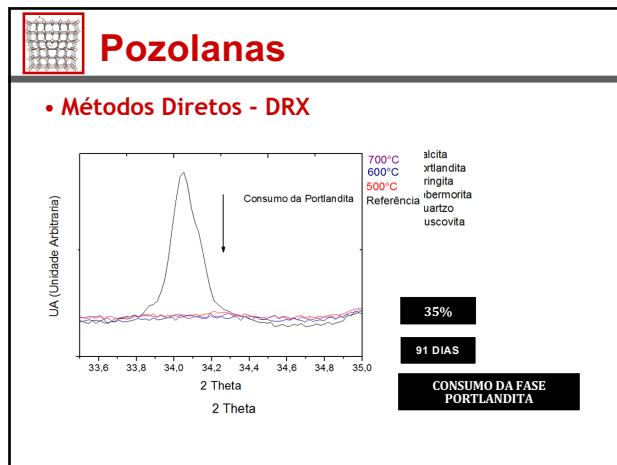
225



226



227

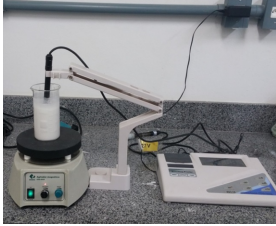


228

Pozolanas

- Métodos Indiretos**

CONDUTIVIDADE ELÉTRICA (MÉTODO DE LUXÁN)



Sistema Cal/Pozzolana
Variação da Condutividade Elétrica
Redução dos íons hidroxila

229

Pozolanas

- Métodos Indiretos - Método de Luxan**

- Preparar 2 soluções, aquecidas a 40°C;
O1 saturada em cal, contendo pozolana (800mg em 1L de água destilada)
- O1 contendo apenas pozolana e água destilada.
- Monitoramento da condutividade por 120s (cd 10s);
- Avaliação da condutividade das duas soluções;
- Subtração dos resultados.

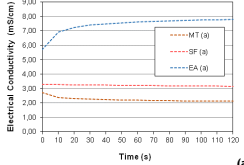
| CLASSIFICAÇÃO DO MATERIAL | VARIAÇÃO DA CONDUTIVIDADE (mS/cm) |
|---------------------------|-----------------------------------|
| Não pozolânico | Menor que 0,4 |
| Pozolanicidade variável | Entre 0,4 e 1,2 |
| Boa pozolanicidade | Maior que 1,2 |

230

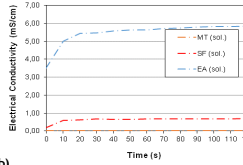
Pozolanas

- Métodos Indiretos - Método de Luxan**

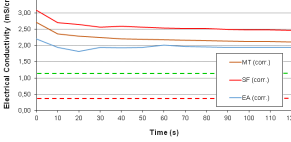
(a) Pozzolana / cal saturada



(b) Pozzolana / água



(a) - (b)



231

Pozolanas

- Métodos Indiretos**

CALOR DE HIDRATAÇÃO (CALORIMETRIA)




232

Pozolanas

- Métodos Indiretos**

CALOR DE HIDRATAÇÃO (CALORIMETRIA)



233

Pozolanas

- Métodos Indiretos - Teste Físico**

- Parâmetros "Físicos" - NBR 12653/2014

Valores em porcentagem (%)

| Propriedades | Classe de material pozolânico | | | Método de ensaio(*) |
|--|-------------------------------|-------|-------|---------------------|
| | N | C | E | |
| SiO ₂ + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃ | ≥ 70 | ≥ 70 | ≥ 50 | ABNT NBR NM 22 |
| SO ₃ | ≤ 4 | ≤ 5 | ≤ 5 | ABNT NBR NM 16 |
| Teor de umidade | ≤ 3 | ≤ 3 | ≤ 3 | ABNT NBR NM 24 |
| Perda ao fogo | ≤ 10 | ≤ 6 | ≤ 6 | ABNT NBR NM 18 |
| Álcalis disponíveis em Na ₂ O | ≤ 1,5 | ≤ 1,5 | ≤ 1,5 | ABNT NBR NM 25 |

(*) Os métodos de ensaios devem ser adaptados, substituindo-se o cimento Portland pelo material pozolânico.

Classe N – Naturais

Classe C – Cinzas Volantes

Classe E – Outras

234

Pozolanas

- Métodos Indiretos - Teste Físico
- Parâmetros “Físicos” - NBR 12653/2014

| Propriedade | Classe de material pozolânico | | | Método de ensaio |
|---|-------------------------------|---------|---------|---------------------|
| | N | C | E | |
| Material retido na peneira 45 µm | < 20 % | < 20 % | < 20 % | ABNT NBR 15894-3(*) |
| Índice de desempenho com cimento Portland aos 28 dias, em relação ao controle | ≥ 90 % | ≥ 90 % | ≥ 90 % | ABNT NBR 5752 |
| Atividade pozolânica com cal aos sete dias | ≥ 6 MPa | ≥ 6 MPa | ≥ 6 MPa | ABNT NBR 5751 |

(*) Esse método de ensaio deve ser adaptado, substituindo-se o metacaulim pelo material pozolânico. Alternativamente, o método prescrito pela ABNT NBR 12826 pode ser utilizado desde que o material pozolânico retido na peneira de ensaio não apresente visualmente aglomeração de partículas.

235

Pozolanas

- Métodos Indiretos - Teste Físico
- Parâmetros “Físicos” - NBR 12653/2014

Tabela 1 – Quantidade de material, em massa, para moldagem de seis corpos de prova cilíndricos

| Material | Massa g | |
|----------------------------|-------------|--------------------------|
| | Argamassa A | Argamassa B ^a |
| Cimento CP II-F-32 | 624 ± 0,4 | 468 ± 0,4 |
| Material pozolânico | – | 156 ± 0,2 |
| Areia normal ^b | 1872,0 | 1872,0 |
| Água | 300 ± 0,2 | 300 ± 0,2 |
| Aditivo superplastificante | – | ^c |

^a O material pozolânico e o cimento CP II-F-32 devem ser previamente misturados e homogeneizados em recipiente fechado, durante 2 min, aproximadamente.
^b Quatro frações de (468,0 ± 0,3) g.
^c Quantidade de aditivo superplastificante necessária para manter o índice de consistência normal da Argamassa B em ± 10 mm do obtido com a argamassa A, determinado conforme ABNT NBR 7215:1997. Anexo B. O aditivo deve ser adicionado na água de amassamento diretamente na cuba. O uso de aditivo é dispensável quando o índice de consistência da argamassa B for igual (+10 mm) ou maior que o da argamassa A.

236

Técnicas de Análises Térmicas

237

Introdução

- Série de técnicas que medem as propriedades físicas dos materiais em função da temperatura quando estes são submetidos a ciclos térmicos;
- Pesquisa e Desenvolvimento;
- Aplicações práticas;
- Controle de qualidade de produção;
- Controle de Processo;
- Inspeção de Material.

238

Introdução

Análises Térmicas

- Termogravimetria (TG)
- Análise Térmica Diferencial (DTA) Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)
- Análise Termo-mecânica (TMA)
- Análise Dilatométrica (DIL)
- Análise Dinamo-Mecânica (DMA)
- TPP - (Laser / Light Fibre Analysis) (LFA)

Mudanças de massa devido a interação com a atmosfera, vaporização e decomposição.

Processos físicos e químicos envolvendo variação de energia.

Mudanças nas dimensões, deformações, propriedades viscoelásticas e transições.

Propriedades termofísicas (TPP). Cálculo da difusividade térmica, condutividade térmica e C_p.

| Parâmetro Medido | Definição da Técnica |
|---|---|
| Massa | Termogravimetria (TG) |
| Variação de massa (dm/dt) | Termogravimetria Diferencial (DTG) |
| Temperatura (T _c -T _r) | Análise termo-diferencial (DTA) |
| Entalpia (dH/dt) | Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC) |
| Deformação (volume ou comprimento) | Análise termo-mecânica (dilatométrica) |
| Condutividade Térmica | Deteção de gases envolvidos (EGD) |
| Espectrometria ou Cromatografia | Análise de gases envolvidos (EGA) |

239

Introdução

- Eventos Térmicos

calor → Aumento da movimentação molecular, atômica ou iônica → Mudanças na estrutura cristalina, sinterização, fusão ou sublimação

- Forças Intramoleculares < Intermoleculares
- Decomposição, formando novos fragmentos de partículas;
- Volatilização nas temperaturas elevadas.

$$\text{CaCO}_3(s) \rightarrow \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g) \quad / \quad \text{NH}_4\text{Cl}(s) \rightarrow \text{NH}_3(g) + \text{HCl}(g)$$

240

Calorimetria

- Medida do calor e da taxa de liberação de calor;
- Estudo de processos físicos, químicos e biológicos que estejam relacionados a mudanças de entalpia;
- Utilizada para o estudo da hidratação do cimento.

241

241

Calorimetria

- Calor de Hidratação
- Reação exotérmica;
- Condições controladas de temperatura (22°C) e umidade relativa (60%).



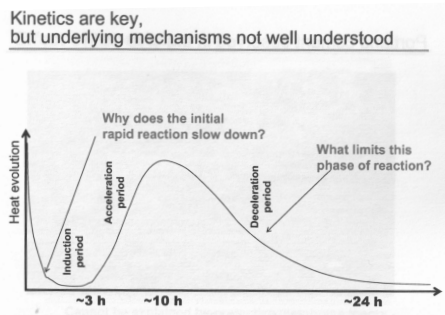
242

242

Calorimetria

- Calor de Hidratação

Kinetics are key, but underlying mechanisms not well understood

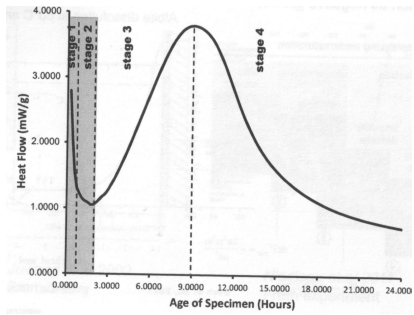


243

243

Calorimetria

- Calor de Hidratação



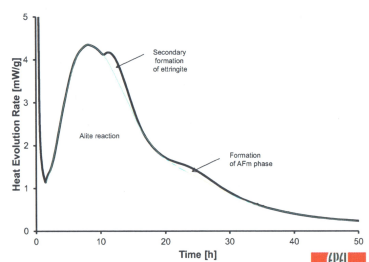
244

244

Calorimetria

- Calor de Hidratação

Portland cement: silicate plus aluminate



245

245

Calorimetria

- Garrafa de Langavant - Calorímetro semi-adiabático
- NBR 12006 (Determinação do calor de hidratação pelo método da garrafa de Langavant);
- Vantagem:
- A perda de calor não é significativa.
- Desvantagem:
- A leitura é realizada de forma manual.

246

246

Calorimetria

- Garrafa de Langavant - Calorímetro semi-adiabático
- O termômetro de precisão é mercúrio;
- O termopar de cobre ou de platina;
- Argamassa Referência = utilizada para o ensaio: cimento (350g), areia (1050g) e água (175g);
- A amostra é colocada na garrafa de Langavant;
- Leitura é realizada constantemente.

247

Calorimetria

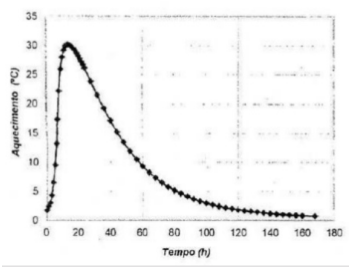
- Garrafa de Langavant - Calorímetro semi-adiabático



248

Calorimetria

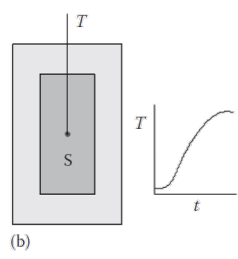
- Garrafa de Langavant - Calorímetro semi-adiabático



249

Calorimetria

- Calorímetro semi-adiabático
- Mede o desenvolvimento da temperatura da amostra colocada em um recipiente fechado, isolado e mantido num ambiente de temperatura controlada. Nesse método não se evita a perda de calor, mesmo que se restrinja ao máximo;



250

Calorimetria

- Calorímetro semi-adiabático (baixo custo)



251

Calorimetria

- Calorímetro semi-adiabático (baixo custo)
- Componentes:
- Arduino Uno R3;
- Protoshield para Arduino Uno R3;
- Mini Protoboard;
- Jumpers (MxM e MxF);
- Sensores de Temperatura;

252

252

Calorimetria

- Calorímetro semi-adiabático (baixo custo)
- Resultado

253

253

Calorimetria

- Calorímetro semi-adiabático (baixo custo)
- Resultado

254

254

Calorimetria

- Calor de Hidratação (substituição)

255

255

Calorimetria

- Calor de Hidratação (adição)

256

256

Calorimetria

- Calorímetro Isotérmico
- Possibilita a medição do fluxo de calor ou taxa de evolução de calor liberado, na hidratação do cimento.

257

257

Calorimetria


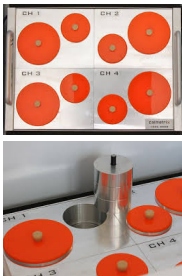
- Calorímetro Isotérmico

258

258

Calorimetria

- **Calorímetro Isotérmico**
- Calmetrix

259

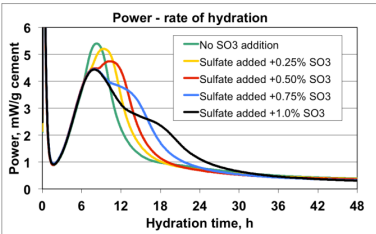
Calorimetria

- **Calorímetro Isotérmico**
- Calmetrix
- Calor de Hidratação;
- Formação de etringita tardia;
- Estimar a resistência à compressão usando calor de curvas de hidratação;
- Correlação real entre calor de hidratação e resistência à compressão da pasta de cimento com cinza volante;
- Realizar a otimização da quantidade de sulfato.

260

Calorimetria

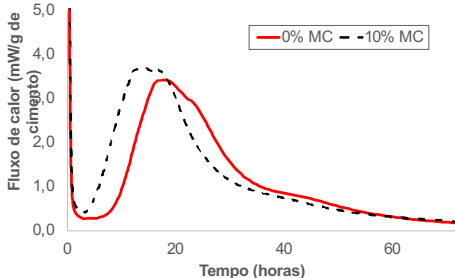
- **Calorímetro Isotérmico**
- Calmetrix
- Realizar a otimização da quantidade de sulfato.



261

Calorimetria

- **Calor de Hidratação**
- Efeito da adição de metacaulim

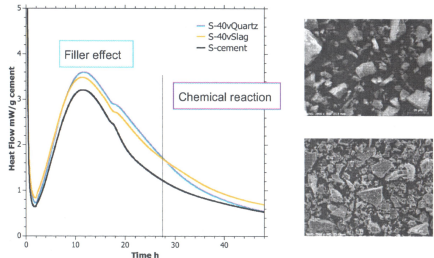


262

Calorimetria

- **Calor de Hidratação**

O quartzo ultra-fino é capaz de simular o efeito filler e se confunde com reação química.

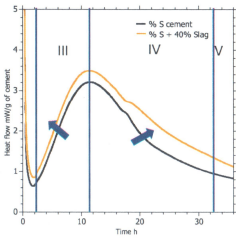


263

Calorimetria

- **Calor de Hidratação**

O quartzo ultra-fino é capaz de simular o efeito filler e se confunde com reação química.



- A curva calorimétrica é muito alterada nos estágios III e IV;
- A cinética no estágio III é comumente associada à Nucleação e Crescimento de Hidratos.

264

Termogravimetria (TG)

- Técnica utilizada para medir as variações de massa de uma amostra durante o aquecimento (ou resfriamento);
- Evaporação, sublimação, decomposição, oxidação, redução e adsorção de gás;
- Uso de termobalança.

Classificação dos tipos de termobalanças. (a) Suspensa; (b) Balança de topo; (c) Horizontal

265

Termogravimetria (TG)

Curvas tipo (i): Este tipo de curva é característico de uma amostra que não apresenta variações de massa no ciclo térmico aplicado.

Curvas tipo (ii): A rápida perda inicial de massa é em muitos casos associada à perda de umidade da amostra ou à desorção de gases.

Curvas tipo (iii): Esta curva representa a decomposição de uma amostra em um único estágio.

Curvas tipo (iv) e (v): Estas curvas apresentam estágios múltiplos de decomposição. Entretanto nas curvas do tipo (iv) pode-se determinar as temperaturas limite de estabilidade dos reagentes. Curvas do tipo (v) tendem a apresentar um comportamento mais próximo do tipo (iv) quando a amostra é submetida a menores velocidades de aquecimento (resfriamento).

Curvas tipo (vi): Curva típica de ganho de massa. Como por exemplo: oxidação de metais.

Curvas tipo (vii): Este tipo de curva é muito difícil de ser observado. Um exemplo é a oxidação da prata e posterior decomposição, a altas temperaturas, do óxido formado.

266

Termogravimetria (TG)

- Análise mais eficiente: DTG (dm/dt).

Comparação entre as curvas TG e DTG.

267

Termogravimetria (TG)

- Vantagens
 - Talvez a melhor técnica para quantificar CH₄;
 - Ajuda a identificar algumas fases amorfas (difícil quantificar);
 - Resultados em algumas horas.

268

Termogravimetria (TG)

- Cuidados
 - Posições precisas dependem do instrumento;
 - Amostras moídas, difícil evitar carbonatação;
 - Hidratos C-S-H, AFt, AFm perdem água antes de 100°C. Assim, secagem de amostras a 105°C subestima a água total;
 - Isopropanol é uma excelente alternativa para interromper a hidratação e não desidratar os hidratos.

269

Termogravimetria (TG)

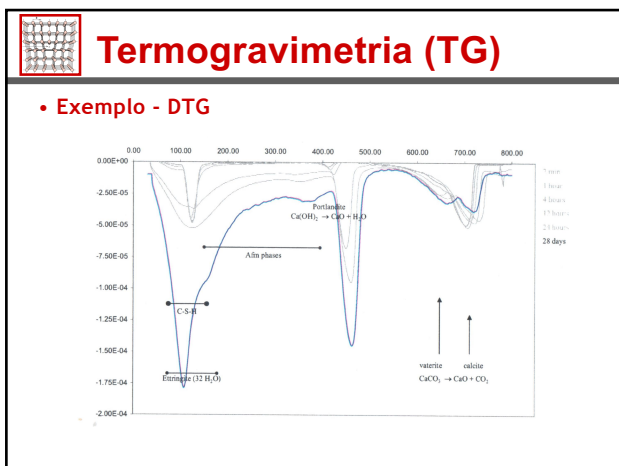
- Análise mais eficiente: DTG (dm/dt).

Massa %

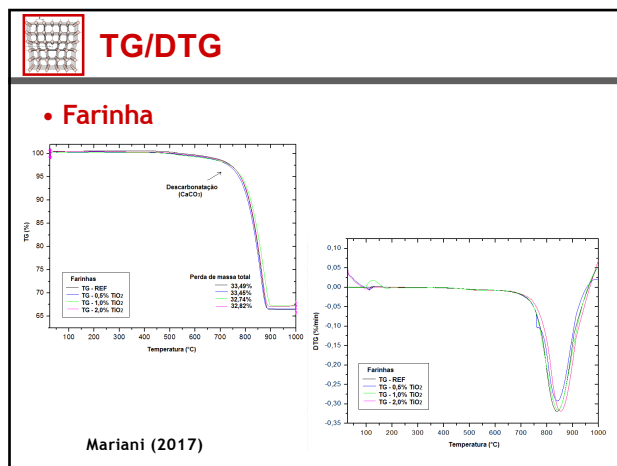
DTG / %/min

Temperatura / °C

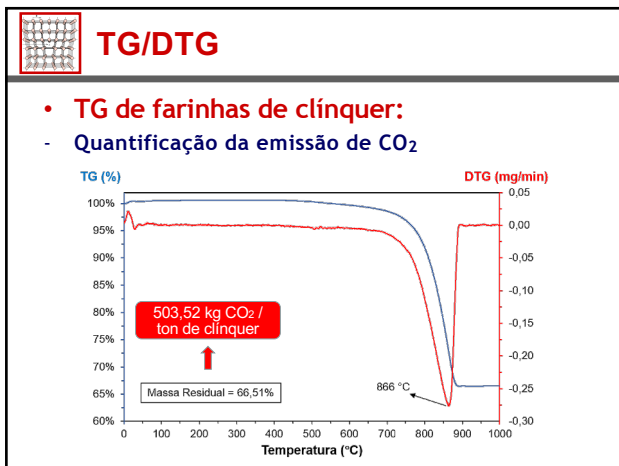
270



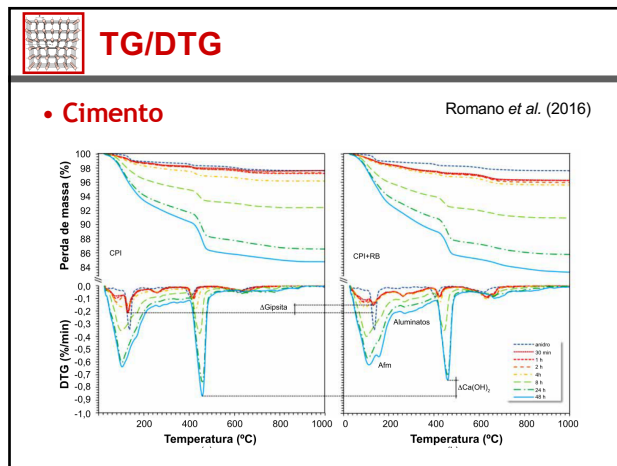
271



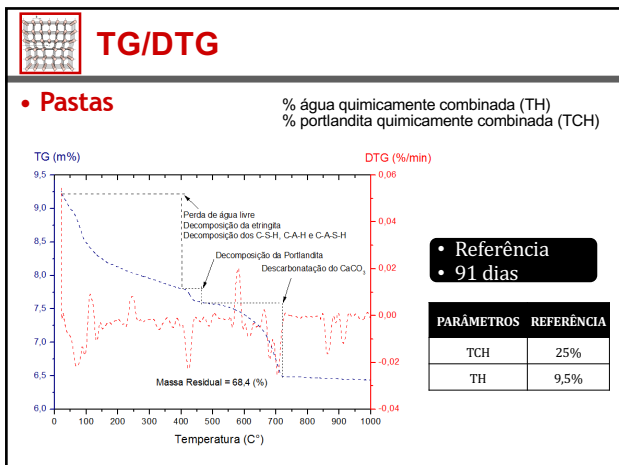
272



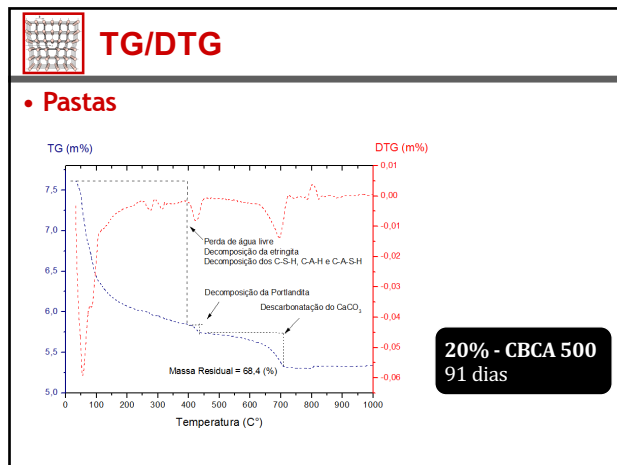
273



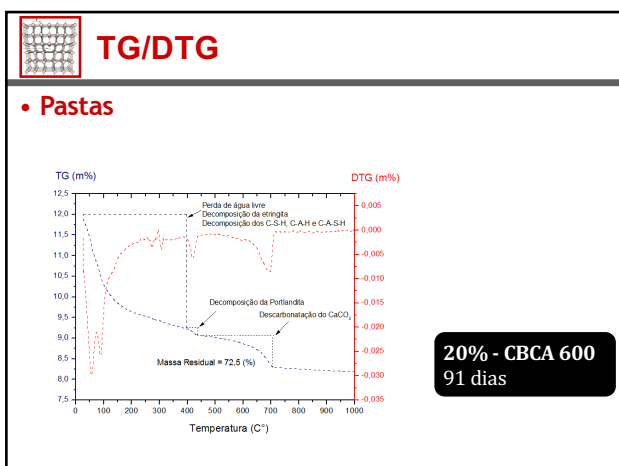
274



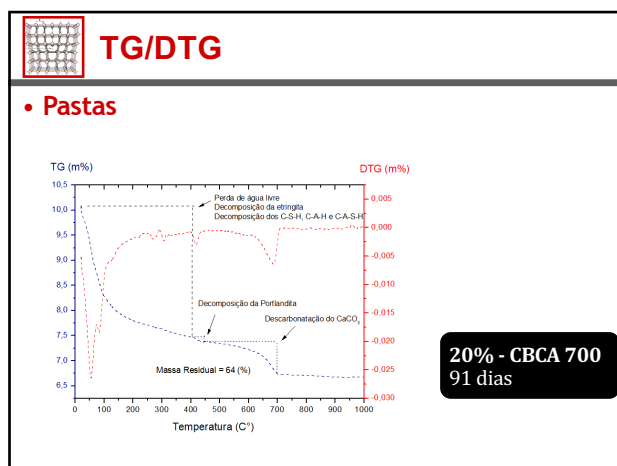
275



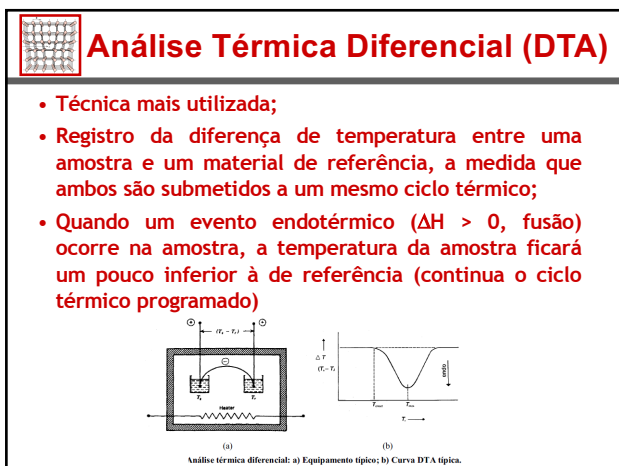
276



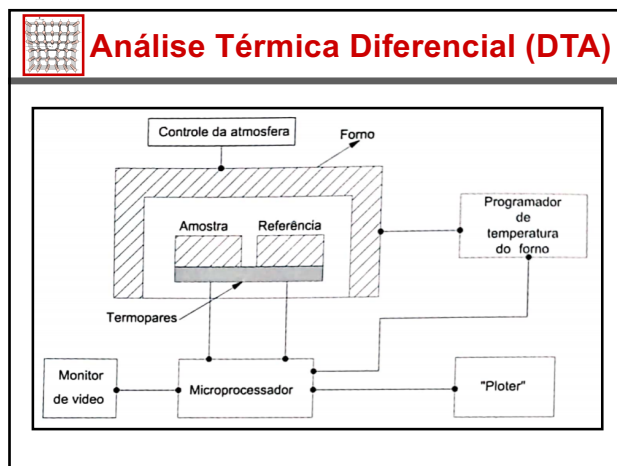
277



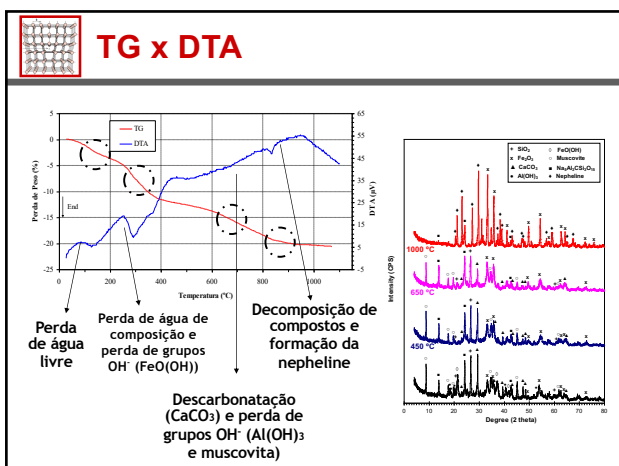
278



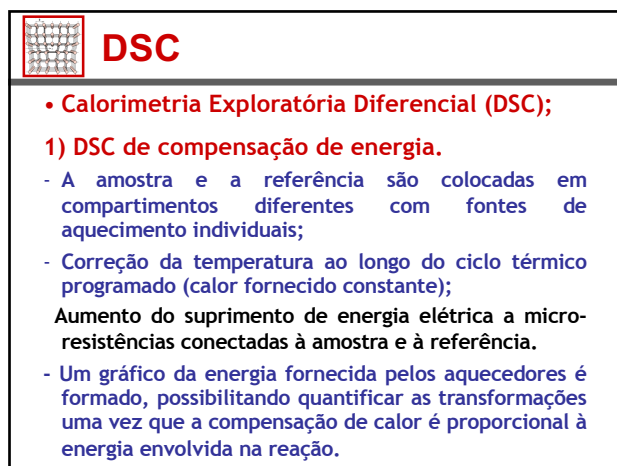
279



280



281



282

DSC

2) DSC de fluxo de calor;

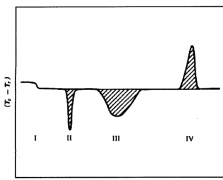
- Similaridade ainda maior com o DTA, uma vez que apenas um forno é utilizado;
- Cada vez que a amostra reage, um fluxo de energia se estabelece entre os cadinhos, através da base de platina;
- O fluxo é então mensurado através dos sensores de temperatura posicionados sob cada cadinho, obtendo assim um sinal proporcional à diferença de capacidade térmica entre a amostra e a referência;

Os eventos térmicos são representados como desvios da linha de base.

283

DSC

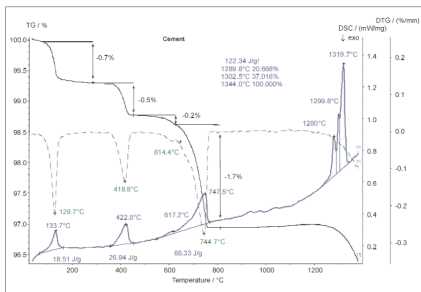
- **Material de Referência**
- Não apresentar nenhum evento térmico na faixa de temperaturas estudadas;
- Não reagir com o cadinho e com os termopares;
- A condutividade e a capacidade térmica da amostra e da referência devem ser semelhantes.



- (I) Transformação de Segunda ordem;
- (II) Reação endotérmica a uma T específica (fusão);
- (III) Reação endotérmica em uma faixa de temperaturas;
- (IV) Reação exotérmica

284

Aplicação 1



| Temperature (°C) | Weight Loss (%) | DTG Peak (mW/mg) |
|------------------|-----------------|------------------|
| 133.2 | -0.7% | 122.34 |
| 418.8 | -0.9% | 1289.81 |
| 617.2 | -0.2% | 1392.91 |
| 744.7 | -1.7% | 1344.47 |
| 1289.8 | - | 1319.77 |

With the STA, the components (additives) of cement can be identified and quantified. The 1st TG step is due to the water loss of CaSO₄ di-hydrate and hemi-hydrate. At about 419°C (DTG peak), the water loss of Ca(OH)₂ shows its maximum. The decomposition of carbonates (calcite, dolomite) was found in the temperature range between 600°C and 750°C. The MgCO₃ amount of dolomite decomposes prior to CaCO₃. At about 1200°C, CaSO₄ starts melting and decomposing.

285

Aplicação 2

Cement

AS-040-2006

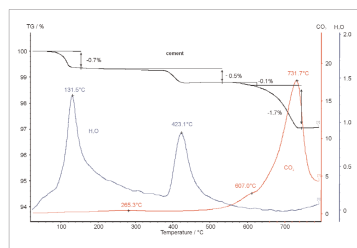
Portland cement is produced by heating of limestone with clay and/or sand up to about 1480°C. To the resulting clinker, 4-5% gypsum is mixed and then grinded and milled to a fine grain size of approx 10 µm. The additives gypsum, anhydrite etc. influence the setting time of the cement. Impurities in the raw material can have a negative influence on the quality of the cement. Magnesia i.e. causes expansion and deterioration of cements on long exposure, and its presence of more than 5% is not desirable.

Test Conditions:

| | | | |
|-------------------------------|------------------|---------------------|---------------|
| Temperature range: | RT ... 800°C | Sample mass: | 43.6 mg |
| Heating/cooling rates: | 10 K/min | Crucible: | PtRh with lid |
| Atmosphere: | Air at 40 ml/min | Sensor: | TG-DSC type S |

286

Aplicação 2



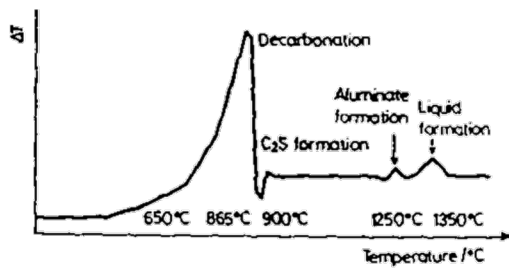
Results:

With thermoanalytical methods, the components (additives) of cement can be identified and quantified. The combination of thermogravimetry with an evolved gas analysis method (i.e. mass spectrometry or Fourier transform infrared spectroscopy) is a very powerful method since the evolved gases can be identified. The water evolved from the CaSO₄ di-hydrate and hemi-hydrate (1st TG step) and Ca(OH)₂ (2nd TG step) can be verified by FTIR analysis. The decomposition of carbonates (calcite, dolomite) is found in the temperature range between 600°C and 750°C. The MgCO₃ amount of the dolomite decomposes before CaCO₃ and is also seen as a shoulder in the CO₂ trace of the FTIR signal.

287

Aplicação 3

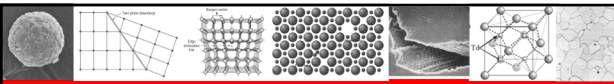
- **Clínquer:**
- **Análise da farinha**



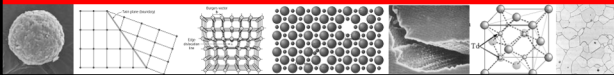
650°C 865°C 900°C 1250°C 1350°C

Decarbonation
C₂S formation
Aluminate formation
Liquid formation


288



Microscopia



289




Introdução

- Observação estrutural: macroestrutura e microestrutura;
- Observação da macroestrutura: a olho nu ou com baixos aumentos (até ~10x, superfície externa);
- Observação da microestrutura: microscopia óptica e microscopia eletrônica.



Macroestrutura de um lingote de chumbo apresentando os diferentes grãos.

290




Introdução

- Resoluções* típicas obtidas por diversas técnicas de microscopia e a olho nu


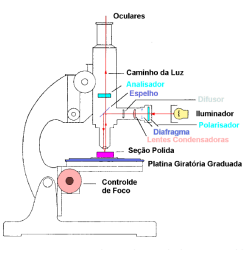
| Microscópios | Resolução aproximada | Ampliação | Fonte | Requisito amostra |
|--------------|----------------------|-----------------|------------------|------------------------------|
| Olho humano | 100 μm | -- | Luz visível | Material (volume) |
| MO | 100 nm | ~ 2.000 x | Luz visível | Material (superfície) polida |
| MEV | 10 nm | 10 ~ 50.000 x | Feixe eletrônico | Material (volume) |
| MET | 0,5 nm | 1.000~300.000 x | Feixe eletrônico | Filmes finos (e ~100 nm) |

* Resolução: menor distância distinguível entre dois pontos

291



O Microscópio Óptico

Luz com incidência perpendicular à amostra

Prensa para alinhar amostra

292




Microscopia Óptica

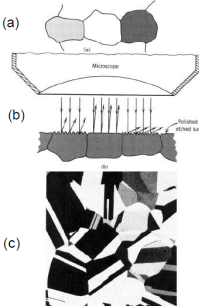
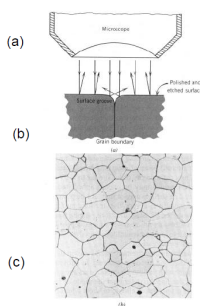
- A forma de distribuição, morfologia e dimensão dos cristais;
- Presença de periclásio e cal livre;
- Considerações sobre o processo de moagem, tempo e temperatura de clinquerização e condições de resfriamento;
- Ataques químicos com reagentes;
- Quantificação
- Contagem de pontos.



293



Microscopia Óptica

(a) e (b) Formação do contraste entre grãos.
 (c) Micrografia óptica de um latão (Cu-Zn) policristalino. Aumento: 60X.

(a) e (b) Formação da imagem dos contornos de grão.
 (c) Micrografia óptica de uma liga Fe-Cr. Aumento: 100X.

294

Preparação da Amostra

- Corte das Amostras;



- Embutimento;



295

Preparação da Amostra

- Lixamento e Polimento;



Manual, com lixas # 240, 320, 400, 600.



Mecânica, com lixa # 800 e pano de feltro com solução de alumina 1 μm .

296

Preparação da Amostra

- Cuidados com as amostras.

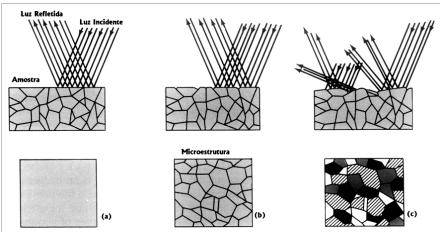
- Metálicas \Rightarrow susceptível a deformação;
- Cerâmicas \Rightarrow facilidade de surgimento de trincas;
- Poliméricas \Rightarrow material entre laminas de vidro (microscópio ótico de luz transmitida)

297

Preparação da Amostra

- Ataque Químico;

Efeito do ataque químico em uma superfície metálica polida



(a) amostra polida e não atacada quimicamente;
 (b) amostra polida e atacada quimicamente;
 (c) amostra polida e atacada quimicamente com maior intensidade.

298

Escala

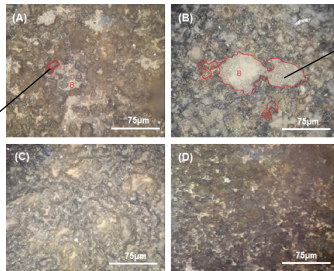
- Nunca escrever o aumento no texto ou legenda!!!!



299

Amostras de Clínquer

Microestrutura dos clínques calcinados a 1340°C, obtidas por microscopia ótica. (A) Referência, (B) 0,5% de TiO₂, (C) 1,0% de TiO₂ e (D) 2,0% de TiO₂.



Mariani (2017)

300

Amostras de Clínquer

Fotomicrografia 1 - amostra A3 - cristais de alta idiomórficos, com bordas retilíneas e fase intersticial variando de vítrea a semicristalizada.

Fotomicrografia 2 - amostra B6 - cristais de alta sub-idiomórficos com bordas sub-retilíneas (verde e azul); cristais de belita arredondados (laranja) dispostos em zona.

Ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e $\text{KOH} + \text{sacarose}$ para visualizar a fase intersticial.

Gobbo (2003)

301

Amostras de Clínquer

Fotomicrografia 3 - amostra B5 - cristais de alta idiomórficos (azul), com bordas retilíneas; presença de zona de belita.

Fotomicrografia 4 - amostra C5 - cristais de alta sub-idiomórficos, com bordas sub-retilíneas (azul); fase intersticial varia de semicristalizada à cristalizada.

Ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e $\text{KOH} + \text{sacarose}$ para visualizar a fase intersticial.

Gobbo (2003)

302

Amostras de Clínquer

Fotomicrografia 5 - amostra D1 - cristais de alta sub-idiomórficos; a fase intersticial é cristalizada e o álcali-aluminato pode ser observado (cinza).

Fotomicrografia 6 - amostra E7 - cristais de alta sub-idiomórficos com bordas sub-retilíneas; fase intersticial é cristalizada.

Ataque químico: HNO_3 para observação dos silicatos e $\text{KOH} + \text{sacarose}$ para visualizar a fase intersticial.

Gobbo (2003)

303

Amostras de Clínquer

Fotomicrografia 1 - amostra C2 - a cal livre pode ser verificada em 2 zonas (preto).

Fotomicrografia 2 - amostra C2 - aglomeração ou zona de cal livre, análoga da fotomicrografia anterior.

Fotomicrografia 3 - amostra A5 - cristais de cal livre dispersos (preto e arredondados).

Fotomicrografia 4 - amostra B5 - pequenos cristais de periclase podem ser verificados sob a forma de inclusões no cristal de belita.

Ataque químico: água para a observação da cal livre; nenhum ataque foi realizado para a verificação do periclase.

Gobbo (2003)

304

Amostras de Argamassa

250 µm

500 µm

250 µm

400 µm

305

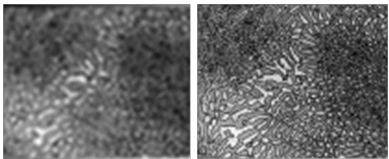
Melhor imagem

- Realce de contraste.
- Aplicação de pseudo-cores.

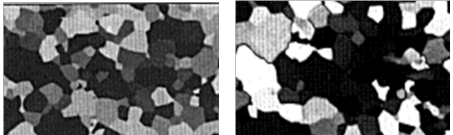
306

Melhor imagem

- Correção de foco.



- Correção de luz.



307

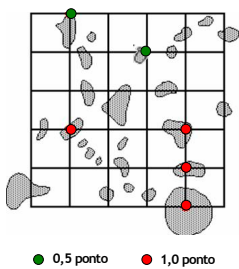
Análise Quantitativa

- Realizadas em superfícies opacas ou projeções (lâminas finas);
- Medidas em duas dimensões podem representar parâmetros em três dimensões;
- Pode-se determinar:
 - Tamanho/forma/distribuição/quantificação de grão;
 - Tamanho/forma/distribuição/quantificação de partículas, fibras, microconstituintes, fase cristalina, poros, defeitos;
 - Proporção de fases (fração volumétrica).

308

Análise Quantitativa

- Proporção de fases
- Norma ASTM E 562 - 99 ("Standard Test Methods for Determining Volume Fraction by Systematic Manual Point Count")



$$P_{P(i)} = \frac{P_i \times 100}{P_r}$$

Pi = N° de pontos
Pr = N° de nós na rede

● 0,5 ponto ● 1,0 ponto

309

Análise Quantitativa

- Proporção de fases
- Tratamento Estatístico (n determinações) - ASTM E 562

$$\bar{P}_p = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_{p(i)} \implies s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (P_{p(i)} - \bar{P}_p)^2 \right]^{1/2}$$

$$95\%CL \left(\epsilon t \right) \frac{s}{\sqrt{n}} \implies \%RA = \frac{95\%CL}{\bar{P}_p} \times 100$$

Dado pela Tabela 1 da ASTM E 562
t = f(n° de medidas)

RA < 10% → OK!

310

Análise Quantitativa

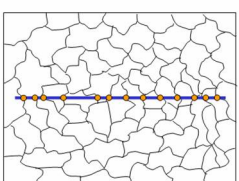
- Proporção de fases
- Tratamento Estatístico (n determinações) - ASTM E 562

| No. of Fields n | t | No. of Fields n | t |
|-----------------|-------|-----------------|-------|
| 5 | 2.776 | 19 | 2.101 |
| 6 | 2.571 | 20 | 2.093 |
| 7 | 2.447 | 21 | 2.086 |
| 8 | 2.365 | 22 | 2.080 |
| 9 | 2.306 | 23 | 2.074 |
| 10 | 2.262 | 24 | 2.069 |
| 11 | 2.228 | 25 | 2.064 |
| 12 | 2.201 | 26 | 2.060 |
| 13 | 2.179 | 27 | 2.056 |
| 14 | 2.160 | 28 | 2.052 |
| 15 | 2.145 | 29 | 2.048 |
| 16 | 2.131 | 30 | 2.045 |
| 17 | 2.120 | 40 | 2.020 |
| 18 | 2.110 | 60 | 2.000 |
| | | ∞ | 1.960 |

311

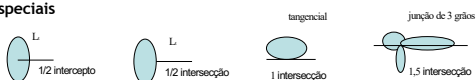
Análise Quantitativa

- Tamanho médio de grãos
- Norma ASTM E 112 - 96 ("Standard Test Methods for Determining Average Grain Size")

$$L_i = \frac{L_t}{p \times m}$$


- p = número de interceptos;
- Li = comprimento do intercepto linear médio;
- Lt = 1 cm (10 mm);
- m = aumento.

Casos Especiais



312

Análise Quantitativa

- Tamanho médio de grãos (G)
- Norma ASTM E 112 - 96 ("Standard Test Methods for Determining Average Grain Size").

Aumento de 100x

$$G = -10 - 6,64 \log Li$$

Aumento diferente de 100x

$$G = G_0 + \frac{2 \log(m/100)}{\log 2}$$

m = aumento;
G₀ = Fórmula básica.

313

Análise Quantitativa

- Tamanho médio de grãos
- Tratamento Estatístico (n determinações) - ASTM E 562

$$\bar{L} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_{(i)} \implies s = \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (L_{(i)} - \bar{L})^2 \right]^{1/2}$$

$$95\%CL \neq t \times \frac{s}{\sqrt{n}} \implies \%RA = \frac{95\%CL}{\bar{L}} \times 100$$

Dado pela Tabela 1 da ASTM E 562
t = f(n° de medidas)

RA < 10% → OK!

314

Micr. Eletrônica de Varredura

- Breve Histórico
- 1937: Manfred von Ardenne
- Bobinas de varredura adaptadas ao MET
- 20 minutos para gerar uma imagem
- Amostras delgadas e aumento máximo de 8.000x.
- 1942: primeiro MEV para observação de amostras espessas
- Resolução: 1 µm - Resolução do MO: 0,5 µm
- 1965: primeiro MEV comercial, montado pela Cambridge Scientific Instrument Company, adquirido pela DuPont.

315

Micr. Eletrônica de Varredura

- Objetivo
- Observação e análise microestrutural de materiais sólidos.
- Características
- Aumentos da ordem de 10⁴ - 10⁴ x;
- Fonte: feixe de elétrons;
- Profundidade de campo - topografia de superfícies irregulares;
- Versatilidade;
- Análise química localizada;
- Fácil preparação da amostra (corte/seccionamento e cobertura com material condutor)

316

Micr. Eletrônica de Varredura

- Principais componentes do MEV
- Coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação)
- Unidade de varredura
- Câmara de amostra
- Sistema de detectores
- Sistema de visualização da imagem

Esquema de um MEV. (MALISKA)

317

Micr. Eletrônica de Varredura

318

Micr. Eletrônica de Varredura

- Canhão de elétrons - fontes de emissão:





(a) Filamento de Tungstênio
 (b) Hexaboreto de Lantâneo (LaB6)
 (c) FEG (Field Emission Gun)

319

Micr. Eletrônica de Varredura

- Aplicações


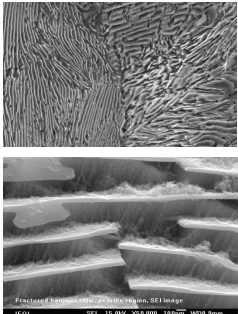
- Análise micromorfológica (estudos de fraturas, morfologia de pós etc);
- Análises de texturas;
- Identificação, composição e quantificação de fases etc.




320

Micr. Eletrônica de Varredura

- Exemplos Metal

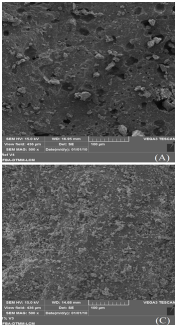
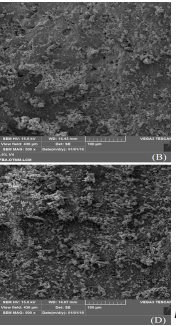

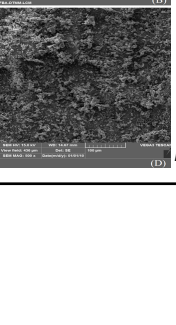



MO
MEV

321

Micr. Eletrônica de Varredura

- Exemplos - Clínquer

Mariani (2017)

322

Micr. Eletrônica de Varredura

- Exemplos - Pasta

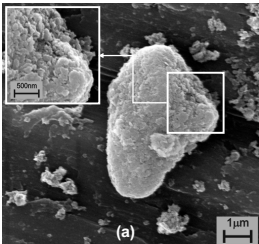
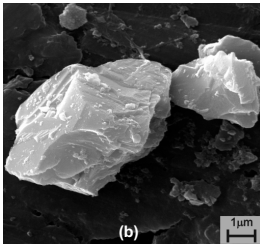


Secondary electron image of fractured concrete

323

Micr. Eletrônica de Varredura

- Exemplos

324

Micr. Eletrônica de Varredura

- Exemplos

325

Micr. Eletrônica de Varredura

- Interações Elétron-Amostra
- Originam radiações que podem ser detectadas e mensuradas por diferentes tipos de detectores.

Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primário com a amostra.

326

Micr. Eletrônica de Varredura

- Sistemas de Detecção de Sinais
- Tipos de detectores:

 - Elétrons secundários (SE) - mais utilizado
 - Elétrons retroespalhados (BSE)
 - Raios-X
 - Corrente da amostra

F - cilindro de Faraday (-50V + 250V)
S - cintilador
LG - guia de luz
PM - fotomultiplicador

327

Micr. Eletrônica de Varredura

- Sistemas de Detecção de Sinais
- Detectores de Elétrons Secundários (SE) - mais utilizados
- SE ocorrem devido às interações inelásticas entre o feixe de elétrons primário e a amostra;
- Permite maiores detalhes morfológicos;
- Superfícies mais próximas do detector ficam mais claras.

Detector de elétrons secundários do tipo Everhart-Thornley.

328

Micr. Eletrônica de Varredura

- Sistemas de Detecção de Sinais
- Detectores de Elétrons Secundários (SE) - mais utilizados

(a) Esquema mostrando a coleta de elétrons de uma superfície áspera. As superfícies que ficam o detector aparecem mais claras que aquelas mais distantes deste.

(b) Imagem de elétrons secundários de uma amostra de mica, mostrando contraste devido à composição e topografia (as fincas).

(c) Contraste topográfico de material orgânico achado em uma amostra de lama coesada do fundo de um lago.

(d) Superfície de fratura de um pedaço de silicão.

329

Micr. Eletrônica de Varredura

- Sistemas de Detecção de Sinais
- Detectores de Retroespalhados (BSE)
- O número de elétrons retroespalhados que chegam ao detector é proporcional ao seu número atômico (Z);
- Melhor contraste de número atômico, adequado para amostras polifásicas, com poucos relevos superficiais;
- Menos sensíveis ao carregamento (amostras sem recobrimento superficial)

Exemplos de imagens formadas com elétrons retroespalhados em comparação a imagens com elétrons secundários

330

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Sistemas de Detecção de Sinais**
 - **Detetores de Raios-X**

Espectrômetro de dispersão de comprimento de onda (WDS) - cristal polarizado de Si dopado com Li

Espectrômetro de dispersão de energia (EDS) - cristais analisadores e difração

Possibilitam microanálises qualitativas e quantitativas e obtenção do mapa composicional da região observada

331

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Sistemas de Detecção de Sinais**
 - **EDS**

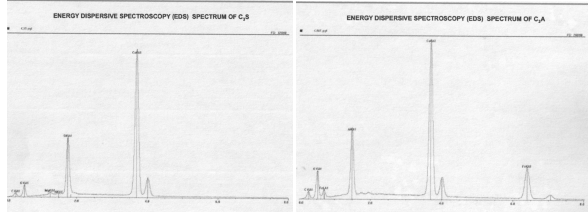

332

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Sistemas de Detecção de Sinais**
 - **EDS**

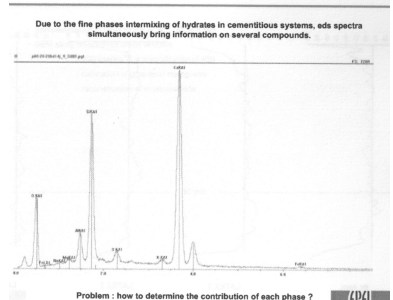

333

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Sistemas de Detecção de Sinais**
 - **EDS**


334

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Sistemas de Detecção de Sinais**
 - **EDS**


335

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Vantagens**
 - **Identificação Qualitativa de Fases: EDS + SE + BSE**
 - **Determinação da Composição das Fases: EDS**
 - **Morfologia: SE + BSE**
 - **Quantificação por meio do uso de imagens (poros, fases principais, etc.): SE + BSE**
 - **Distribuição de Fases: BSE**
 - **Distribuição elementar: EDS**

E muito mais...

336

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Cuidados**
- Preparação das Amostras (secagem, impregnação, polimento);
- Necessidade de Aquisição Automática (elevado número de análises para um resultado estatisticamente representativo);
- Ferramentas de Aquisição e Análise Automática precisam ser desenvolvidos!

337

Micr. Eletrônica de Varredura

- **Relação entre cinética e microestrutura**

338

UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
Escola Politécnica
DCTM - Departamento de Ciência e Tecnologia dos Materiais
PPEC – Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil

ENG K25 - Ciência dos Materiais Cimentícios

UNIDADE I - Introdução, Estrutura Cristalina, Ligantes, Hidratação e Estrutura, Pozolanas e Prop. Térmicas e Microscopia

Prof. Dr. Daniel Véras Ribeiro
verasribeiro@hotmail.com

339