



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

VERÔNICA ALVES DOS SANTOS

**EFEITO COMBINADO DA TEMPERATURA E DO TIPO DE ÁLCALI NA
SOLIDIFICAÇÃO DO SISTEMA $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$**

JOÃO PESSOA – PB

2016

VERÔNICA ALVES DOS SANTOS

**EFEITO COMBINADO DA TEMPERATURA E DO TIPO DE ÁLCALI NA
SOLIDIFICAÇÃO DO SISTEMA $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho

Co-Orientador: Prof^o. PhD Sandro Marden Torres

Área de Concentração: Desenvolvimento e Propriedades de Materiais

Subárea: Materiais Não-Metálicos

JOÃO PESSOA – PB

2016

S237e Santos, Verônica Alves dos
Efeito combinado da temperatura e do tipo de álcali na
solidificação do sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$. / Verônica Alves dos
Santos. João Pessoa, 2016.

87f. :il.

Orientador: Professor Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho

Dissertação (Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de
Materiais) PPCEM - Campus I - UFPB Universidade Federal da
Paraíba.

1. Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H). 2. Gel alcalino. 3.
Microestrutura. 4. Meio aquoso. I. Título.

BS/CT/UFPB

CDU: 2ª ed. 620.1 (043)

VERÔNICA ALVES DOS SANTOS

**EFEITO COMBINADO DA TEMPERATURA E DO TIPO DE ÁLCALI NA
SOLIDIFICAÇÃO DO SISTEMA $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais-PPCEM da Universidade Federal da Paraíba, como efetivação dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais.

Aprovada em: ____/____/____

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Marçal Rosas Florentino Lima Filho
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Orientador

Profº. PhD Sandro Marden Torres
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Examinador Interno

Profª. Dra. Kelly Cristiane Gomes da Silva
Universidade Federal da Paraíba - UFPB
Examinador Externo

Aos meus pais, Bonifácio José (*in memoriam*) e Maria José.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, pois sem a permissão dEle nada teria sido possível.

Sou grata a todos que de forma direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho. Agradeço aos meus pais Bonifácio (*in memoriam*) e Maria José, por sempre me incentivarem a crescer, a buscar sempre o melhor em termos de conhecimento, e aos meus irmãos pelo suporte e carinho.

Aos meus orientadores Prof.^o Marçal Rosas e Prof.^o Sandro Marden, por sempre estarem ao meu dispor, me guiando em momentos decisivos da pesquisa, sempre me dando conselhos, propondo e acrescentando ideias enriquecedoras à mesma.

Aos meus colegas e amigos do TECNOMAT (Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais). Em especial à minha amiga Mayanny, por ter estado todo o tempo me apoiando nas horas em que mais necessitei, e ao Henrique, ao Gabriel, à Marcia, ao William, ao Ricardo, por estarem durante esses dois anos prontificados a ajudar.

À minha amiga Tatiana que não mediu esforços para me ajudar em tudo que precisei nos momentos de correria e desespero.

Ao Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB), em especial ao Prof.^o Eliton Medeiros, pela disponibilização do equipamento para realização dos ensaios de FTIR, e aos alunos desta equipe Tatiana, Lucas, Kaline e Diego, por ajudarem na realização dos ensaios.

Ao Laboratório de Microbiologia de Alimentos (LMA), pela disponibilização de água deionizada para realização dos experimentos, em especial ao técnico Sr. Claudianor pela presteza de sempre para comigo.

Ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR), pela realização dos ensaios de TGA e FRX.

Aos técnicos Meyson e Isaque pela ajuda na preparação e análise das amostras no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).

À CAPES pelo apoio financeiro.

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis. ”

José de Alencar

RESUMO

Os compostos inorgânicos compreendem uma gama de produtos, naturais ou sintéticos, que em sua composição está presente o elemento silício, tais como rochas, vidros e concreto de cimento Portland. Devido a sua importância no desenvolvimento da humanidade, o concreto tem atraído atenção de sociedade acadêmica e industrial visando melhoria de suas propriedades, desempenho e ciclo de vida.

Este material pode ser definido como um material compósito, isto é, uma combinação de pelo menos dois materiais quimicamente e mecanicamente distintos, com uma interface definida. Em concreto de cimento Portland, o compósito é formado a partir da mistura de cimento hidráulico, agregados e água, para dar início as reações químicas de endurecimento do material. Uma vez hidratado, esse material irá apresentar produtos de reação como por exemplo, C-S-H, CH, aluminatos e compostos à base de ferrita, além de grãos de cimento não hidratado, e álcalis remanescentes (elevando o pH da solução que em contato com a sílica do agregado, pode formar um gel com propriedade expansiva quando em contato com água, os denominados géis de RAA). Dentro desse leque de produtos hidratados, destaca-se o C-S-H como um dos mais importantes, senão o mais, tendo em vistas que este confere as propriedades mecânicas ao produto final, o concreto.

O C-S-H atua como uma cola na pasta de cimento Portland hidratado, é um material lamelar, semicristalino, com estrutura complexa, principalmente no que diz respeito ao seu comportamento e sua caracterização. Geralmente os géis álcali sílica (RAA) são classificados como expansivos, porém há vários fatores para que estes géis sejam de fato expansivos. Esta possível expansão ocorre no interior do concreto, provocando fissuras. O presente trabalho tem como objetivo produzir e caracterizar géis provenientes da síntese do sistema reacional $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso. Todas as reações se deram com proporção de aproximadamente 2:1 de silicato e portlandita, respectivamente, molaridade 1,0M e 0,5M e temperaturas de 40°C e 60°C. Os produtos de reação foram investigados por meio de Fluorescência de Raios-X, Difração de Raios-X, Análises Térmicas, Espectroscopia no Infravermelho e Microscopia Eletrônica de Varredura. Através das técnicas utilizadas e com base nas evidências pôde-se observar a formação de gel C-S-H, este apresentando características de C-S-H (I) de acordo com a relação Ca/Si obtida entre 0,9 e 1,39, o qual se assemelha à estrutura do cristal tobermorita e gel álcali sílica (RAA). No que tange a morfologia, observou-se no MEV, características similares em ambas as condições de temperatura, morfologia irregular. Com base no estudo desenvolvido e no planejamento

experimental executado, este trabalho visou contribuir para um melhor entendimento do sistema reacional $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$, no que tange a formação de produtos.

Palavras-chave: Silicato de cálcio hidratado (C-S-H), gel alcalino, microestrutura, meio aquoso.

ABSTRACT

The concrete is one of the most used materials by humankind and it is associated with the degree of development of the society. It is classed as a composite material, i.e., a combination of at least two chemically and mechanically dissimilar materials possessing a definite interface, combining the constituents' own properties. The concrete based on Portland cement is a composite obtained by mixing hydraulic cement, aggregates and water in order to give way for chemical reactions during the setting of cement (hardening). Once hydrated, this material will introduce reaction products such as C-S-H (Calcium silicate hydrate), CH (Calcium Hydroxide), aluminates and ferrite-based compounds, besides non-hydrated cement particles. Among the gamma of hydrated products C-S-H stands up as one of the most important for it render excellent mechanical properties to the final product. The C-S-H is semicrystalline material having a lamellar structure and its crystal structure has not been fully resolved yet, not even by the current morphological characterization techniques. It acts as a glue in the hydrated Portland cement paste. The work herein aimed at the synthesis and characterization C-S-H gels through aqueous route using as precursors silica and calcium reach sources. Solution of 1M of the precursors were used in the mixtures; the molar ratio between silicate and portlandite in all procedures were kept constant at 2:1. The reactions were carried out at temperatures of 40°C and 60°C. The reaction products were assessed by means of X-ray fluorescence, X-ray Diffraction, Thermal Analysis, Infrared Spectroscopy (FTIR) and scanning Electron Microscopy (SEM). The results show that the C-S-H gel product was successfully obtained and it is typical of C-S-H (I). The relation Ca/Si was found to be between 0.9 and 1.39, which is similar to that one found in tobermorite structure. The morphological feature did not change with the reaction temperature. Based on the results previously shown, the aqueous route for synthesis of calcium silicate hydrate introduces a novel and important way of understanding the mechanism of formation of this hydrate product of Portland cement.

Key-words: Portland cement, concrete, calcium silicate hydrate (C-S-H).

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUÇÃO, EXPORTAÇÃO E PERCENTUAL DO COMÉRCIO MUNDIAL DO CIMENTO.	31
FIGURA 2 - CANOA DE LAMBOT, FRANÇA, 1848 – PRIMEIRA OBRA EM CONCRETO ARMADO.	32
FIGURA 3 - ENTRADA DO PANTEÃO DE ROMA.	32
FIGURA 4 - EDIFÍCIO MARTINELLI-SP, 1925.	33
FIGURA 5 - FASES DE HIDRATAÇÃO DO C_3S	37
FIGURA 6 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA QUÍMICA DE UMA CAMADA DE (A) TOBERMORITA E (B) JENITA.	39
FIGURA 7 - EFEITO DO RAZÃO Ca/Si NO COMPRIMENTO MÉDIO DA CADEIA DE SILICATOS (MCL).	41
FIGURA 8 - ESQUEMA ILUSTRATIVO DA DIFRAÇÃO DE BRAGG POR PLANOS CRISTALOGRAFÍCOS.	47
FIGURA 9 - ESTRUTURA DE UM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA (MEV).	50
FIGURA 10 - INSTRUMENTAÇÃO GERAL PARA ANÁLISE TÉRMICA.	53
FIGURA 11 - ENERGIA, FREQUÊNCIA, COMPRIMENTO DE ONDA E NÚMERO DE ONDA FAIXAS DE ONDAS ELETROMAGNÉTICAS. FAIXA DE FREQUÊNCIA DE VIBRAÇÕES MOLECULARES ESTÁ EM INFRATERMELHO REGIÃO PRÓXIMA À LUZ VISÍVEL.	55
FIGURA 12 - EFEITO FOTOELÉTRICO.	57
FIGURA 13 - CARACTERÍSTICAS VISUAIS DO GEL C-S-H 1M40°C APÓS A SECAGEM.	63
FIGURA 14 - CARACTERÍSTICAS VISUAIS DO GEL C-S-H 1M60°C APÓS A SECAGEM.	64
FIGURA 15 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaCa1M40°C.	77
FIGURA 16 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaCa1M40°C.	77
FIGURA 17 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE KCa1M40°C.	78
FIGURA 18 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE KCa1M40°C.	78
FIGURA 19 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaKCa1M40°C.	79
FIGURA 20 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaKCa1M40°C.	79
FIGURA 21 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaCa1M60°C.	79

FIGURA 22 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaCa1M60°C.	80
FIGURA 23 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE KCa1M60°C.	80
FIGURA 24 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE KCa1M60°C	81
FIGURA 25 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaKCa1M60°C	81
FIGURA 26 - FOTOMICROGRAFIA DO PRODUTO DE SÍNTESE NaKCa1M60°C	81

LISTA DE GRÁFICOS

GRÁFICO 1 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO SILICATO DE SÓDIO	59
GRÁFICO 2- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO SILICATO DE POTÁSSIO.	60
GRÁFICO 3- DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	61
GRÁFICO 4 - CURVA DE ANÁLISE TÉRMICA (TGA) DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.	62
GRÁFICO 5 – ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO DO HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.	62
GRÁFICO 6 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO SISTEMA DE REAÇÃO 0,5M40°C E 1M40°C APÓS 72 H DE REAÇÃO (C-S: SILICATO DE CÁLCIO; CT: CLINOTOBERMORITA; P: PORTLANDITA; T: TOBERMORITA; C-S-H: SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO; C-S-OH: SILICATO DE CÁLCIO HIDRÓXIDO).	68
GRÁFICO 7 – PADRÕES DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X DO SISTEMA DE REAÇÃO 0,5 M60°C E 1M60°C APÓS 72 H DE REAÇÃO (P: PORTLANDITA, T: TOBERMORITA; C- S: SILICATO DE CÁLCIO; CT: CLINOTOBERMORITA; C-S-OH: SILICATO DE CÁLCIO HIDRÓXIDO; C-S-H: SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO).	69
GRÁFICO 8 - CURVAS DE TG DO SISTEMA À 0,5M40°C E 1M40°C.	71
GRÁFICO 9 - CURVAS DE TG DO SISTEMA À 0,5M60°C E 1M60°C.	72
GRÁFICO 10 - RAZÃO MOLAR CA/SI A PARTIR DA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E TERMOGRAVIMETRIA.	74
GRÁFICO 11 - ESPECTROS FT-IR DO SISTEMA À 1M40°C.	76
GRÁFICO 12 - ESPECTROS FT-IR DO SISTEMA À 1M60°C.	76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO SILICATO DE SÓDIO.	58
TABELA 2 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO SILICATO DE SÓDIO.	59
TABELA 3 - CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DO SILICATO DE POTÁSSIO.	59
TABELA 4 - CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO SILICATO DE POTÁSSIO.	60
TABELA 5- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DETERMINADA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DE HIDRÓXIDO DE CÁLCIO.....	61
TABELA 6 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA (%) OBTIDA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X DOS SISTEMAS DE REAÇÃO 1M40°C E 1M60°C.	68
TABELA 7 - CÁLCULO DE PERDA DE MASSA E DA QUANTIDADE DE CAO NO GEL C-S-H E GEL ÁLCALI SÍLICA DOS SISTEMAS DE REAÇÃO 0,5M40°C, 0,5M60°C, 1M40°C E 1M60°C, A PARTIR DAS CURVAS DE TGA E FRX.	73
TABELA 8 - RAZÃO MOLAR CA/SI A PARTIR DA ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X E TERMOGRAVIMETRIA.	73

LISTA DE SIGLAS

CaO = ÓXIDO DE CÁLCIO

CH = HIDRÓXIDO DE CÁLCIO OU PORTLANDITA

C-S-H = SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO

C₃S = SILICATO TRICÁLCICO

C₂S = SILICATO DICÁLCICO

DRX = DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

FRX = ESPECTROMETRIA DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAIOS-X

FTIR = ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER

MEV = MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

M-S-H = GEL ALCALINO OU GEL ÁLCALI SÍLICA

TGA = ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	18
1. INTRODUÇÃO	18
1.1. OBJETIVOS	26
1.1.1. Geral.....	26
1.1.2. Específicos	26
CAPÍTULO II	26
2. REVISÃO DE LITERATURA	27
2.1 COMPOSTOS INORGÂNICOS	27
2.1.1 ROCHAS.....	27
2.1.2 VIDRO	29
2.1.3 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND.....	30
2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E SUAS APLICAÇÕES EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS	45
2.2.1 Difração de Raios-X (DRX).....	46
2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura(MEV).....	49
2.2.3 Análise Termogravimétrica(TGA)/Termogravimetria Derivada (DTG)	52
2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	54
2.2.5 Fluorescência de raios-X (FRX).....	56
CAPÍTULO III.....	58
3 METODOLOGIA	58
3.1 REAGENTES – Propriedades e Caracterizações.....	58
3.1.1 Silicatos	58
a) Silicato de Sódio Alcalino: $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	58
b) Silicato De Potássio: $\text{K}_2\text{O} \cdot 2,2 \text{ SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	59
3.1.2 Portlandita - $\text{Ca}(\text{OH})_2$	60
3.1.3 Água	63

3.2	PROCEDIMENTOS DE PRODUÇÃO DOS GÉIS C-S-H E ÁLCALI SÍLICA/ FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL	63
3.3	CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO.....	65
3.3.1	Difração de raios-X	65
3.3.2	Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica	65
3.3.3	Espectroscopia no Infra vermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)	65
3.3.4	Composição Química por Florescência de raios-x (FRX)	65
3.4.5	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
CAPÍTULO IV		67
4	RESULTADOS E ANÁLISE	67
4.1	SISTEMA DE REAÇÃO À (0,5M; 1M)40°C e (0,5M; 1M)60°C.....	67
4.1.1	Análise por fluorescência de raios-X	67
4.1.2	Análise por difração de raios-X.....	68
4.1.3	Análise Termogravimétrica.....	70
4.1.4	Análise no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)	74
4.1.5	Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	77
CAPÍTULO V		82
5	CONCLUSÃO	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		83

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Os compostos inorgânicos compreendem sólidos iônicos, que podem ser descritos pelas aplicações simples da eletrostática clássica, compostos covalentes e metais, estes têm seus modelos descritos pela mecânica quântica. A química inorgânica é sistematizada por dois tipos de reações fundamentais, as reações ácidos e bases que são resultantes da transferência de um próton ou compartilhamento de pares de elétrons (MENDES, 2014).

Em detrimento de várias áreas da química inorgânica permanecerem inexploradas, a síntese de compostos inorgânicos novos e incomuns vem sendo constante, esta continua a enriquecer o campo com compostos que nos fornecem perspectivas novas sobre estruturas, ligação e reatividade. A química inorgânica possui um papel relevante na indústria química, a mesma é essencial para a formulação e o melhoramento de materiais modernos, como catalisadores, semicondutores, guias de luz, dispositivos ópticos não lineares, supercondutores e materiais cerâmicos avançados (SHRIVER e ATKINS, 2003).

Tomando exemplos de materias de compostos inorgânicos, de ocorrência natural temos as rochas, e de ocorrência sintética temos o vidro e o concreto. As rochas podem ser classificadas de acordo com sua composição química, a sua forma estrutural, ou a sua textura, sendo mais comum classificá-las de acordo com os processos da sua formação, onde estas são divididas em três grupos: magmáticas, sedimentares ou metamórficas. As rochas magmáticas terão sua composição química atrelada basicamente à composição do magma, pois estas se formam a partir deste material, as sedimentares dependerão da composição química dos sedimentos, sendo esses sedimentos resultantes da decomposição de outras rochas ou da precipitação de compostos químicos, e as metamórficas são oriundas da transformação das magmáticas e das sedimentares que sofreram modificação em sua composição, devido à influência das diferentes condições ambientais em que estão inseridas em comparação às que foram originalmente formadas.

A denominação das rochas, abrange uma gama variável de materiais à base de sílica, como mármore, granito, quartzito, basalto e outros (LUCENA *et al.*, 2015).

Uma classificação de destaque das rochas é de acordo com a porcentagem de sílica da seguinte forma: ácidas, se a porcentagem é maior que 66%; intermediárias, se entre 66 e 52%; básicas se menor que 52% (CAPUTO, 2015).

De forma análoga às rochas, o vidro também possui em sua composição uma grande quantidade de silício. Os vidros naturais conhecidos como *obsidian* e *tektites* são formados quando alguns tipos de rochas são fundidas em temperaturas elevadas, similar ao processo de erupção vulcânica (ALVEZ *et al.*, 2001).

O vidro é definido como uma substância sólida amorfa com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, que apresenta temperatura de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formando por qualquer técnica, que exhibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro (ALVEZ *et al.*, 2001).

Os vidros óxidos são constituídos por compostos classificados em três categorias distintas: formadores, modificadores e intermediários, em razão da função que desempenham na constituição dos vidros. Compostos formadores são óxidos que participam na formação da estrutura fundamental do vidro, apresentando uma estrutura vítrea, ou seja, são os compostos tipicamente literalmente formadores de vidros. Exemplos de formadores de rede são: SiO_2 , B_2O_3 e P_2O_5 . Os modificadores são elementos que quando introduzidos na estrutura vítrea, diminuem a conectividade da estrutura, quebrando ligações entre os blocos constitutivos, abaixando a temperatura e a viscosidade do vidro. Os cátions K^+ , Na^+ , Pb^{2+} , Fe^{2+} , e Ca^{2+} são, entre outros, exemplos de modificadores. Os compostos intermediários, em razão das suas propriedades, podem atuar como formadores ou modificadores. Alguns exemplos de elementos intermediários são Fe^{3+} , Al^{3+} , Be^{2+} , Zn^{4+} , Sn^{4+} e Ga^{3+} (NAVARRO, 1991 *apud* VIEIRA, 2015). O sistema inorgânico deste trabalho é composto por SiO_2 , e álcalis como K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , sendo assim comparado com elementos formadores e modificadores, presentes nos vidros, respectivamente.

Dando continuidade aos compostos formados por compostos inorgânicos, temos o concreto. Atualmente o concreto tem sido o material mais utilizado no mundo na área da construção civil. Segundo Metha e Monteiro (1994), no Brasil o mesmo tem se destacado por suas matérias primas ser de fácil acesso, pela facilidade de preparação e manuseio, pela durabilidade, e pelo baixo custo quando comparado a outros materiais de construção. Entretanto, o concreto vem sendo estudado quanto às causas físicas e químicas, pois há deterioração do material proveniente destas.

Quando comparado a outros materiais, tais como o aço, o concreto é o mais utilizado mundialmente, em 1963 nos Estados Unidos, 63 milhões de toneladas de cimento Portland foram convertidas em 500 milhões de toneladas de concreto, cinco vezes o consumo de aço,

em massa. Em muitos países seu consumo é 10 vezes maior que o de aço. Em 1963 seu consumo mundial total foi estimado em três bilhões de toneladas, ou seja, uma tonelada por ser humano vivo. O concreto chega a ser o segundo material mais consumido pelo ser humano, perdendo somente para a água (METHA e MONTEIRO, 2008).

Considerado um material indispensável à sociedade, o concreto teve um consumo mundial, em 2006, entre 21 e 31 bilhões de toneladas (fonte: WBCSD), números que o colocam como segundo material mais consumido no mundo. No Brasil, foram consumidos cerca de 30 milhões de metros cúbicos de concreto, segundo a Associação Brasileira das Empresas de Serviços de Concretagem (ABESC), somente no segmento de concreto dosado em central (ABCP, 2010).

Entre 2005 e 2012, enquanto o consumo de cimento avançou mais de 80%, o aumento do concreto preparado em centrais foi de 180%. Estima-se que as concreteiras tenham produzido 51 milhões de m³ no ano de 2012. Esta é uma das conclusões de pesquisa inédita realizada em parceria pela Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP), e8 inteligência UBM Brasil para traçar um perfil e projetar tendências para o setor (ABCP, 2013).

Considerando a projeção do PIB Brasil e do PIB da Construção para os próximos cinco anos, além de mudanças no comportamento construtivo, a pesquisa projeta que a produção de concreto nas centrais atingirá 72,3 milhões de m³ em 2017, crescimento de 41,2% no período de cinco anos, a uma taxa anual de 7,1%. Este crescimento será alavancado pelo crescimento da construção civil e pela mudança de cultura das construtoras, que passam a comprar direto das concreteiras em vez de produzir o concreto diretamente na obra (ABCP, 2013).

É considerado como um material compósito, composto de uma combinação de pelo menos dois materiais que apresentam distintos aspectos químicos e mecânicos, com interface definida separando seus componentes, apresentando características diferentes de seus componentes originais (RAMACHANDRAN, 2001). Os constituintes deste material multifásico, quando analisado macroscopicamente, identificam-se dois principais constituintes, sendo eles, a pasta de cimento endurecida e os agregados (grãos e miúdos), porém quando analisado microscopicamente, percebe-se que a interação da pasta de cimento com o agregado grão possui características diferentes do restante da pasta, isto evidencia que o concreto é composto por várias fases, onde cada uma dessas fases tem natureza multifásica.

A pasta de cimento consiste essencialmente em cristais de C-S-H que são pequenos e fibrilares e CH formando grandes cristais prismáticos. Alguns aditivos são adicionados à pasta trazendo assim efeitos benéficos, tais como retardar o tempo de pega, acelerar a reação, conferir plasticidade, controlar a entrada de ar e redução de água. Também são feitas algumas adições minerais a fim de melhorar a qualidade do concreto, tais como escória de alto-forno, cinzas volantes, sílica ativa, entre outros (RAMACHANDRAN, 2001).

Tratando-se do concreto de cimento Portland, temos um material poroso de estrutura heterogênea e complexa, complexidade esta que não é proveniente dos processos elementares em si, e sim da pasta de cimento. A hidratação do cimento é uma soma de processos químicos que levam à transformação das fases anidras em fases hidratadas, estas transformações químicas acompanhadas de processos físicos contribuem para a formação da microestrutura da pasta de cimento (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

Diversos fatores contribuem para as características físicas, químicas e durabilidade do concreto, entre eles o tamanho e a distribuição dos poros, temperatura, área superficial, características interfaciais e condições de exposição. Os efeitos destes parâmetros são estudados através de técnicas analíticas, com intuito de melhorar a qualidade do concreto (RAMACHANDRAN, 2001).

A hidratação do cimento Portland é composta por vários tipos de fases sólidas e o tratamento teórico de tal material é bastante complexo (RAMACHANDRAN, 2001), sendo uma sólida, uma líquida e uma gasosa, o que lhe confere uma característica polifásica.

- Fase sólida – agregados, compostos hidratados, partes não hidratadas do ligante (fases anidras do cimento);
- Fase líquida – solução intersticial
- Fase gasosa – mistura de ar e vapor de água

Em termos químicos, a hidratação do cimento consiste na formação dos seguintes produtos: silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e sulfatoaluminato de cálcio, é evidente que os íons cálcio são incorporados aos mesmos enquanto que os íons sódio e potássio continuam em solução e provavelmente serão incorporados nos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e nos monosulfatos (METHA e MONTEIRO, 1994).

Continuando os processos de hidratação e dissolução dos componentes alcalinos do cimento Portland na água de amassamento, acontece uma elevação do pH da solução alcalina, o mesmo ficando em torno de 13,5. O aumento do pH se dá pelos íons hidroxilas e os álcalis solúveis contidos na pasta de cimento (VALDUGA, 2002).

Sabe-se que um pH elevado favorece mais a formação de monossulfato do que de etringita, além disso há uma alta concentração de sulfato tanto nos poros da solução como também por adsorção na estrutura do C-S-H (MEHTA e MONTEIRO, 2008). O silicato de cálcio hidratado (C-S-H) é produzido através da reação entre a sílica e o hidróxido de cálcio (TIECHER, 2006).

Na solução porosa existe uma quantidade de álcalis que está diretamente relacionada com a quantidade de álcalis solúveis existentes no concreto (GLASSER e KATAOKA, 1981).

O concreto quando analisado macroscopicamente, identificam-se dois principais constituintes, sendo eles, a pasta de cimento endurecida e os agregados (grãos e miúdos), porém quando analisado microscopicamente, percebe-se que a interação da pasta de cimento com o agregado grão, possui características diferentes do restante da pasta, isto evidencia que o concreto é composto por várias fases, onde cada uma dessas fases tem natureza multifásica.

O concreto é caracterizado tanto por sua boa trabalhabilidade com a água, quanto por sua alta resistência à mesma, essa é uma das razões pela qual ele é usado quase que em todo o mundo em estruturas como barragens, canais, canalizações para conduzir água e tanques para estocagem (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

Porém, mesmo com diversas qualidades, ele pode sofrer interações ambientais e, em decorrência disso, sua microestrutura e suas propriedades vão sendo modificadas com o passar do tempo.

Ao se fabricar um concreto a prioridade é que tal material seja durável quando exposto a certas condições ambientais, portanto deve se dar atenção à sua durabilidade tanto quanto se dar a outros aspectos, tais como propriedades mecânicas e custo inicial. Os custos crescentes com reparos e substituições de materiais em estruturas de concreto têm se tornado parte intrínseca do orçamento total das construções. Estima-se que em países industrialmente desenvolvidos, mais de 40% dos recursos da indústria da construção sejam investidos em reparos e manutenção de estruturas existentes. Então, os Engenheiros começaram a serem cobrados quanto à conscientização dos aspectos de durabilidade (MEHTA e MONTEIRO, 1994).

A vida útil do concreto será afetada de acordo com seus materiais constituintes, conseqüentemente uma má escolha acarretará em reações deletérias ao mesmo, podendo assim afetar seriamente as estruturas.

A deterioração do concreto se dá por vários processos físico-químicos, tais como, corrosão das armaduras, deterioração por ação do congelamento, penetração de cloretos, deterioração por fogo, ataque por sulfatos e a reação álcali-agregado (RAA).

Inúmeras pesquisas estão sendo desenvolvidas com intuito de estudar a durabilidade do concreto, principalmente em obras de grande porte, e um parêntese está focado à reação álcali-agregado.

Algumas propriedades mecânicas devem ser obedecidas quando se fala em concreto endurecido como, resistência à compressão, resistência à tração, resistência à flexão, módulo de elasticidade estático, razão de Poisson, propriedades mecânicas sob cargas triaxiais, fluência sob compressão, resistência à abrasão, o desenvolvimento vínculo com aço, resistência à penetração, etc. (RAMACHANDRAN, 2001).

Propriedades como durabilidade e permeabilidade são mais relevantes, embora a resistência também possua uma grande importância, pois a mesma nos fornece uma ideia geral da qualidade do concreto. A resistência está diretamente relacionada à estrutura da pasta de cimento hidratada, ela pode ser considerada imutavelmente um elemento fundamental no projeto estrutural, a mesma é classificada para fins de controle (NEVILLE, 2016).

Estudos iniciados por STANTON na década de 40 na Califórnia relataram a problemática a respeito do fenômeno RAA em estruturas de concreto. Apesar de décadas de estudos focados na RAA, seu desenvolvimento quanto à química da reação ainda vem sendo bastante questionado, pois não se sabe realmente como de fato acontece, consequentemente há uma dificuldade de criar um mecanismo de controle/mitigar da mesma (METHA e MONTEIRO, 2006).

Na parte interna da estrutura do concreto, pode ocorrer uma reação denominada *Reação álcali-agregado* (RAA). Os fatores que possivelmente desencadeia a ocorrência dessa reação são: álcalis do cimento (Na^+ e K^+) podendo também ser provenientes da reação nos agregados, água de amassamento e agentes externos, agregados reativos (composição silicosa), temperatura e umidade. A temperatura e a umidade contribuem para acelerar a hidratação do cimento e aumenta a agressividade da reação, o produto dessa reação, o gel de sílica, é capaz de expandir-se quando em presença de água e criar fissuras, comprometendo a estrutura do material.

Para que se inicie o processo da RAA, isto é, aparecimento de microfissuras e expansão nas estruturas de concreto, é necessário que três condições sejam ao mesmo tempo atendidas, são elas: agregados potencialmente reativos, umidade relativa (U.R) superior a

80% - 85% e teor de álcalis acima do limite crítico, a ausência de ao menos uma destas condições, não há motivos para preocupação (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

A RAA desencadeia uma progressiva rede de microfissuras interna a estrutura de concreto, as quais são provenientes das pressões de inchamento sucedidas dentro das partículas reativas ao longo de planos de clivagem ou xistosidades, estas microfissuras podem também se manifestar na periferia dos grãos e com o passar do tempo dá-se continuidade em todas as direções e, em seguida podem seguir na pasta interligando vários agregados (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

Alguns destes géis produzidos por tais reações, não necessariamente todos podem causar expansões locais ocasionando rachaduras no concreto, com subsequente deterioração e às vezes falha (XIAN-DONG CONG *et al.*, 1993).

Percebe-se que quando uma quantidade apreciável do material reativo está presente em uma granulometria baixa, pode sim ocorrer a RAA, mas não ocorrem expansões de forma significativa, em contrapartida observam-se muitos casos de expansão e fissuração atribuídas à RAA quando o agregado reativo tem uma granulometria em uma faixa considerada grande/alta.

Não existe uma explicação plausível para este fato, pois se sabe que a reação álcali - agregado em si é bastante complexa, mas de acordo com relatos apresentados, podemos dizer que há uma adsorção mais baixa de água nos géis silicosos alcalinos com uma relação sílica/álcali mais alta, e uma aliviada da pressão hidráulica na superfície de agregados reativos quando seu tamanho é muito pequeno (METHA e MONTEIRO, 1994).

O aparecimento das tensões internas está ligado a vários fatores, a exemplo de quantidade, tamanho e tipo do agregado reativo presente na matriz de cimento e da composição química do gel C-S-H formado.

Os géis formados, somente terá efeito deletério se o mesmo estiver em contato com a água e também se sua pressão hidráulica superar a resistência à tração do material.

Em consenso com Metha e Monteiro (2008), Lothenbach e colaboradores, (2011, p. 5), relata que tem de ser considerado que não só as propriedades dos produtos de reação são importantes, mas também a quantidade presente. Uma pequena quantidade de produtos de reação altamente expansiva pode causar a expansão total menor do que uma quantidade maior de material moderadamente expansiva.

A quantidade de produtos de reação que tem de estar presente num agregado de concreto a fim de provocar a expansão e susceptível de craqueamento depende do tipo de agregado. Em agregados gnaisses, uma expansão substancial de concreto já ocorre quando 0,5 % dos minerais reagirem. Observou-se em vários estudos que a adsorção de água e a expansão dos géis sintéticos são reduzidas por meio da adição de cálcio. A água é suposto estar incorporada em intercalares relativamente grandes como é típico para kanemite, ou entre as partículas nanométricas de silicato.

Quando o cálcio é adicionado, a troca de álcalis com o cálcio de carga mais elevada conduz a uma reduzida capacidade de inchar. Forças repulsivas inferiores e menos expansão são gerados na presença de íons divalentes como o cálcio, em vez de bases monovalentes. Isso quer dizer que o cálcio possui uma dupla camada menos espessa e com menores forças de repulsão na presença de água que álcalis monovalentes como Na^+ e K^+ .

Portanto, levando em consideração os problemas que afetam diretamente as estruturas do concreto, incluindo os efeitos deletérios da RAA, vêm se intensificado estudos a fim de encontrar um caminho que mitigue ou suprima a ocorrência de tal patologia que tanto vem sendo discutida desde a década de 1940, para assim melhorar as características físicas e químicas do concreto. Neste estudo usou-se um sistema com compostos inorgânicos a fim de sintetizar produtos de reação, para assim analisar seus comportamentos frente a problemática que vem ocorrendo na microestrutura do concreto.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Geral

Estudar o efeito da temperatura e do tipo de álcali na formação do gel de composição química **CaO – SiO₂ – M₂O – H₂O** com ênfase no papel do CaO.

1.1.2. Específicos

- Caracterizar as matérias primas e avaliar seu potencial para solidificação do sistema **CaO – SiO₂ – M₂O – H₂O**;
- Sintetizar géis **CaO – SiO₂ – M₂O – H₂O** em meio aquoso;
- Caracterizar e avaliar os produtos de reação através das técnicas microanalíticas de DRX, MEV, TG, FTIR e FRX;
- Avaliar o efeito individual e combinado da temperatura e do tipo de álcali na formação do sistema **CaO – SiO₂ – M₂O – H₂O**.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPOSTOS INORGÂNICOS

São compostos de estruturas moleculares muito simples e não possuem cadeias de carbono. São quatro as funções inorgânicas (SILVA, 2014):

- ✓ Ácidos: Compostos covalentes que compartilham um ou mais pares de elétrons entre átomos, em meio aquoso, esse composto se ioniza, ou seja, forma íons, cátions e ânions. Essas substâncias denominadas ácidas sempre liberam íons de hidrogênio.
- ✓ Bases ou hidróxidos: Substâncias ou compostos que se dissociam na presença de água, liberando ânion OH^- em solução.
- ✓ Sais: Compostos inorgânicos formados por um cátion e um ânion diferentes de H^+ e OH^- .
- ✓ Óxidos: Compostos binários com dois elementos, onde um deles é o oxigênio, sendo este o elemento mais eletronegativo.

Segue abaixo alguns materiais formados a partir de compostos inorgânicos.

2.1.1 ROCHAS

Rochas são designados somente os materiais de ocorrência natural consolidados, duros e compactos da crosta terrestre ou litosfera, em geral, as rochas são constituídas por um *agregado* de minerais ou mineraloides (CAPUTO, 2015). O granito, por exemplo, é majoritariamente formado dos minerais quartzo, feldspatos e micas. Um mineral, por sua vez, é uma substância, natural ou artificial, de composição química e estrutura definidas, ao adquirir suas próprias formas geométricas, correspondentes à sua estrutura atômica, passa a se chamar de cristal. Há minerais formados por apenas um elemento químico, como o ouro, mas a maioria dos minerais é de compostos multielementares.

Dentre cerca de 2000 minerais, apenas uns 15 são considerados como formadores de rochas, onde estes estão dentro de grupos, como:

Silicatos: feldspato, mica, quartzo, serpentina, clorita, talco;

Óxidos: hematita, magnetita, limonita;

Carbonatos: calcita, dolomita;

Sulfatos: gesso, anidrita.

Quanto à sua formação, as rochas são classificadas em três grupos: magmáticas ou ígneas, sedimentares ou metamórficas.

Magmáticas ou ígneas: São as resultantes da solidificação de material fundido ou *magma*.

Magma – É uma massa incandescente natural, complexa, composta por silicatos, formada sob elevadas pressões e temperaturas.

As rochas magmáticas podem ser classificadas em *intrusivas* (plutônicas), se formadas em regiões profundas da crosta terrestre, estas apresentam alto teor de silício, e *extrusivas* (vulcânicas), se formadas da solidificação por resfriamento de *lavas* (material fundido que chega à superfície da terra ou ao fundo dos mares expelido pelos vulcões) estas apresentam reduzido teor de silício.

Sedimentares: São formadas pela deposição de sedimentos resultantes da desagregação de rocha preexistentes ou pela acumulação de substâncias orgânicas animais ou vegetais, ou pela precipitação química de sais dissolvidos nas águas de oceanos, vales ou rios.

As rochas sedimentares podem ter formação mecânica (rochas clásticas ou detríticas), orgânica ou química. Estas são geralmente estratificadas, isto é, dispostas em camadas separadas por planos de estratificação, onde a estratificação pode ser concordante ou discordante, conforme esses planos sejam ou não paralelos.

Metamórficas: Provêm da transformação ou metamorfose de rochas magmáticas ou sedimentares que sofreram modificação em sua composição, devido à influência das diferentes condições ambientais em que estão inseridas em comparação às que foram originalmente formadas.

Dentro de determinado grupo de rochas, no entanto, há predominância ou maior presença de certos elementos químicos. As rochas ígneas ácidas são ricas em silício e

relativamente pobres em ferro e magnésio, geralmente apresentando cor clara (leucocráticas) e são também chamadas rochas félsicas (de Feldspato e Sílica), um exemplo é o próprio granito. Os solos originados destas rochas são geralmente mais amarelados. As rochas ditas básicas são menos ricas em silício e mais ricas em minerais contendo magnésio e ferro, por isso são também chamadas máficas, são rochas mais escuras (melanocráticas) e os solos delas originados costumam ser mais avermelhados. Um exemplo comum de rocha máfica é o basalto. Os minerais que compõem as rochas básicas são predominantemente silicatos: olivina, piroxênio, feldspatóides e feldspatos. Rochas formadas a partir da litificação de areias de quartzo, como arenitos, são compostas principalmente por este mineral. Alguns arenitos, chamados de arcossianos, contêm também feldspatos. O calcário é formado da precipitação de carbonato de cálcio (CAPUTO, 2015).

2.1.2 VIDRO

O vidro se caracteriza como sendo uma substância inorgânica, amorfa, rígida e fisicamente homogênea, sua obtenção se dá por meio do processo de fusão de uma massa a base de sílica a altas temperaturas, seguido de rápida solidificação sem sofrer cristalização. No geral, substâncias sólidas quando submetidas a altas temperaturas, fundem (BARROS, 2010).

Possui *propriedades físicas* como: densidade, dureza, resistência à abrasão e *propriedades mecânicas*: elasticidade, resistência à tração, resistência à compressão, resistência à flexão.

Existe vários tipos de vidros ditos como vidros comerciais, alguns são: Sílica fundida ou sílica vítrea, silicatos alcalinos, vidro à base de soda e cal, vidro de chumbo e vidro de borossilicato.

Na área da construção, se fabrica em maior quantidade os vidros sílico-sodo-cálcicos, estes têm uma composição química muito similar com a composição química da crosta terrestre, possuindo então os seguintes componentes:

Sílica (SiO_2): Matéria prima básica (areia) com função vitrificante;

Cálcio (CaO): Funciona como um estabilizante, protegendo contra ataques de agentes atmosféricos;

Magnésio (MgO): Confere resistência mecânica ao vidro para suportar mudanças bruscas de temperatura, como também, melhora a resistência mecânica;

Alumina (Al_2O_3), Sódio (Na_2O), entre outros óxidos: Aumentam a resistência mecânica;

Tabela 1: Composição química (%) da crosta terrestre e dos vidros.

Óxido	% na crosta terrestre	% nos vidros comuns
<i>SiO₂ (sílica)</i>	60	74
<i>Al₂O₃ (alumina)</i>	15	2
<i>Fe₂O₃ (Óxido de Ferro)</i>	7	0,1
<i>CaO (cálcio)</i>	5	9
<i>MgO (magnésio)</i>	3	2
<i>Na₂O (sódio)</i>	4	12
<i>K₂O (potássio)</i>	3	1

Fonte: Barros, 2010.

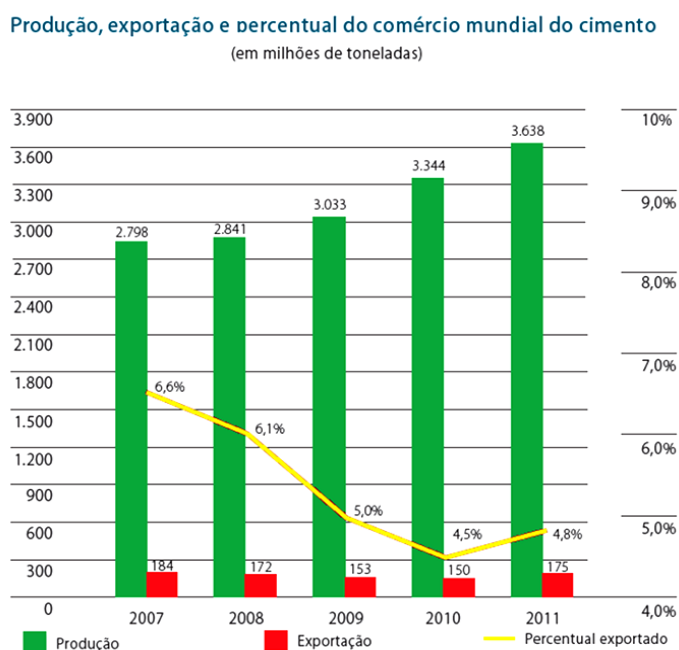
2.1.3 CONCRETO DE CIMENTO PORTLAND

O concreto é um material originado da mistura entre cimento Portland, agregados finos (areia), agregados graúdos (cascalho/brita) e água, podendo ainda ser adicionados aditivos, agentes plastificantes, entre outros (ARAÚJO *et al.*, 2000). Caracterizado por sua boa trabalhabilidade, fácil manuseio, facilidade de conformação geométrica, baixo custo, o concreto ocupa o segundo lugar de material mais utilizado no mundo, perdendo somente para a água (METHA e MONTEIRO, 1994; NEVILLE, 2016).

O concreto de cimento Portland é o segundo material mais utilizado mundialmente, é um produto marcado por sua versatilidade, e é utilizado em todas as classes sociais. Depois da pedra, da madeira e da argila, ele é um dos materiais mais antigos conhecido pela humanidade (NEVILLE, 2016).

Foi com o surgimento do Cimento Portland, que o concreto ganhou destaque entre os vários materiais de construção.

Figura 1 - Produção, exportação e percentual do comércio mundial do cimento.



Fonte: Mais cimento, 2016.

Desde os tempos romanos, o concreto foi usado como material de construção mais durável, até hoje estruturas de concreto de origem romana ainda podem ser vistas em muitas partes da Europa (SWAMY, 1992).

Estudos às propriedades do cimento resultam na aprovação da patente do cimento Portland em 1824, conseguindo-se depois reduzir o custo de produção. A primeira estrutura de concreto armado foi concebida pelo francês Lambot em 1848.

Figura 2 - Canoa de Lambot, França, 1848 – Primeira Obra em concreto armado.



Fonte: Arquitetura Portuguesa, 2016.

O uso de materiais cimentícios é bastante antigo. O calcário calcinado era utilizado pelos Gregos e Romanos, que mais tarde aprenderam também a adicionar areia e pedra fragmentada ou fragmentos de tijolos ao calcário e à água, esse foi o primeiro concreto da história (NEVILLE, 2016).

Figura 3 - Entrada do Panteão de Roma.



Fonte: <http://operamundi.uol.com.br/blog/postaisdomundo/panteao-roma-1920/>

Desde os romanos, as cinzas vulcânicas (pozolans naturais) e a cal eram utilizadas para a produção de concreto, esse tipo de concreto permitia a moldagem e a soldagem de peças formadas por grandes blocos de pedra.

O Edifício Martinelli localizado na grande São Paulo, é uma construção histórica construída de concreto, a mesma é considerada a estrutura de concreto mais alta do mundo, com altura de 106,5 m, por ser tão alta, também é chamada de arranha – céu. O edifício era

um ambiente aonde viviam várias famílias, mais tarde, por interesses políticos e econômicos, o mesmo foi transformado em um edifício comercial.

Figura 4 - Edifício Martinelli–SP, 1925.



Fonte: <https://www.emaze.com/@AQQCCTR/Materiais-II---Aula-05---Hist%C3%B3rico-do-Concreto.pptx>

Outros cimentos hidráulicos foram desenvolvidos, como o “Cimento Romano”, obtido por James Parker por meio da calcinação de nódulos de calcário argiloso, até culminar na patente para “cimento Portland”, obtida por Joseph Aspdin, pedreiro e construtor, em 1824 (NEVILLE, 2016).

O processo de produção do cimento Portland consiste em moer as matérias-primas (calcário, alumina e sílica) cruas até a obtenção de um pó bastante fino, misturá-las intimamente em proporções predeterminadas e queimá-las em um grande forno rotativo em uma temperatura próxima a 1400°C. No forno, ocorre a sinterização do material e sua fusão parcial na forma de clínquer, que após ser resfriado recebe uma determinada quantidade de gipsita (sulfato de cálcio), sendo então novamente moído até resultar em um pó fino. O produto resultante é o cimento Portland comercial, utilizado em todo o mundo (NEVILLE e BROOKS, 2013).

Mesmo sendo considerado um material muito resistente, no século XIX verificou-se que este poderia deteriorar-se, essa deterioração poderia ser advinda da geada e da água do mar, sendo eles considerados maiores causadores da deterioração, entretanto quando havia

casos de estruturas danificadas e não poderia ser atribuídos a nenhum destes casos, tal dano ficaria sem explicação.

O comportamento mecânico do concreto varia de acordo com alguns fatores como, forma, tamanho e distribuição das partículas, concentração, orientação e composição das fases dispersa e contínua (RAMACHANDRAN, 2001).

Sabe-se do importante papel desempenhado pela pasta de cimento e agregados. Diante desse fato, um fator de grande relevância para determinação da resistência do concreto é a relação água/cimento, esta foi formulada por Abrams em 1918. A equação que relaciona a resistência do concreto com a relação a/c é a seguinte, $S = A/B^w$, conhecida como lei de Abrams, a mesma é válida desde que o concreto seja compactado por completo, onde A e B são constantes que dependem da idade, do regime de cura, do tipo de cimento e do método de ensaio (RAMACHANDRAN, 2001).

A eficiência do concreto está intimamente ligada ao potencial da pasta, do agregado grosso e da interface pasta-agregado. A região denominada interface, é a região mais fraca do concreto, isto porque nela está presente ligações fracas, e nela pode se desenvolver fissuras por causa de sangramento, de segregação e de mudanças de volume na pasta de cimento durante a hidratação. A zona de transição possui uma maior permeabilidade e porosidade, nela estão presentes cristais bem orientados de CH e, inclusive pode existir a ocorrência de C-S-H e etringita. Em pastas ou concretos com relações a/c superiores a 0,4, os efeitos desta zona são de maneira particular e relevantes. Esta zona pode ser alterada ou até mesmo extinta com a adição de pó de sílica ao concreto, isto pelo fato da sílica ativa alterar a viscosidade. Vários fatores como, alteração da zona de transição, melhor ligação agregado-matriz, e um excelente empacotamento de partículas na presença de sílica ativa, contribuem para um aumento na resistência (RAMACHANDRAN, 2001).

2.1.3.1 Mecanismos de Hidratação do Cimento Portland

A água e o cimento, quando misturados, inicia-se um processo chamado hidratação, dando origem a uma pasta que adere às partículas dos agregados.

A química do concreto resume-se na reação entre o cimento Portland e água, como em qualquer reação química, nela ocorre às transformações químicas, as variações de energia e a velocidade da reação.

É importante ter conhecimento dos produtos formados quando o cimento Portland reage, pois o mesmo por si só não é caracterizado como um material cimentante, o que lhe

confere propriedades aglomerantes são os seus produtos de hidratação. Também é importante conhecer a quantidade de calor liberada durante a reação de hidratação, pois pode ser favorável ou não, e a importância da velocidade de reação está na determinação do tempo de pega e de endurecimento (METHA e MONTEIRO 1994).

Na hidratação do cimento, acontecem reações que são caracterizadas por interações químicas que ocorrem entre a água, silicatos e aluminatos presentes no cimento anidro (ANJOS *et al.*, 2012).

Dois mecanismos de hidratação do cimento Portland foram propostos: o primeiro é o de dissolução-precipitação, que ocorre nas fases iniciais da hidratação, o referido envolve a dissolução de compostos anidros em seus constituintes iônicos, formação de hidratos na solução e, acontece a precipitação dos produtos hidratados provenientes da solução supersaturada, devido à sua baixa solubilidade. Este mecanismo tende a uma completa reorganização dos constituintes dos componentes originais durante a hidratação do cimento; no segundo mecanismo, denominado topoquímico ou hidratação no estado sólido do cimento, as reações ocorrem na superfície dos componentes do cimento anidro sem que estes penetrem na solução. Em fases posteriores, quando a mobilidade iônica na solução se torna limitada, a hidratação da partícula residual de cimento pode ocorrer em estado sólido (METHA e MONTEIRO, 2004).

Os processos de hidratação envolvem reações ácido-base e ocorrem através de processos de solução. A exemplo da portlandita e da sílica amorfa, que quando misturados na forma de pó não reagem significativamente, porém quando em presença de água, a portlandita se dissolve aumentando a alcalinidade da solução e promovendo a hidrólise da sílica, ocorrendo em seguida a reação entre os íons cálcio e os íons de silicato presentes na solução alcalina, formando um precipitado na forma de gel de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) (GARTNER e MACPHEE, 2011).

As reações entre sólidos são comumente mais lentas quando comparadas a reações que envolvem pelo menos uma fase líquida, isto se dá pela maior mobilidade das espécies dissolvidas em líquido (GARTNER e MACPHEE, 2011).

Sendo o cimento Portland, constituído de uma mistura heterogênea de vários compostos, sua hidratação consiste em reações simultâneas dos compostos anidros com a água. No entanto a velocidade em que os compostos se hidratam é diferente, por exemplo, os aluminatos se hidratam mais rápido do que os silicatos (METHA e MONTEIRO, 2004).

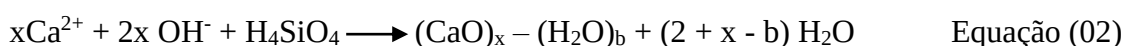
O Silicato tricálcico ($C_3S = Ca_3SiO_5$) é o principal componente do cimento Portland comum, os principais compostos originados da hidratação deste componente são, hidratos de

silicato de cálcio hidratado (C-S-H), e possivelmente hidrato de Portlandita (CH). A hidratação do C_3S se dá pela reação de dissolução do C_3S seguida da precipitação do C-S-H e provavelmente da Portlandita, pois a mesma pode estar insuficientemente supersaturada em solução para que assim ocorra a sua precipitação (NICOLEAU e NONAT, 2016).

- *Dissolução do C_3S :*



- *Precipitação do C-S-H:*



- *Precipitação da Portlandita:*



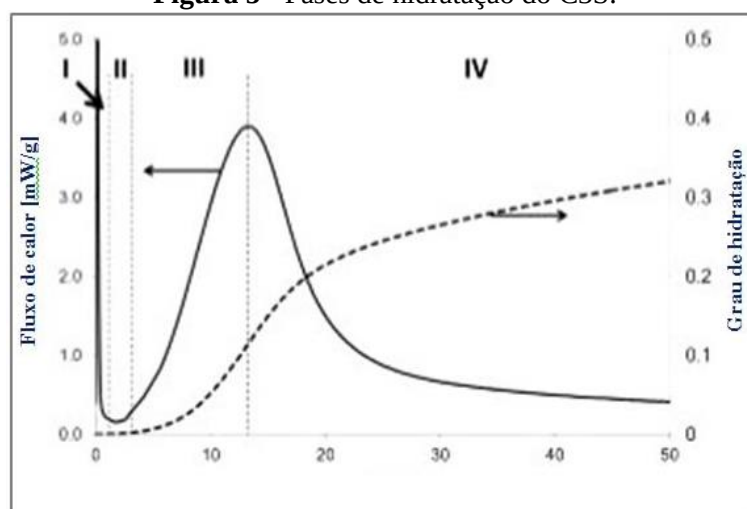
O aumento da temperatura durante a reação de C_3S e C_2S pode causar o surgimento de picos, em virtude das transformações cristalinas. Durante a hidratação destes é inevitável a carbonatação (RAMACHANDRAN, 2001).

Ambas as reações, de dissolução e precipitação são de superfície, isto é, as mesmas ocorrem na fronteira entre a fase sólida de interesse e a fase de solvente circundante, que normalmente é a água líquida (GARTNER e MACPHEE, 2011).

O agente de ativação essencial para a hidratação é a água, uma vez que os materiais ligantes precursores são anidros ou quase anidros, ao passo que o conjunto de produto é composto, principalmente, por um hidrato tipo gel de silicato de cálcio, onde a água é um componente essencial. Este hidrato semelhante a um gel tem uma composição variável, sua razão Ca/Si encontra-se na faixa de 0.9-1.9, embora para aglomerado de Cimento Portland, os valores relatados estão entre 1,7-1,9; razões mais baixas são obtidas apenas na presença de agentes de mistura. Este material tipo gel é muitas vezes designado em notação abreviada como C-S-H, indicando assim os seus componentes principais (C = CaO, cálcio; S = SiO₂, sílica e H = H₂O, água), entretanto o mesmo não possui uma composição específica precisa, existem várias maneiras possíveis em que os grupos de siloxano, as moléculas de água, e íons cálcio, podem contribuir para ligações em superfícies ou na posição inter-camada de material C-S-H pobremente cristalizada. Nesta estrutura, cantos vagos de tetraedros de sílica serão associados com cátions, tais como Ca^{2+} . Outras fases sólidas também estão presentes. Cimentos Portland modernos desenvolvem muito mais $Ca(OH)_2$ (Portlandita), no curso da hidratação, embora a quantidade pode ser reduzida pela presença de agentes de mistura (RAMACHANDRAN, 2001; SWAMY, 1992).

A liberação de calor durante a reação de hidratação do C_3S pode apresentar em diferentes fases (NICOLEAU e NONAT, 2016):

Figura 5 - Fases de hidratação do C3S.



Fonte: Adaptado de Nicoleau e Nonat (2016).

- *Pico de dissolução (I)* – Difícil interpretação, devido à inércia do calorímetro ou por causa do atrito devido à introdução da amostra;
- *Período adormecido ou de indução (II)* – Período de baixa atividade, o mesmo precede a aceleração da hidratação, geralmente é muito curto quando se tratando da hidratação do C₃S puro, geralmente faz-se adição de gesso (sulfato de cálcio), para retardar o tempo de pega da pasta ou aumentar este período;
- *Fase aceleratória (III)* – Período relativamente curto, porém importante para conferir propriedades mecânicas iniciais à estrutura. A taxa aumenta até atingir um valor máximo durante essas primeiras horas.
- *Fase desaceleratória (IV)* – No período aceleratório forma o pico principal da hidratação, já a desaceleração continua até ao final da hidratação.

2.1.3.2 Estrutura e Propriedades do Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H)

Em um cimento completamente hidratado, cerca de 50-60 % do volume dos sólido compreende gel de C-S-H, e é o mais importante na determinação das propriedades da pasta, sua estrutura se apresenta como amorfa ou semi-cristalina, sua razão molar não consiste necessariamente em 1:1 de CaO/SiO₂. A razão Ca/Si no C-S-H é variável, dependendo do tempo de hidratação. No primeiro dia, esta razão C/S é de cerca de 2.0 e torna-se 1.4-1.6 após vários anos. Os cristais de hidróxido de cálcio (Portlandita) compõem cerca de 20 a 25% do volume de sólidos na pasta hidratada de cimento Portland, ao contrário do C-S-H, ele é um composto com estequiometria definida, Ca(OH)₂, e quanto a sua resistência, quando comparado ao C-S-H, tem pouca contribuição, por possuir uma área específica

consideravelmente menor, além de ter um efeito desfavorável sobre a resistência química dos materiais cimentícios quando submetidos à ação de soluções ácidas (METHA e MONTEIRO, 1994; RAMACHANDRAN, 2001).

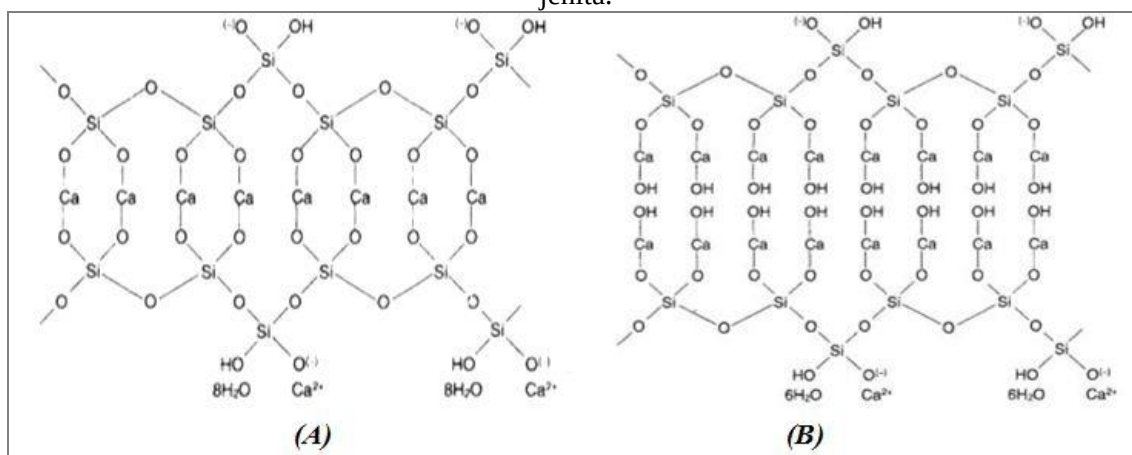
Julga-se que nas primeiras fases da reação de hidratação do cimento, uma certa quantidade de íon Ca^{2+} é liberada, formando cristais em camadas nos espaços capilares, o íon Ca^{2+} remanescente leva à formação de C-S-H com razão Ca/Si entre 1,5-2,0, este apresenta uma estrutura mal cristalizada ou desordenada (RAMACHANDRAN, 2001).

De acordo com, Diamond (1976) *apud* Ramachandran (2001), o gel C-S-H pode se desenvolver em quatro tipos, tipo I formando partículas alongadas ou fibrosas nas primeiras idades, tipo II apresenta-se como uma estrutura em favo de mel ou reticular e ocorre em conjunto com o tipo I, tipo III consiste em partículas achatadas e tipo IV ocorre como um produto final de hidratação, possui estrutura compacta e pode se formar em espaços ocupados por grãos de cimento.

Dentre estes inúmeros tipos de silicato de cálcio hidratado cristalinos, a maior parte é formada sob condições hidrotérmicas, ou seja, em sistemas aquosos sob temperatura acima de 100°C , entretanto existe uma fase mais estável quando em contato com solução de CH e a temperaturas normais, que é o afwillite ($\text{C}_3\text{S}_2\text{H}_3$) (LONG *et al.*, 1959 *apud* TAYLOR, 1990). Este pode ser obtido a partir da moagem do C_3S com água a temperatura normal, porém não é similar ao gel C-S-H e também não se assemelha a nenhum produto formado em pastas de cimento normal (KANTRO *et al.*, 1959 *apud* TAYLOR, 1990).

Em escala manométrica, o C-S-H formado durante a hidratação do C_3S à temperatura ambiente, possui estrutura similar a fases cristalinas de tobermorita 1.4-nm e jenita. A tobermorita se apresenta em estrutura de camadas, cada camada com uma região central constituída por óxido de cálcio que por sua vez divide seus átomos de oxigênio com as cadeias de SiO_2 , em ambos os lados da estrutura central. Os espaços entre cada camada estão preenchidos com íons de Ca^{2+} e moléculas de água. A estrutura da jenita é bem similar à da tobermorita, diferenciando apenas por apresentar grupos hidroxila ligados aos átomos de cálcio presente na região central (OLDER, 2004).

Figura 6 - Representação esquemática da estrutura química de uma camada de (A) tobermorita e (B) jenita.



Fonte: Adaptado de Older (2004).

Os produtos das reações entre os íons cálcio e os íons de silicato em suspensão são intermediários entre estes minerais cristalinos e o gel de C-S-H, os quais se destacam dois de estruturas relativamente bem definidas, são eles, C-S-H (I) com relação Ca/Si menor que 1,4 e C-S-H (II) apresentando essa relação mais elevada, estes estão diretamente relacionados com a tobermorita 1.4-nm e jenita, respectivamente (TAYLOR, 1990; GARD e TAYLOR, 1976 *apud* RICHARDSON, 2014).

A tobermorita (1.4-nm), quando aquecida a 55°C, perde água intercalar e sofre retração estrutural unidimensional, dando origem a tobermorita 1.1-nm (C₅S₆H₅ aproximada), muitas vezes chamada simplesmente de tobermorita. A tobermorita 1.4-nm ocorre como um mineral natural (FARMER *et al.*, 1966 *apud* TAYLOR) e pode ser sintetizada a partir de CH e ácido silícico em suspensões aquosas a 60°C (KALOUSEK *et al.*, 1957; HARA *et al.*, 1978 *apud* TAYLOR).

A jenita ocorre como mineral natural, e de forma análoga à tobermorita 1.4-nm, pode ser obtida através de CH e sílica hidratada em suspensões aquosas em temperatura menor que 100°C, mais especificamente em 80°C e relação Ca/Si de aproximadamente 1,1 à 1,2, onde esta reação quando prolongada pode formar a 1.4-nm tobermorita (HARA *et al.*, 1980; HARA *et al.*, 1986 *apud* TAYLOR).

O C-S-H pode ser considerado como sendo um gel, mas não necessariamente amorfo, pois o mesmo possui um grau de cristalinidade, sendo este obtido sinteticamente a partir da mistura de óxido de cálcio e sílica ou da hidratação do C₃S. Os picos na difração se apresentam de forma alargada, isto pode se dá pelos domínios pequenos e/ou pela presença de microdefeitos (NONAT, 2004).

Uma forma de aumentar a razão Ca/Si no C-S-H (I) obtido da reação de hidratação da pasta de cimento Portland associado à 1.4 nm tobermorita, pode ser através da retirada de tetraedros ponte da cadeia de silicatos, originando lacunas e consequentemente tornando a estrutura mais desordenada, outra forma de aumentar essa razão Ca/Si pode ser através da presença da estrutura do tipo jenita (TAYLOR, 1997; NONAT, 2004; RICRARDSON, 2004 *apud* SANTOS, 2015).

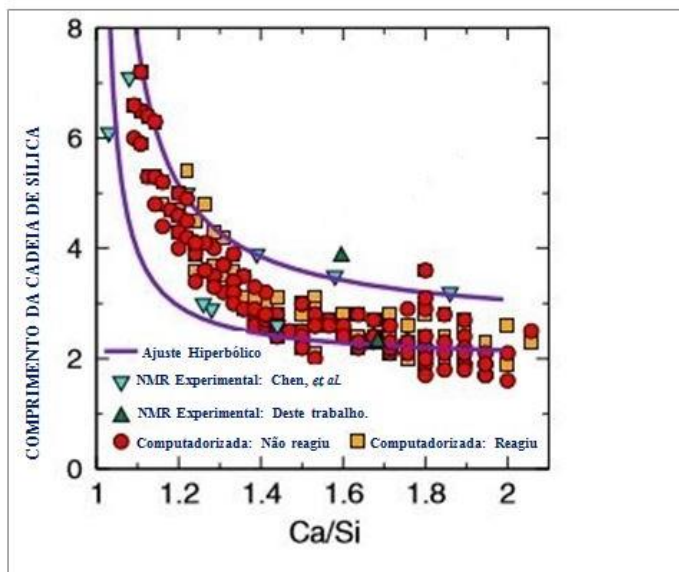
Há uma forma de aumentar o grau de polimerização, isto é possível com o auxílio de adições minerais como pó de sílica ou cinzas volantes, consequentemente também pode aumentar a carbonatação (LU *et al.*, 1993; MOHAN *et al.*, 1981 *apud* YOYNG e SUN, 2000).

No C-S-H (I), o aumento da razão Ca/Si, provoca um decréscimo no grau de cristalinidade da estrutura molecular e no espaçamento basal, se o mesmo se fizer presente, a partir de cerca de 1,3 nm a razão Ca/Si 0,8 e a cerca de 1.1 nm a razão Ca/Si 1,3 (TAYLOR, 1960 *apud* TAYLOR, 1990). O espaçamento basal também diminui com o aquecimento, valores de 0,91-1,13 nm, sendo obtidos em 108°C (TAYLOR e HOWISON, 1956 *apud* TAYLOR, 1990).

Com a remoção de grupos de sílica para aumentar a relação Ca/Si, vemos uma mudança de uma estrutura lamelar bem ordenada com razão Ca/Si 1,1 a uma estrutura mais desordenada com razão Ca/Si 1,8 (ABDOLHOSSEINI *et al.*, 2014).

O grau de polimerização do C-S-H se caracteriza pelo comprimento médio de cadeias de silicatos (MCL), o mesmo pode ser determinado através da técnica de ^{29}Si RMN, este depende da razão Ca/Si, ao aumentar essa razão, o grau de polimerização e o comprimento das cadeias de silicatos diminuem (NGUYEN, 2014; ABDOLHOSSEINI *et al.*, 2014).

Figura 7 - Efeito da razão Ca/Si no comprimento médio da cadeia de silicatos (MCL).



Fonte: Adaptado de ABDOLHOSSEINI *et al.*, 2014).

Como já discutido, sabemos que com o aumento da razão Ca/Si as camadas de C-S-H tornam-se mais defeituosas, portanto há uma diminuição na resistência mecânica e anisotropia. O C-S-H com razão Ca/Si 1 e 1,1 apresenta valores de módulo de elasticidade entre 90-105 GPa, enquanto que o C-S-H típico da reação de hidratação do cimento Portland com razão média de Ca/Si 1,7 apresenta valores entre 65-80 GPa, com isso conclui-se que o C-S-H com razão Ca/Si 1 e 1,1 apresenta em média uma resistência mecânica e dureza de 31% e 48%, respectivamente, superior ao C-S-H obtido da reação de hidratação do cimento Portland (ABDOLHOSSEINI *et al.*, 2014).

2.1.3.3 Considerações sobre a Reação Álcali-Agregado (RAA) – Géis álcali-sílica

A RAA é caracterizada como sendo um tipo de degradação que ocorre no concreto decorrente de um fenômeno de expansão. A natureza expansiva da RRA depende de vários fatores e, as fissuras só se desenvolvem se ocorrer uma expansão.

Em decorrência dos tipos de minerais presentes nos agregados, a RAA pode ser especificada em três tipos de reações: Reação álcali sílica (RAS), álcali-silicato (RASS), sendo tratada como uma particularidade da reação álcali-sílica e álcali-carbonato (RAC).

As formas mais evidentes de aparecimento de RAA são as fissuras e os deslocamentos, porém, as fissuras que resultam de altas tensões internas de tração, podem

também serem provenientes de carregamentos externos, retrações iniciais, elevadas temperaturas durante o tempo de cura, corrosão das armaduras, deterioração por ação do congelamento, ataque por sulfatos.

O mecanismo da RAA ocorre por um processo físico seguido de um processo químico, que pode levar dias ou anos para se desenvolver e, o tempo para notar indícios em uma estrutura dependerá de vários fatores como, proporção e reatividade de agregados, quantidade e molaridade dos álcalis presente na pasta de cimento, a composição do gel formado proveniente da reação, temperatura, presença de água interna e externa, entre outros fatores. Todos estes fatores contribuem para a formação de um gel que em presença de água, pode causar expansão na estrutura de concreto, diminuindo sua resistência e consequentemente causando fissurações, podendo causar a destruição total da estrutura afetada por essa reação (FIGUERÔA e ANDRADE, 2007).

Normalmente a deterioração do concreto está associada somente à RAA, ataque por sulfatos ou até mesmo à corrosão, todavia, estudos mais específicos vêm mostrando que este fenômeno pode ocorrer por ataques combinados, como por exemplo, o de RAA com DEF (formação tardia de etringita), onde as características da ocorrência de DEF são semelhantes às de RAA e ataque por sulfatos, com a presença de fissuras preenchidas ou mapeadas (HASPARYK *et al.*, 2012).

A RAA é uma reação química que se desenvolve no concreto, envolvendo íons alcalinos (Na^+ e K^+ provenientes do cimento Portland ou de outras fontes como, água de amassamento, aditivos químicos, adições pozolânicas, entre outros), íons hidroxila e alguns minerais reativos que podem estar presentes nos agregados.

A hidratação do cimento consiste na formação dos seguintes produtos, silicato de cálcio hidratado, hidróxido de cálcio e sulfatoaluminato de cálcio, é evidente que os íons cálcio são incorporados aos mesmos enquanto que os íons sódio e potássio continuam em solução e provavelmente serão incorporados nos silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e nos monosulfatos (METHA e MONTEIRO, 1994).

Dando continuidade nos processos de hidratação e dissolução dos componentes alcalinos do cimento na água de amassamento, acontece uma elevação do pH da solução alcalina, o mesmo ficando em torno de 13,5. O aumento do pH se dá pelos íons hidroxilas e os álcalis solúveis contidos na pasta de cimento. Este fator, associado a agregados

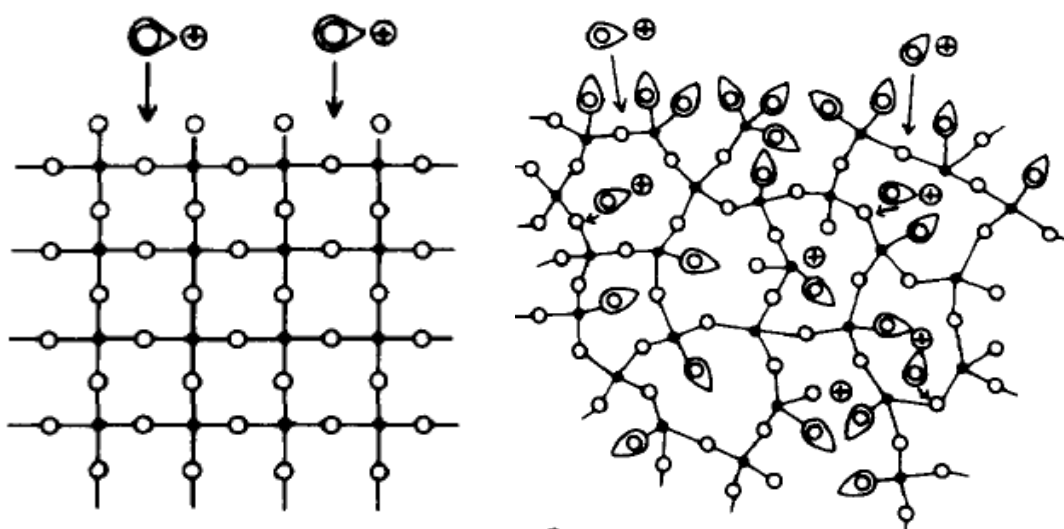
potencialmente reativos e álcalis disponíveis, favorecem bastante a ocorrência da reação (VALDUGA, 2002).

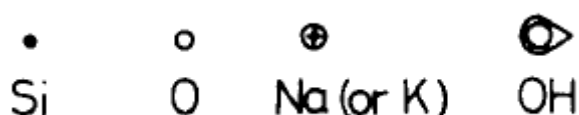
Na solução porosa existe uma quantidade de álcalis que está diretamente relacionada com a quantidade de álcalis solúveis existentes no concreto. As hidroxilas desta solução reagem com alguns agregados que contêm sílica reativa em sua composição, se a sílica for bem cristalizada, estas hidroxilas atacam somente a superfície externa da sílica, sendo esta reação bastante lenta, e produzindo poucos íons de sílica que passa para a fase fluida, em contrapartida se a sílica for desordenada, permite a penetração de hidroxilas e íons Na^+ e/ou K^+ no interior de seu arranjo estrutural, rompendo as ligações da estrutura Si-O-Si, resultando numa estrutura polieletrólítica contendo álcalis, formando o gel de RAA (GLASSER e KATAOKA, 1981).

Alguns agregados compostos por sílica e minerais reativos, em meio alcalino (pH alto) não permanecem estáveis por longos períodos, isto se explica pelo fato de que a dissolução da sílica aumenta em meio alcalino.

Uma vez iniciado o processo de reação, não tem como detê-lo, pois, os produtos formados pela reação são mais estáveis que os reagentes.

Figura 8: (A) O ataque alcalino em sílica bem cristalizada (B) O ataque alcalino em sílica hidratada fracamente cristalizada





Fonte: Adaptado de GLASSER & KATAOKA, 1981.

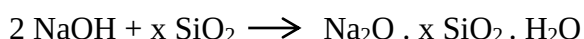
A reação álcali-sílica é caracterizada por sua ocorrência entre os agregados silicosos e os álcalis do cimento. Alguns agregados silicosos, quando constituídos de sílica amorfa, mal cristalizada ou microcristalina a exemplo dos vidros, da opala, e da calcedônia, são atacados pela solução alcalina intersticial dos poros do concreto, em seguida a sílica liberada por esse ataque, reage com os álcalis Na^+ e K^+ desta solução intersticial, formando um gel sílico-alcalino, se sua composição for de Si, Na e/ou K, ou um gel cálcio-sílico-alcalino, se sua composição contiver além daqueles elementos, o Ca^{2+} . Geralmente estes géis são classificados como expansivos, porém há vários fatores para que estes géis sejam de fato expansivos. Esta possível expansão ocorre no interior do concreto, provocando problemas, porém os mecanismos utilizados para explicar tal expansão ainda são duvidosos e até mesmo contraditórios (OLLIVIER e VICHOT, 2014).

A quantidade de gel formado pode ser restrita aos teores de álcali e sílica reativos no concreto (LEA'S, 2004).

A reação álcali-sílica vai depender principalmente do grau de cristalinidade da sílica, onde na sílica cristalina seus tetraedros são organizados numa rede tridimensional orientada, enquanto que nas formas amorfas, é formada uma rede tridimensional sem nenhuma orientação.

A sílica amorfa é a forma mais desordenada e reativa que pode estar presente em agregados como, calcedônias, vidros naturais (vulcânicos) e artificiais (a exemplo do pirex).

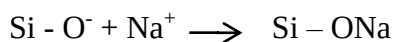
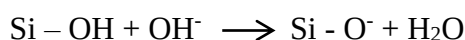
Possível reação para explicar tal fenômeno:



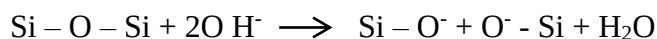
As cristobalitas e tridimitas constituem formas cristalizadas metaestáveis de sílica, enquanto a opala possui sílica na forma microcristalina (VALDUGA, 2002). Seu grau de cristalinidade pode ser avaliado qualitativamente por microscopia óptica.

De acordo com GLASSER e KATAOKA existe dois mecanismos que contribuem para a dissolução da sílica:

- ✓ Inicialmente acontece o ataque dos íons hidroxilas (OH^-) ao grupo silanol (Si-OH) que constitui a superfície da sílica, através de uma reação ácido-base, modificando sua estrutura e liberando água. Seguidamente, há um equilíbrio entre os íons metálicos alcalinos (Na^+ e/ou K^+) e os ânions O^{2-} , assim formando o gel silicoso alcalino, conforme ilustrado nas reações abaixo:



- ✓ Em uma segunda etapa acontece o ataque dos grupos siloxanos (Si-O-Si) pelos íons hidroxilas (OH^-), causando a ruptura deles e substituindo-os por pares de Si-O^- , formando monômeros H_2SiO_4 (ácido ortossilícico), que propicia a absorção de água e de íons alcalinos, conforme ilustrado na reação abaixo:



2.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E SUAS APLICAÇÕES EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Para realizar a caracterização microestrutural de materiais, tem se usado várias técnicas. A caracterização microestrutural de um material, está diretamente relacionada com a natureza do mesmo, por exemplo, muitos materiais, tais como as cerâmicas tradicionais, contém também fases amorfas e poros (APOSTILA, Cap.5).

Alguns fatores se fazem necessários para que uma caracterização microestrutural seja apreciável, dentre estes fatores compreende, a determinação da estrutura cristalina, composição química, quantidade, tamanho, forma e distribuição de fases (ORÉFICE *et al.*, 2006).

O cimento Portland geralmente é constituído pelas mesmas rochas, minérios ou minerais que são usados como agregados em concreto, desta forma fica difícil diferenciar o cimento e os agregados. E também, nenhum componente do cimento Portland apresenta concentração constante de cimento de um fabricante para outro, além disso, ainda existe outro problema que dificulta a diferenciação entre ambos, que é a adição de outros aditivos minerais à mistura de concreto, a exemplo das cinzas volantes que são adicionadas na maior parte do concreto produzido nos EUA, escória granulada de alto forno e sílica ativa também são usadas em grandes quantidades em concreto (RAMACHANDRAN, 2001). Agora também é comum o uso de aditivos orgânicos em cimentos e misturas de concreto, as análises destes compostos também são um tanto complicadas, por razões como: eles podem ser eficientes para o fim em concentrações tão baixas em 1% em peso do concreto; sua vida em sua forma original pode ser curta, porque eles degradam na faixa alcalina com valores de pH acima de 13 do concreto de cimento Portland.

As análises para o material de concreto são feitas através de aparelhos analíticos modernos, com grande rapidez, em contrapartida, estas custam valores altos de capital. Alguns métodos usados para a caracterização são: emissão de raios-X (fluorescência) ou espectroscopia de plasma, difração de raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Análise Térmica, Espectroscopia no Infravermelho.

Os métodos citados acima, também podem ser aplicados em argamassas, argamassas e rebocos, com uma diferença que, estes materiais não contêm agregado graúdo em sua composição.

2.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

Há mais de um século, o fenômeno da radiação X foi descoberto por Wilhelm Conrad Roentgen. Ele logo observou que os raios-x têm comprimentos de onda na faixa de angstrom, e esses possuem energia suficiente para penetrar sólidos, e são bem organizados para sondar a sua estrutura interna. Com base nestas descobertas, algumas técnicas e ferramentas foram desenvolvidas e aperfeiçoadas para analisar e avaliar materiais. Entre essas técnicas estudadas, duas são bem conhecidos e amplamente praticadas, uma é baseada em fluorescência de raios-x para análise elementar e outro baseado em difração de raios-X (XRD) para estudos de composição e estruturas de fase (CHATTERJEE , 2000).

A difração de raios-X é a difusão elástica de fótons de raios-X por átomos numa estrutura periódica de um dado material, correspondente ao seu espalhamento, isto é, feixes de

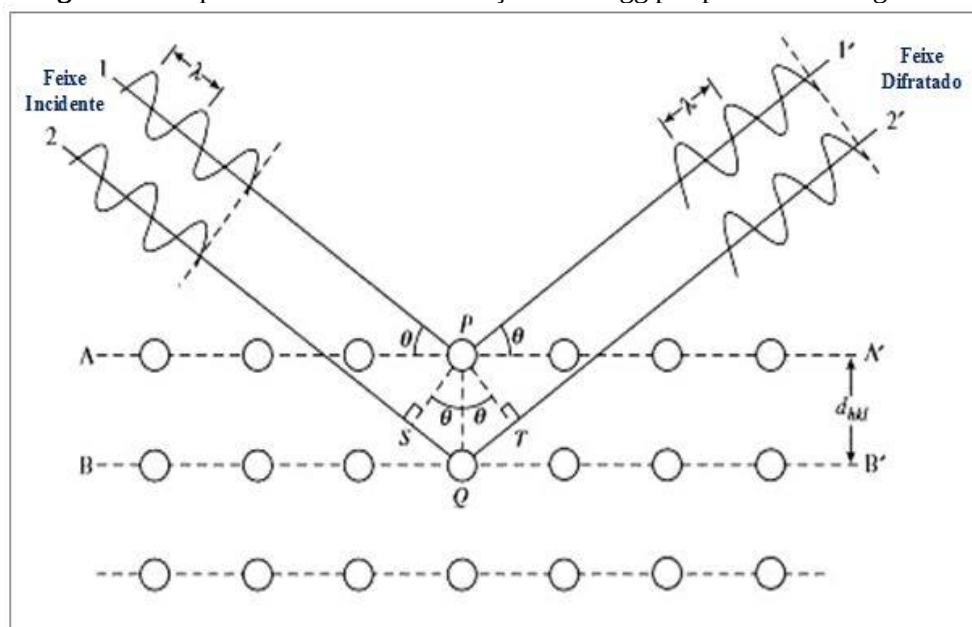
raios-X incidentes em um sólido cristalino, serão difratados pelos planos cristalográficos (LENG, 2008; CHATTERJEE, 2000).

Nas estruturas cristalinas os átomos estão arranjados de forma periódica no espaço, então nesse tipo de material o fenômeno da difração de raios- X ocorre nas direções de espalhamento que satisfazem a lei de Bragg (APOSTILA, PUC – Rio).

A lei de Bragg satisfaz a equação:

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Figura 8 - Esquema ilustrativo da difração de Bragg por planos cristalográficos.



Fonte: Adaptado de (Callister, 2006 *apud* Leng, 2008).

Onde:

“ θ ” corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal;

“ d ” é o espaçamento característico entre os planos de átomos;

“ n ” a ordem de difração;

“ λ ” é o comprimento de onda de raios-X .

A figura abaixo representa a lei de Bragg. Com o intuito de manter estas vigas em fase, a sua diferença de trajecto ($SQ + QT = \sin \theta \ 2d$) tem de ser igual a um ou vários comprimentos de onda de raios-X ($n\lambda$) (APOSTILA, PUC-Rio; LENG, 2008).

Uma amostra desconhecida é caracterizada através de um padrão de difração de pó, o qual é gravado com o auxílio de um difratômetro e é preparada uma lista de valores de “ d ” e

as intensidades relativas das linhas de difração. Estes dados são relacionados com os padrões de linha padrão, disponíveis para vários compostos na base de dados em arquivo (PDF) de difração em pó (CHATTERJEE, 2000).

Com o propósito de caracterizar uma substância desconhecida, o padrão de difração de pó é gravado com a ajuda de uma câmara ou um difratômetro, e uma lista de valores de “d” e as intensidades relativas das linhas de difração são preparadas. Estes dados são comparados com os padrões de linha padrão, disponíveis para vários compostos na base de dados em arquivo (PDF) de difração em pó (CHATTERJEE, 2000).

A natureza das reações químicas que acontecem durante a hidratação do cimento, reação entre o cimento anidro e a água, é um tanto complexa, por apresentar natureza multifásica e também pelo fato das reações ocorrerem simultâneas, portanto surge a relevância dos estudos de DRX para desvendar algumas características das sequências das reações como também dos produtos (KANTRO *et al.*, 1960 *apud* CHATTERJEE, 2000)

Há diferentes sequências e taxas de reação já nas fases do clínquer, fases coexistentes em proporções diferentes que não reagiram.

As fases silicato que conduzem para a formação de CH e C-S-H, sendo este último um nome genérico para hidratos de silicato de cálcio amorfo ou fracamente cristalino.

Para a realização dos estudos dos produtos de hidratação através da técnica de DRX é necessário muito cuidado na preparação da amostra, para que a mesma não interaja com reagentes da atmosfera, alguns cuidados são:

- Vedar bem o recipiente da reação para assim evitar a carbonatação.
- Remover a amostra do recipiente passado o tempo desejado, deixando a mesma repousar em álcool isopropílico por aproximadamente 25 min.
- Filtrar a amostra lavando primeiramente com álcool e, em seguida, com éter dietílico
- Preparar a amostra no porta-amostras metálico, tomando o cuidado de não causar orientação preferencial nos planos do cristal.
- Fazer o difratograma a baixa velocidade e fazer a varredura em ângulos mais baixo devido à presença da gama de picos distinguíveis.

O uso da técnica de DRX para análise quantitativa das fases de C-S-H é difícil devido aos picos sobrepostos e multiplicidade de polimorfos. Estudos mostram que a etringita que decorre de pastas de cimento com razão a/c de 0,45-0,65 com reações de hidratação à temperatura de 15-25°C, aparece em valores de d 9,73 Å e 5,61 Å. O aparecimento da fase de CH começa em um período de um à dois dias e intensifica em valores-d de 4,90 Å, 2,63 Å, e

2,28 Å. O surgimento de cristais de CH causa uma diminuição na quantidade do clínquer, fase esta que seus valores de “d” são, 3.02 e 2.60 Å (CHATTERJEE, 2000).

As pastas de C₃S que reagem por completo, apresentam padrões de DRX semelhantes entre si, exceto padrões de CH que são relativamente mais intensos. Os picos atribuídos ao C-S-H são picos difusos que se mostram em uma faixa de 0,27-0,31 nm e outro um pouco mais nítido na faixa de 0,182 nm (COPCLAND *et al.*, 1967, GRUDEM, 1962 *apud* TAYLOR, 1990).

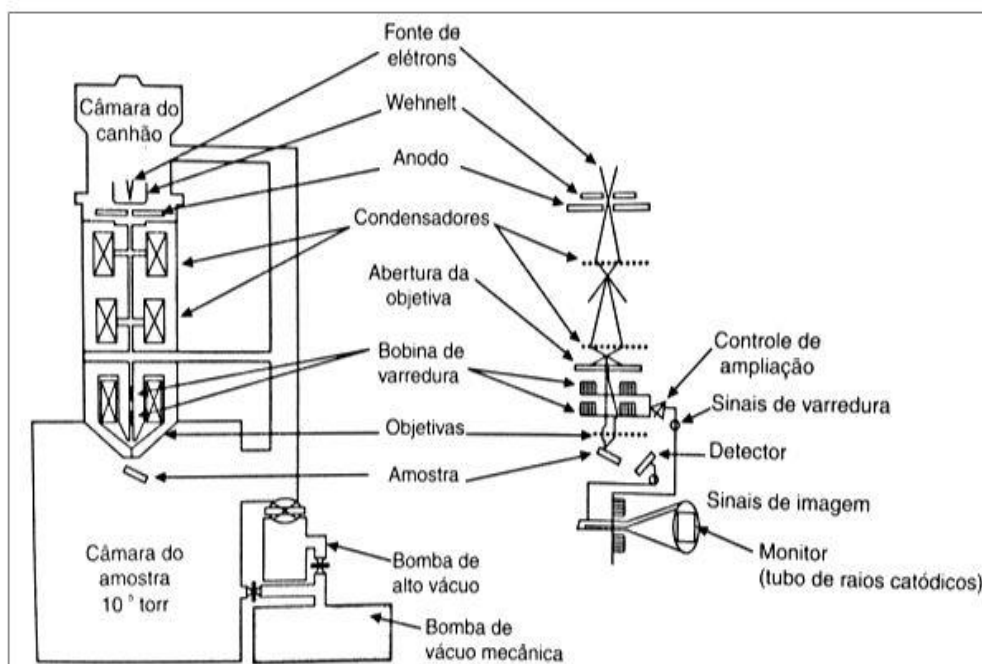
Segundo LOTHENBACH *et al.*, 2011, em um de seus estudos sobre C-S-H, existe um ângulo de C-S-H bem ordenado ou de tamanho cristalino relativamente grande, visto que é típico do C-S-H possuir uma relação Ca/Si 1,7, menor do que a de cimento Portland comum.

Em uma mistura de concreto, foram adicionadas lâminas de vidro como pseudo-agregado, em seguida foram retiradas e colocadas em potes plásticos pequenos hermeticamente fechados durante 24 h antes da cura, realizou-se medições repetitivas em 1 e 28 dias. Os padrões de DRX para 28 dias evidenciaram algumas características como, uma elevada concentração de CH bem cristalizado na interface da mistura das duas fases, demonstrado pela maior intensidade de pico na posição $2\theta=21^\circ$, a fase do silicato anidro quase deixou de existir, e maior proporção da fase C-S-H como pode ser observado nas posições dois-teta de 33° e 59° (CHATTERJEE, 2000).

2.2.2 Microscopia eletrônica de varredura(MEV)

O microscópio mais empregado em análises microscópicas, é o microscópio eletrônico de varredura, ele explora a estrutura microscópica da matéria, fazendo uma varredura na sua superfície, uma imagem de MEV é produzida por sinais gerados pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra. Possivelmente o aspecto mais importante de um MEV é o aspecto tridimensional das imagens, devido à sua grande profundidade de campo. Por exemplo, a profundidade de campo pode chegar à ordem de dezenas de micrômetros a $10^3 \times$ Magnificação e da ordem de micrômetros a $10^4 \times$ Magnificação (LENG, 2008).

Figura 9 - Estrutura de um microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: Adaptado de (Oréface, 2012).

Um sistema de MEV nos permite obter informações químicas a partir de uma amostra usando várias técnicas, incluindo, o espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDS) ao mesmo.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sua unidade de microanálise acoplado, comumente conhecido como o analisador de raios-X de energia dispersiva (EDS), não caem sob o domínio de qualquer procedimento padrão. Com o acoplamento do MEV-EDS, foi trazido várias vantagens para a microanálise do concreto, vários pesquisadores têm praticado aplicado, e trouxe melhorias à técnica de avaliação do concreto usando MEV-EDS (DIAMOND, 1976; SCRIVENER 1989 *apud* SARKAR *et al.*, 2000).

A resolução ou o poder de resolução de um microscópio para reproduzir o objeto é definido como a menor separação de dois pontos no objeto que pode ser claramente demonstrado pela imagem, e os tipos de sinais de elétrons que são essenciais para a compreensão de uma imagem no MEV são, os elétrons retroespalhados e os elétrons secundários (SARKAR *et al.*, 2000; LENG, 2008).

Quando os elétrons de alta energia incidem uma amostra, eles produzem dispersão elástica ou inelástica. O espalhamento elástico produz os elétrons retroespalhados, que são elétrons incidentes espalhados nos átomos da amostra, a difusão inelástica produz elétrons secundários, que são ejetados a partir de átomos na amostra. O tamanho da área retangular de

varredura pode ser extremamente ampla. Por tanto, um MEV é capaz de fornecer uma imagem de Magnificação a cerca de $20 \times$ até mais do que $100.000 \times$ (LENG, 2008).

O MEV é um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia (DEDAVID *et al.*, 2007).

Existe algumas técnicas de preparação de amostras de concreto para análise no MEV, por exemplo, lixar, polir, banho ultrassônico, por não ser um material condutor, se faz necessário o revestimento com uma camada eletricamente condutora, normalmente se usa fita de carbono com espessura de 30nm (SARKAR *et. al.*, 2000; TAYLOR, 1990).

Para melhor entender a técnica MEV aplicada ao concreto, é necessário um entendimento prévio da microestrututra do mesmo. As propriedades mecânicas do concreto estão intimamente relacionadas com sua microestrutura. Com o surgimento do MEV e juntamente com a possibilidade de microanálise instantânea usando EDS (Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios-X, as oportunidades se abriram para interpretação microestrutural deste, de modo que seria inviável com a técnica padrão de Petrografia. A microestrutura do concreto compreende a pasta de cimento hidratado, agregado fino e gráudo, e a interface entre a pasta e o agregado, também conhecida por zona de transição (SARKAR *et al.*, 2000).

A microscopia eletrônica de varredura foi relevante para caracterização da composição química e da morfologia da fase C-S-H, fase que pode variar de pouco cristalina à cristalina dependendo da temperatura. O MEV mostrou que a morfologia do C-S-H à temperatura normal, pode variar de uma característica fibrosa à grãos irregulares, formando uma rede reticular. De acordo com a microanalise da fase C-S-H, a razão molar de Ca/Si pode variar, dependendo da relação a/c ou também das adições minerais ao concreto (SARKAR *et. al.*, 2000).

Os cristais de CH se apresentam na pasta de cimento em várias formas e tamanhos, como prismas hexagonais e grandes cristais alongados. A tendência dos cristais de CH é se desenvolver uma orientação cristalográfica ao longo da interface da pasta de cimento. As partíulas de cimento que não são hidratadas por completo, podem ser identificadas pelo seu brilho na imagem retoespalhada e pela sua morfologia no modo eletrosecundário, a hidratação incompleta depende da finura do cimento, da relação a/c, e do grau de hidratação do cimento (SARKAR *et al.*, 2000).

O MEV é de grande importância na determinação da natureza e composição dos constituintes deletérios presentes em agregados, identificar os produtos formados a partir destes agregados com o cimento, que tem função deletéria, e a porosidade e a permeabilidade de agregados (SARKAR *et al.*, 2000).

A zona de transição é identificada como sendo o componente microestrutural mais fraco presente no concreto, investigações micromorfológicas confirmam a presença de uma camada fina de produto de hidratação na superfície do agregado, onde esta camada representa cristais de CH, localizada perpendicularmente à superfície dos agregados, rodeada por uma camada de C-S-H (METHA e MONTEIRO, 1986; BARNES *et al.*, 1979; RILEM, 1982; MONTEIRO *et al.*, 1985 *apud* SARKAR *et al.*, 2000).

A técnica de microanálise sonda de elétrons juntamente com a microscopia eletrônica de varredura, são utilizadas para determinar a fase de C-S-H durante a hidratação do C_3S , analisando apenas regiões na faixa de alguns micrometros cúbicos, onde a razão molar CaO/SiO_2 apresenta variações diferentes, variando entre cerca de 1,4 e 2,0 (LEA'S, 2004).

As razões Ca/Si fixadas para o C-S-H variam de forma irregular de ponto à ponto, e aumentam com a tensão usada para acelerar os elétrons. Pelo fato do concreto ser um material heterogêneo, deve se ter um cuidado especial na escolha da tensão à ser usada, esta deve ser elevada o suficiente para excitar todos os elementos de forma adequada, porém baixa o suficiente para produzir um volume de interação suficientemente pequeno para que as fases sejam analisadas também de forma individual. A razão média de Ca/Si referentes às pastas C_3S , variam de 1,6 à 6 kV para cerca de 2,0 a 25 kV (TAYLOR, 1990).

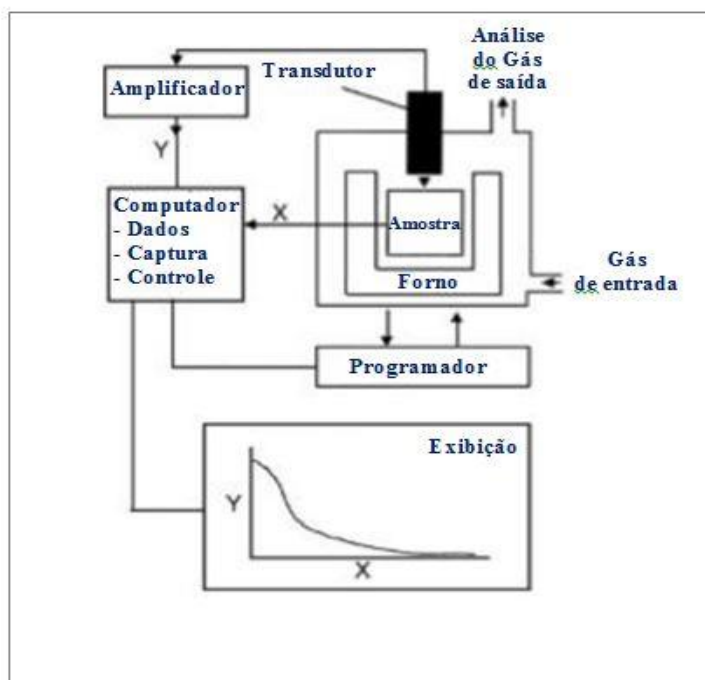
2.2.3 Análise Termogravimétrica(TGA)/Termogravimetria Derivada (DTG)

Termogravimetria (TG) é a técnica na qual mede a variação de massa de uma amostra com a temperatura. A amostra a ser medida é colocada em um forno e a sua mudança de massa é monitorada por uma termobalança. Usualmente a ordenada é apresentada em percentual de massa $wt\%$, ao invés da massa total, facilitando assim a comparação entre várias curvas em uma base normalizada. Já a termogravimetria Derivada (DTG) consiste em um arranjo matemático, onde é registrada a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt), em função da temperatura ou do tempo, isto é, a DTG é a derivada primeira da TGA (DENARI *et al.*, 2012).

A principal aplicação da TGA é analisar a decomposição de materiais e a estabilidade térmica através de uma mudança de massa em função temperatura em modo de digitalização, ou como uma função de tempo no modo isotérmico (LENG, 2008).

São registradas mudanças nas amostras, as quais são identificadas na forma de picos, são elas, fusão, solidificação e cristalização, sendo a variação na capacidade calorífica da amostra registrada como um deslocamento da linha base. A curva DTA é então registrada tendo a temperatura ou o tempo na abscissa, e wt% na ordenada. A diferença de temperatura é dada em μV devido ao uso de termopares em sua medição (WENDHAUSEN, *et al.*).

Figura 10 - Instrumentação geral para análise térmica.



Fonte: Adaptado de (Dordrecht, 2001 *apud* Leng, 2008).

O C-S-H resultante da reação de hidratação do cimento Portland, possui dois tipos de água, a adsorvida e a interlamelar. Afim de diferenciar esses dois tipos de água, FELDMAN & RAMACHANDRAM submeteram pastas de cimentos às condições de humidade controlada, e realizaram ensaios de DTA/TG das mesmas, daí observaram o surgimento de dois picos endotérmicos, um à 90-110°C causado por água adsorvida e o outro à 120-150°C causado pela água interlamelar (RAMACHANDRAN, 2001).

Os eventos de TG em pastas de cimento normalmente não são bem acentuados, mostrando apenas ligeiros picos, para que estes eventos sejam melhor analisados se faz necessário a derivada da TG, a DTG. Alguns fatores também podem contribuir para a

ausência de picos, por exemplo, baixa cristalinidade e presença de outras fases (TAYLOR,1990).

2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia vibracional tem como objetivo analisar a estrutura das moléculas através da interação entre a radiação eletromagnética e vibrações nucleares em moléculas. Ondas eletromagnéticas são irradiadas na molécula dentro da gama de frequência de infravermelho, a partir deste princípio, uma dada frequência pode ser semelhante à da frequência de vibração da molécula (ν_{vib}) (LENG, 2008). Em consequência, a vibração molecular será excitada por ondas com a frequência $\nu_{ph} = \nu_{vib}$. A excitação significa que a energia de vibração molecular irá aumentar, normalmente por $\Delta v = +1$.

A espectroscopia de infravermelho (IV) é utilizada para determinar estrutura molecular de compostos, identificar espécies químicas, determinar qualitativamente/quantitativamente espécies químicas, esta técnica é usada na investigação da matéria nos seus três estados, sólido, líquido e gasoso, isto é possível pelo fato de os átomos constituintes das moléculas possuírem frequências específicas de vibração, vibrações estas que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se o infravermelho. A aplicação de IV é bem conhecida no campo da química, física, ciência dos materiais, etc. (GHOSH, 2000; FERRARO *et al.*, 1984 *apud* FIORINI, 2000).

Os aparelhos usados são chamados espectrômetros de infravermelho, e a propriedade física medida é a capacidade da substância para absorver, transmitir, ou refletir radiação infravermelho. Primeiramente, o uso desta técnica foi em materiais orgânicos, contudo, com o surgimento de instrumentação de longo comprimento de onda, tem feito uso da mesma também para análise de compostos inorgânicos (FIORINI, 2000).

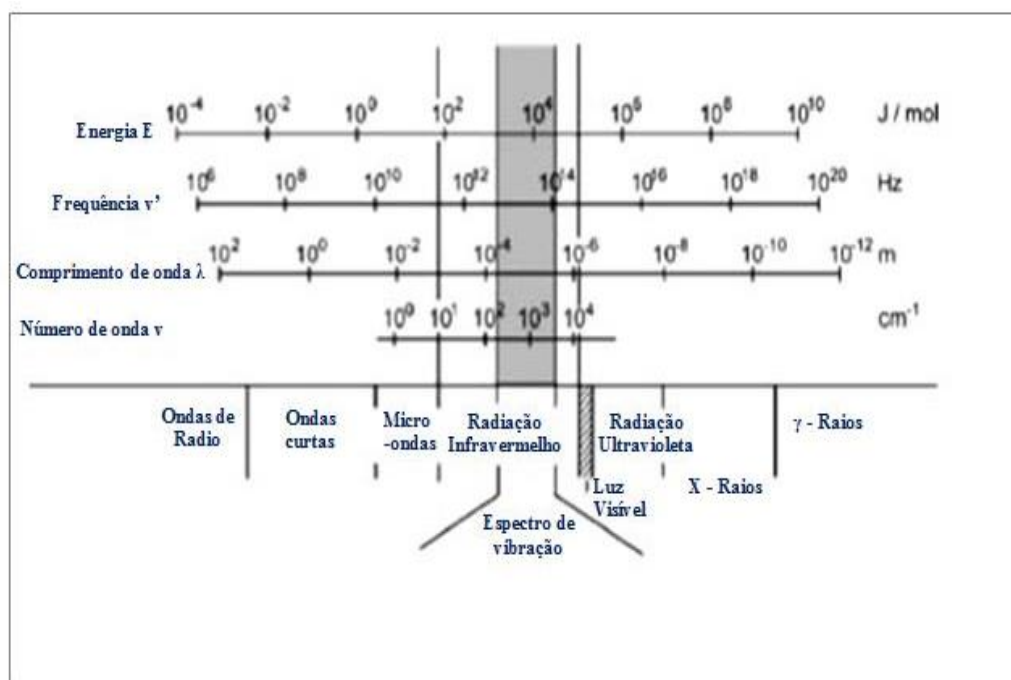
Se uma molécula é colocada num campo eletromagnético (por exemplo, luz), uma transferência de energia do campo para a molécula ocorrerá apenas quando a condição de frequência de Bohr é satisfeita, $E = h \nu$ (GHOSH, 2000).

Onde:

h = constante de Planck

ν = frequência da luz

Figura 11 - Energia, frequência, comprimento de onda e número de onda faixas de ondas eletromagnéticas. Faixa de frequência de vibrações moleculares está em infravermelho região próxima à luz visível.



Fonte: Adaptado de Fadini e Schnepel, 1989 *apud* Leng (2008).

Em cimentos não hidratados, geralmente seus espectros na região do infravermelho apresentam bandas de moderadas à fortes em 525 cm^{-1} e 925 cm^{-1} referentes à presença da alita, em 1120 cm^{-1} e 1145 cm^{-1} bandas correspondentes a vibrações de alongamento Si-O, e bandas fracas nas regiões de 1650 cm^{-1} e 3500 cm^{-1} devido a moléculas de água. Com a hidratação das fases de silicato há um desvio na banda de absorção Si-O de 925 cm^{-1} para 970 cm^{-1} . Algumas mudanças também são observadas nas bandas de flexão da água em aproximadamente 1650 cm^{-1} e nas bandas de alongamento de H_2O ou de OH em $3100\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$, em 3700 cm^{-1} que corresponde ao CH há um deslocamento para 3640 cm^{-1} , aparecimento de etringita em 3420 cm^{-1} e outra banda mais fraca 3635 cm^{-1} e também o surgimento de monossulfatos em 3100 , 3500 , 3540 , e 3675 cm^{-1} (BENSTED e VARMA, 1974 *apud* TAYLOR, 1990).

De acordo com Bensted, 1979 *apud* GHOSH, 2000, em um cimento hidratado, a banda característica de C-S-H apresenta-se em 970 cm^{-1} atribuída as vibrações (ν_3) de SiO_4 .

Segundo Conjeand e Boyer (1979) *apud* GHOSH 2000, em uma banda à 670 cm^{-1} encontra-se o C-H-H (I), outros produtos de hidratação como hidroxissilicato de cálcio do tipo C_2SH_2 e C-S-H (β) foram detectados no IV com vibrações (ν_3) de Si-O na região de $965\text{-}975 \text{ cm}^{-1}$ e CH a partir de ν_{OH} com banda de absorção em 3640 cm^{-1} .

Segundo Stevula *et al.*, 1994 apud GHOSH, 2000, em seus estudos de produtos da hidratação na interface entre o agregado escória de alto forno e pasta de cimento hidratado utilizando várias técnicas, incluindo o IR, concluíram que a pasta de cimento Portland hidratado mostra uma banda a 970 cm^{-1} atribuída ao alongamento de Si-O, e as bandas a 1426 , 873 , e 712 cm^{-1} foram atribuídas às bandas de carbonato. A banda de absorção em 974 cm^{-1} corresponde a hidratação da pasta de cimento a partir da interface, em 1000 cm^{-1} corresponde à escória e em 3636 cm^{-1} atribuiu-se à vibração de CH.

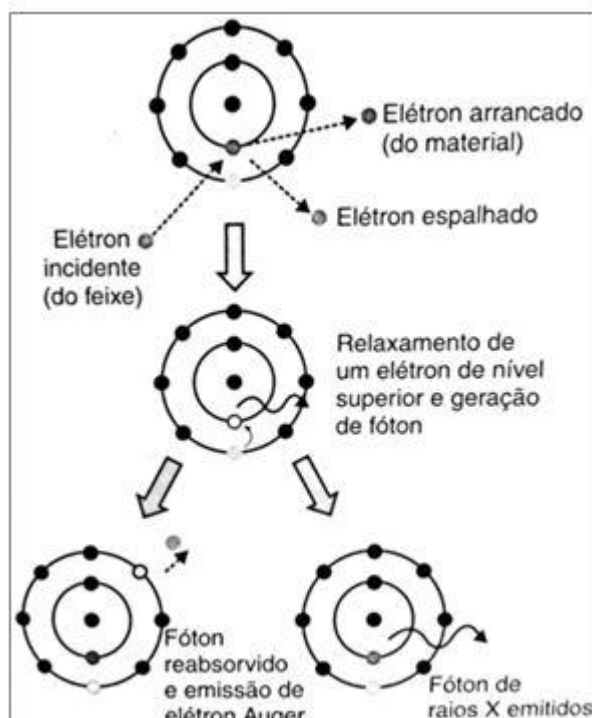
2.2.5 Fluorescência de raios-X (FRX)

Espectrometria por fluorescência de raios-X (FRX) analisa os elementos químicos de amostras detectados pelos raios-X característicos emitidos a partir das amostras após a radiação por raios-X de altas energias primárias. Os raios X característicos podem ser analisados a partir de qualquer de seus comprimentos de onda ou energias (LENG, 2008).

A espectrometria por fluorescência de raios-x é uma técnica multielementar que consiste na determinação da composição química de variados materiais, sendo utilizada com grande extensão em materiais geológicos como rochas, solos e sedimentos. Possui capacidade de realizar análises qualitativas e quantitativas, com uma vasta capacidade de detecção, cobrindo um número apreciável de elementos em concentrações que variam de alguns ppm a 100% (DUTRA e GOMES, 1984 *apud* SILVA, 2013).

A Fluorescência de raios X é fundamentada em uma técnica de emissão atômica, no efeito fotoelétrico, isto é, ocorre a interação dos elétrons incidentes com os elétrons de camada interna dos átomos que compõem o material do anodo do tubo. Se a energia cinética do elétron incidente for maior do que a energia de ionização de uma das camadas do átomo (camada K por exemplo), a colisão elétron-elétron causa a emissão do elétron do átomo deixando-o ionizado com uma vacância (v) em sua camada interna. Para estabilização desta forma excitada, elétrons das camadas eletrônicas mais externas caem rapidamente para as vacâncias geradas, emitindo, simultaneamente, raios X fluorescentes (ou secundários) cuja energia corresponde à diferença entre as energias dos níveis dos níveis final e inicial do elétron que decai. Deste modo, o fóton de raios-X emitido pelo anodo é característico de seu material constituinte (SILVA, 2013; JÚNIOR, *et al.*).

Figura 12 - Efeito fotoelétrico.



Fonte: Adaptado de Leng (2008).

Esta técnica também proporciona obter informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos, uma vez que a intensidade da radiação emitida é diretamente proporcional à concentração das espécies (NAGATA *et al.*, 2001 *apud* SILVA, 2013).

O método de análise fluorescência de raios-X é bastante utilizado pelas fábricas de cimento, esta técnica é eficiente na determinação quantitativa dos principais elementos que possam estar presentes nas matérias-primas do cimento e escória, a limitação deste método está na análise de água e CO₂, e também o mesmo não diferencia os estados de oxidação de um elemento (LEA'S, 2004).

CAPÍTULO III

3 METODOLOGIA

Durante este capítulo serão apresentados materiais, métodos e caracterizações utilizados na realização dos ensaios experimentais.

3.1 REAGENTES – **Propriedades e Caracterizações**

Os reagentes utilizados para realização dos ensaios foram, silicato de sódio, silicato de potássio e hidróxido de cálcio. Os silicatos foram fornecidos pela empresa Diatom-SP, e a Portlandita utilizada foi da marcas Biodinâmica, ambas foram caracterizadas antes da realização dos ensaios.

3.1.1 Silicatos

Abaixo estão expostas, as propriedades e composição dos silicatos de sódio e potássio, respectivamente, fornecidos pelo fabricante (Empresa Diatom) e as caracterizações realizadas.

a) Silicato de Sódio Alcalino: $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Propriedades físicas:

Aspecto: Líquido viscoso, inodoro.

Cor: Incolor, turvo, levemente opalescente, acinzentado, esverdeado, amarelado a róseo.

Solubilidade: Miscível com água em qualquer proporção, apresentando uma solução alcalina.

Tabela 1 - Características físicas do Silicato de Sódio.

SILICATO	DENSIDADE (g/ml)	GRAUS BAUMÉ	VISCOSIDADE (cPs)
R 2252	1,563 – 1,600	52,0 - 54,0	900 – 1350

Fonte: Empresa Diatom.

Propriedades químicas:

Teor de ferro: máximo 120 ppm

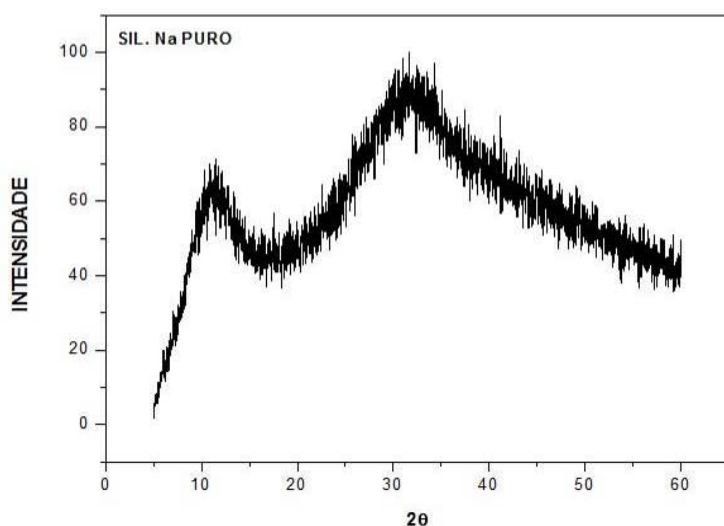
pH em solução 1,0%: > 11,0

Tabela 2 - Características químicas do Silicato de Sódio.

SILICATO	Na ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	H ₂ O (%)	SÓLIDOS TOTAIS (%)	RELAÇÃO PONDERAL
R 2252	14,6 - 15,2	32,0 - 34,0	50,8 - 53,4	46,6 - 49,2	2,15 - 2,40

Fonte: Empresa Diatom.

Os Silicatos de sódio e potássio líquido foram colocados em uma superfície plana, em seguida colocados na estufa à temperatura de 60°C até adquirir consistência sólida, em seguida foram colocados em um porta-amostra para a realização da caracterização por difração de raio-X com varredura de 5° até 65° (2θ) com um passo de 0,02°/s. Os gráficos 1 e 2 os representam, respectivamente.

Gráfico 1 - Difratoograma de raios-X do Silicato de Sódio

b) Silicato De Potássio: K₂O . 2,2 SiO₂ . nH₂O

Propriedades físicas:

Aspecto: Líquido viscoso, inodoro.

Solubilidade: Miscível com água em qualquer proporção, apresentando uma solução alcalina.

Tabela 3 - Características físicas do Silicato de Potássio.

SILICATO	DENSIDADE	GRAUS BAUMÉ	VISCOSIDADE
K 2140	1,370 – 1,410	39,00 – 42,00	400 - 1300

Fonte: Empresa Diatom.

Propriedades químicas:

Aplicações: Fabricação de argamassas, revestimentos anti-ácidos, revestimentos de solda e como matéria prima para fabricação de tintas especiais

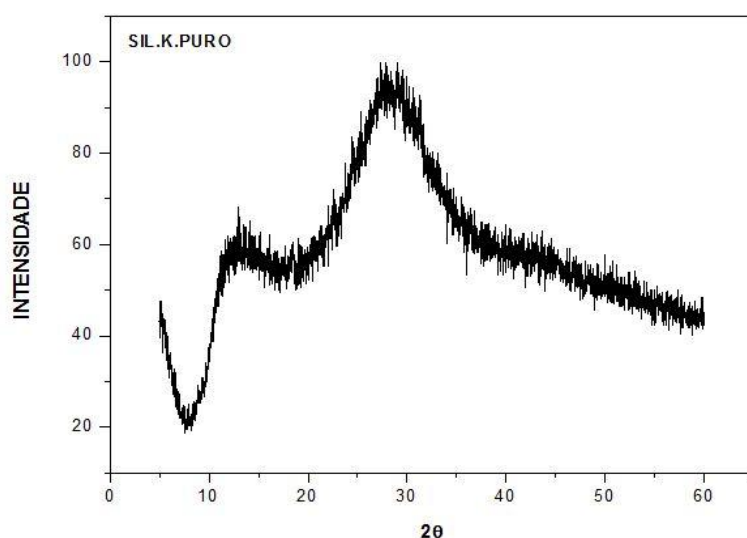
pH em solução 1,0%: > 10,5

Tabela 4 - Características químicas do Silicato de Potássio.

SILICATO	K ₂ O (%)	SiO ₂ (%)	H ₂ O (%)	RELAÇÃO PONDERAL
K 2140	11,00 – 14,50	25,00 - 29,00	56,50 – 64,00	1,90 – 2,25

Fonte: Empresa Diatom.

Gráfico 2- Difratoograma de raios-X do Silicato de potássio.



3.1.2 Hidróxido de Cálcio - Ca(OH)₂

✓ **Hidróxido de Cálcio - PA - BIODINÂMICA**

Fórmula: Ca(OH)₂

Peso Molecular: 74,09 g/mol

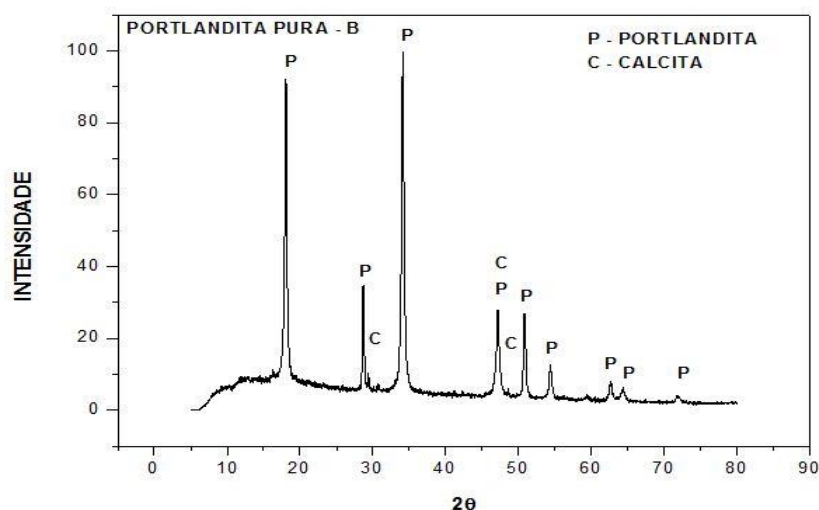
Composição química: 99,0 a 100,5% de pureza.

As tabelas abaixo mostra a composição química por fluorescência, apresentando um teor de CaO (98,91%), o qual é um dos principais constituintes presentes na reação do cimento Portland.

Tabela 5- Composição química determinada por fluorescência de raios-X de Hidróxido de Cálcio

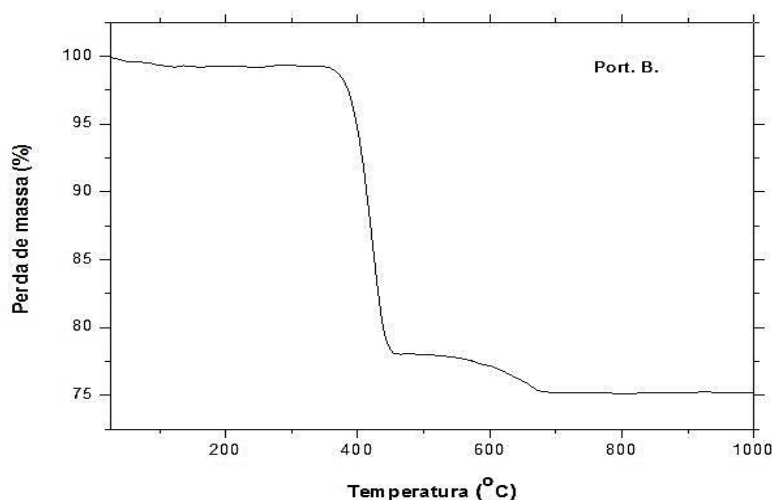
COMPOSTO	COMPOSIÇÃO (%)
CaO	98,91
SiO ₂	0,73
SrO	0,17
Fe ₂ O ₃	0,12
SO ₃	0,06

O difratograma mostrado, gráficos 3, apresenta picos característicos de Hidróxido de Cálcio e calcita obtidos por meio da difração de raio-X, a calcita presente como impureza.

Gráfico 3- Difratograma de raios-X do Hidróxido de Cálcio.

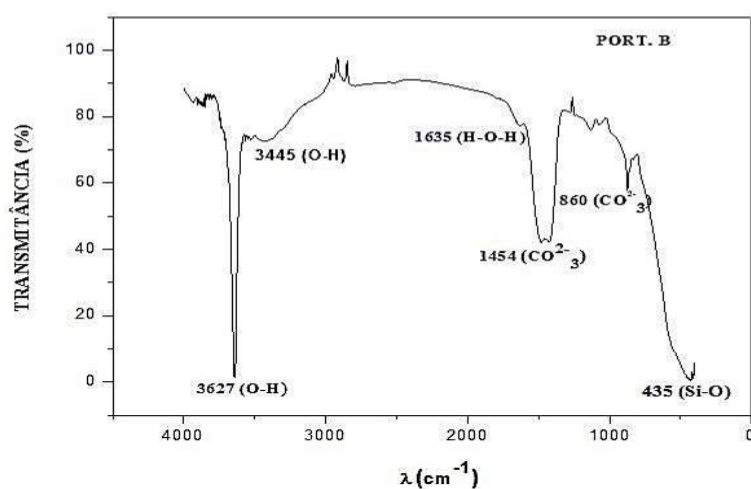
A curvas de análises térmicas, gráfico 4, apresenta a decomposição do Hidróxido de Cálcio em aproximadamente 450°C, e também uma decomposição entre 600°C e 700°C correspondente à calcita (CaCO₃), esta podendo ser proveniente da composição da Portlandita e também de uma possível carbonatação, faixas de temperaturas de acordo com RAMACHANDRAN, 2000.

Gráfico 4 - Curva de análise térmica (TGA) do Hidróxido de Cálcio.



O espectro de infra vermelho, gráficos 5, vem confirmar os dados mostrados pelas técnicas descritas acima, mostrando as ligações O-H em 3627 cm^{-1} correspondentes ao hidróxido de cálcio, CHOLLETA e HORGNIES, 2010, banda em 3445 cm^{-1} causada por estiramentos simétricos e assimétricos das vibrações de OH de moléculas de água (TREZZA, 2007) ou atribuídas à hidroxila com grande força de ligação de hidrogênio (CALVO *et al.*, 2013), em 1635 cm^{-1} O-H correspondentes a água, e ligações correspondentes ao íon carbonato em 860 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} , TREZZA, 2007. Apresentando uma banda em 435 cm^{-1} correspondente à ligação Si-O.

Gráfico 5 – Espectroscopia de Infravermelho do Hidróxido de Cálcio.



3.1.3 Água

A água utilizada nesta pesquisa é proveniente de poço que faz o abastecimento da Universidade Federal da Paraíba, sendo que para se adequar às recomendações prescritas nas normas de ensaios, a mesma passou por um processo de deionização, processo que consiste na remoção dos íons da água através de resinas catiônicas e aniônicas.

3.2 PROCEDIMENTOS DE PRODUÇÃO DOS GÉIS C-S-H E ÁLCALI SÍLICA/ FLUXOGRAMA EXPERIMENTAL

As soluções de Hidróxido de Cálcio, Silicato de sódio e Silicato de potássio foram feitas com água deionizada, a partir da pesagem das massas em balança analítica.

As reações de Portlandita com os silicatos de sódio e potássio foram realizadas em agitação magnética durante 72 h em banho-maria, nas temperaturas de 40°C e 60°C à 0,5M e 1,0 M. As reações foram realizadas em potes plásticos de polipropileno.

Conforme ilustrado no fluxograma abaixo, usou-se duas molaridades dos silicatos: 0,5M para a reação da mistura dos dois silicatos com portlandita e 1,0M para a reação da mistura de cada silicato com a portlandita, a molaridade da portlandita foi fixada em 1,0M para todas as reações.

A proporção foi de ~2:1 de Silicatos e Portlandita, respectivamente. Na mistura dos dois silicatos com hidróxido de cálcio, foi 1,0 M hidróxido de cálcio e 0,5 M de Silicatos. Foi realizado o monitoramento do pH em intervalos de 24h durante as 72 h de reação.

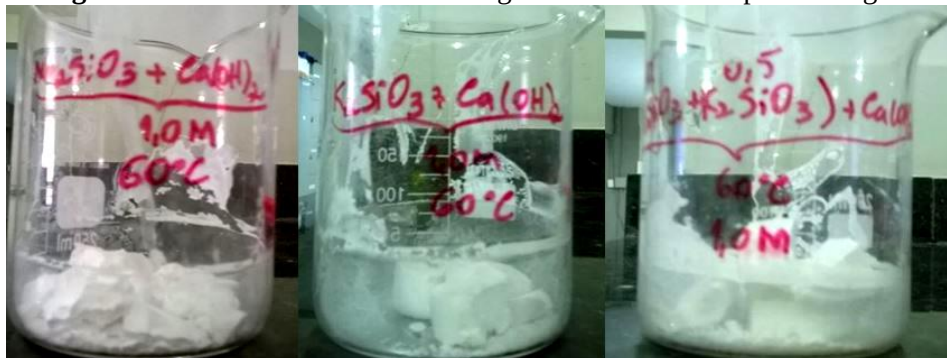
Massa das amostras NaKCa0,5M40°C, KCa1M40°C e NaCa1M40°C obtidas após o tempo de reação foram secas em estufa à 60°C para retirada da água em excesso. O mesmo procedimento foi feito para massa das amostras NaKCa0,5M60°C, KCa1M60°C e NaCa1M60°C.

Figura 13 - Características visuais do gel C-S-H 1M40°C após a secagem.



Massa das amostras NaCa1M60°C, KCa1M60°C e NaKCa1M40°C obtidas após o tempo de reação, seca em estufa à 60°C para retirada da água em excesso.

Figura 14 - Características visuais do gel C-S-H 1M60°C após a secagem.

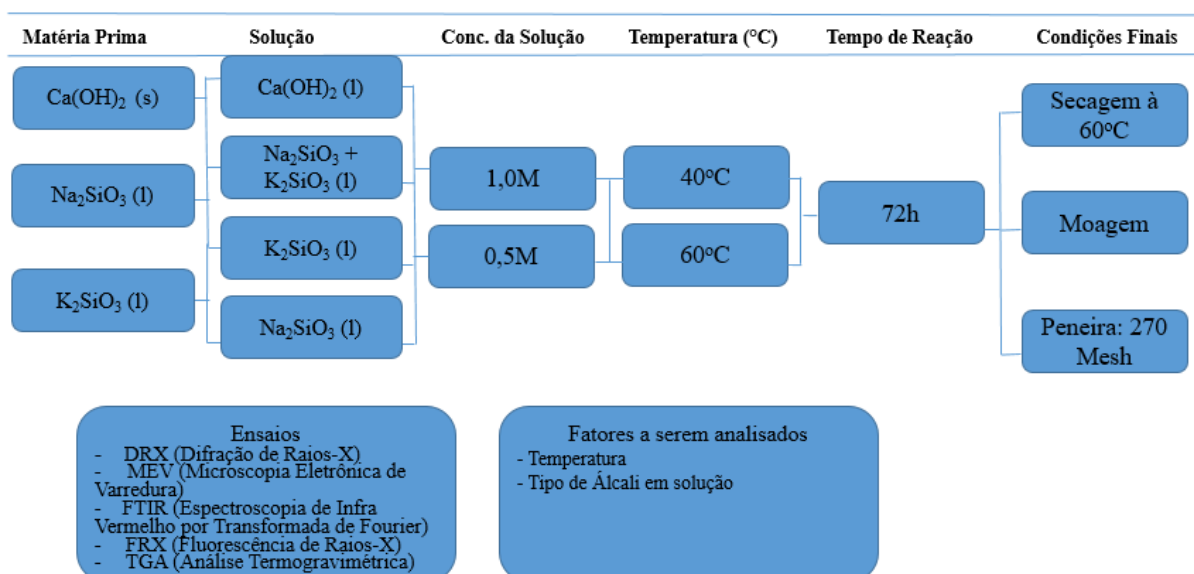


Após o término das 72 h, os produtos de reação foram filtrados e levados para secagem na estufa em temperatura de 60°C. Ambos os produtos, depois de secos foram moídos em um moinho de bolas e posteriormente passados na peneira de 270 Mesh.

O fluxograma abaixo mostra a organização do processo de síntese da presente pesquisa.

Síntese a 1,0M e 0,5M Hidróxido de Cálcio, Silicato de Sódio e Silicato de Potássio

Fluxograma - Programa experimental.



3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS DE REAÇÃO

3.3.1 Difração de raios-X

As amostras, matérias primas e produtos, foram caracterizados afim de se determinar as fases cristalinas presentes na mesma, este procedimento foi realizado por meio de difração de raios-X. O equipamento utilizado foi o difratômetro Bruker D8, que opera com radiação de cobre $K\alpha$, com potência de 30 kV e 10 mA. A varredura foi realizada de 5° até 70° (2 θ) com um passo de 0,02°/s. Antes da análise, as amostras foram secadas em estufa à 60°C, moídas em um moinho de bolas, passadas na peneira de malha 270 Mesh e posteriormente colocadas no porta amostra e compactadas. A realização do ensaio se deu no Laboratório de Novos Materiais (TECNOMAT) -UFPB.

3.3.2 Análises Térmica Diferencial e Termogravimétrica

O produto da reação entre o silicato de sódio/silicato de potássio e portlandita foi submetido à análise TGA e DTA, conduzidas em um termoanalisador TGA/DTG-60H da Shimadzu. Os ensaios foram realizados sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), com fluxo máximo de 50ml/min, taxa de aquecimento de 10°C/min em uma faixa de temperatura entre 25°C e 1000°C. As amostras, com massa de 10 mg foram ensaiadas em cadinho de alumina e níquel. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB.

3.3.3 Espectroscopia no Infra vermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

As amostras para os ensaios foram preparadas por prensagem na forma de pastilhas, utilizando uma massa de 150 mg de brometo de potássio (KBr) e 2,0 mg de amostra. O ensaio foi realizado por transmitância (%T), com resolução de 4 cm⁻¹, com um intervalo de 400 a 4000 cm⁻¹, com velocidade de 64 varreduras à temperatura ambiente. Antes da realização do ensaio, as amostras foram armazenadas em estufa para evitar a carbonatação. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Biosistemas (LAMAB) da UFPB.

3.3.4 Composição Química por Florescência de raios-x (FRX)

Os ensaios foram realizados afim de determinar a porcentagem de cada elemento na forma de seus respectivos óxidos presentes nas matérias primas e nos produtos de reação, este procedimento foi realizado no equipamento Sequential X-ray Fluorescence Spectrometer, modelo XRF-1800 da Shimadzu. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Solidificação Rápida – LSR da UFPB.

3.4.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios foram realizados com a finalidade de analisar a morfologia e composição química dos produtos de reação obtidos. As imagens foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura AMBIENTAL QUANTA 450 FEI, com captação de sinais de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, do Laboratório de Tecnologia de Novos Materiais (TECNOMAT) da UFPB. As amostras foram dissolvidas em acetona, depositadas nos stubs por adesivo de carbono e colocadas para secar, posteriormente foram cobertas por uma fina camada de ouro.

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E ANÁLISE

Neste capítulo discutiremos os resultados obtidos através das técnicas de caracterização descritas acima.

Agora passaremos a discutir os produtos da reação entre silicato de sódio com hidróxido de cálcio, silicato de potássio com hidróxido de cálcio, e a mistura dos silicatos (sódio + potássio) com hidróxido de cálcio. A nomenclatura dos produtos de reação são: NaCa1M40°C, KCa1M40°C, NaKCa0,5M40°C; NaCa1M60°C, KCa1M60°C, NaKCa0,5M60°C.

Estes produtos foram caracterizados por meio de fluorescência de raio-X (FRX), difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de infravermelho por transformada de fourier (FTIR).

4.1 SISTEMA DE REAÇÃO À (0,5M; 1M)40°C e (0,5M; 1M)60°C

4.1.1 Análise por fluorescência de raios-X

A tabela 6 nos fornece a composição dos produtos formados nos sistemas (0,5M; 1M)40°C e (0,5M; 1M)60°C formado, mostrando como componentes majoritários, a sílica e o óxido de cálcio, os quais são os precursores para formação dos géis silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e álcali sílica (RAA).

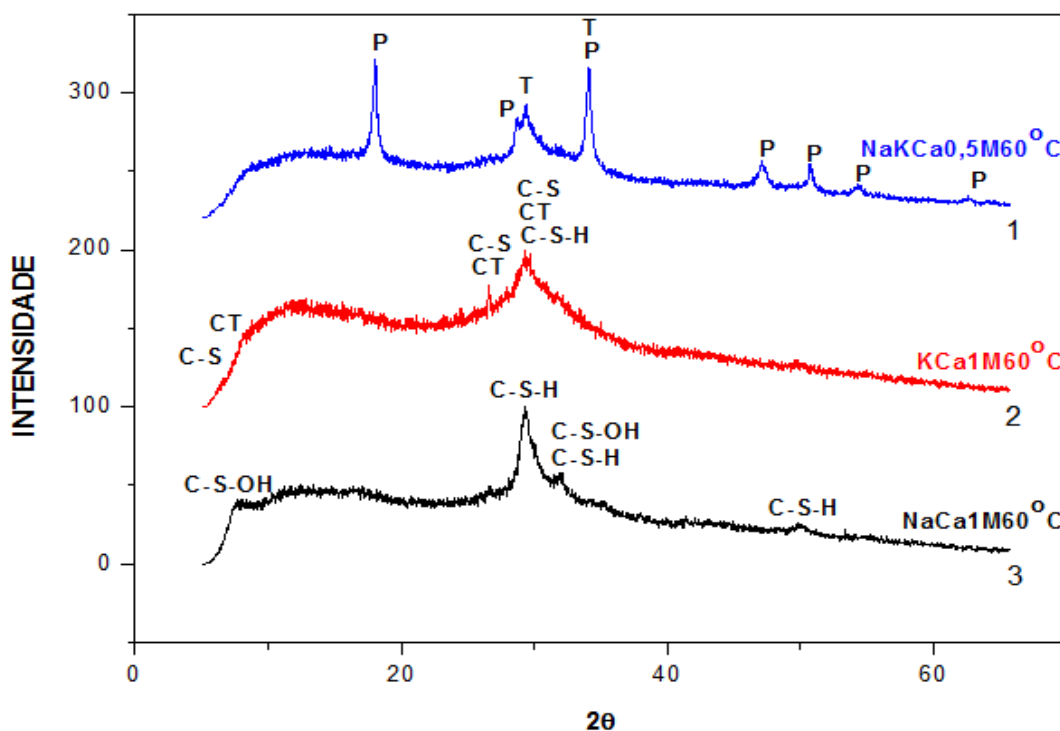
O íon K^+ é capaz de formar um par iônico com a superfície negativa do silicato por meio de uma associação eletrostática, bloqueando a condensação através do oxigênio ponte presente no silicato. O contrário acontece com íon Na^+ , onde este juntamente com o aumento do potencial hidrogeniônico favorece o processo de geleificação, esta diferença de processos entre estes íons ocorre pelo fato do íon K^+ possuir maior raio iônico que o íon Na^+ , impedindo assim a polarização. A polarização entre o oxigênio e o íon potássio torna-se inviável pelo fato dos raios iônicos serem praticamente iguais, já com o sódio a polarização acontece, pois o seu raio iônico é bem menor que o do oxigênio. Assim, o sódio é polarizado pelo oxigênio, por conseguinte, a condensação é favorecida. Com os resultados obtidos por fluorescência de raios-X na tabela 6, analisando os álcali Na^+ e K^+ à 1M40°C, observa-se que há uma maior

Códigos de Referência do gel C-S-H, T e CT; ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

FICHAS	
Posição (2 θ)	Código de referência
7,78; 29,29; 34,05; 47,09	00-045-1479
29,19; 31,94; 49,63	00-034-0002
29,62; 50,05	00-029-0329

Os difratogramas do gráfico 7 mostra os principais picos: tobermorita e portlandita na mistura dos dois silicatos com a portlandita; clinotobermorita, silicato de cálcio e C-S-H na reação de portlandita com silicato de potássio; C-S-H e silicato e cálcio hidróxido na reação da portlandita com silicato de sódio.

Gráfico 7 – Padrões de difração de raios-X do sistema de reação 0,5 M60°C e 1M60°C após 72 h de reação (P: portlandita, T: tobermorita; C-S: silicato de cálcio; CT: clinotobermorita; C-S-OH: silicato de cálcio hidróxido; C-S-H: silicato de cálcio hidratado).



Códigos de Referência do gel C-S-H, T e CT; ICSD (Inorganic Crystal Structure Database)

FICHAS	
Posição (2 θ)	Código de referência
29,37; 34,11	00-029-0329
8,01; 26,59; 29,34	00-045-1479
29,34; 29,30; 31,99; 50,04	00-033-0306

Em ambos difratogramas, observa-se a formação de C-S-H nas posições 29,19; 31, 9; e em aproximadamente 50,0 2 θ . De acordo com Lothenbach, *et al.*,(2011), estes picos correspondem ao C-S-H (I).

O pico de silicato de cálcio hidróxido em aproximadamente 8,0 2 θ apresenta-se com uma intensidade bem acentuada no sistema NaCa1M40°C, o mesmo no sistema NaCa1M60°C é consumido quase que por completo, este fenômeno pode ser decorrente da influência da temperatura na cinética da reação.

Nos sistemas 1M40°C e 1M60°C há a formação de clinotobermorita e tobermorita, estas possuem composição química similar, diferindo nas suas estruturas cristalinas, desta forma a clinotobermorita é considerada um polimorfo da tobermorita, isto é, ela é formada em temperaturas de cristalização menor que a temperatura de cristalização da tobermorita (HENMI E KUSACHI, 1992), embora neste trabalho, a tobermorita apresenta-se também na temperatura de 40°C para o sódio e a clinotobermorita apresenta-se também na temperatura de 60°C para o potássio, o que leva a indícios que não só a temperatura influencia na formação destas, como também o tipo de álcali. Essa técnica não foi sensível à evidência de formação de gel sílico alcalino.

4.1.3 Análise Termogravimétrica

As curvas de análise térmica são mostradas nos gráficos 8 e 9. Os gráficos evidenciam eventos pouco acentuados, apresentando apenas ligeiros picos, se comparando aos eventos de C-S-H da pasta de cimento, de acordo com TAYLOR, 1990. Os eventos observados são, a reação de desidratação do C-S-H em uma faixa entre 100°C e 200°C, a desidroxilação da portlandita (hidróxido de cálcio) entre 400°C e 550°C e a decomposição (descarbonatação) do

carbonato de cálcio entre 700°C e 800°C, o que estão de acordo com LOTHENBACH *et al.*, 2007 e ALARCON-RUIZ *et al.*, 2004. A desidroxilação da portlandita é bem visível, o que vem confirmar, pela difração de raios-X, a existência da mesma nos material produzidos, NaKCa0,5M40°C e NaKCa0,5M40°C.

O carbonato existente no material pode ser proveniente da matéria prima (portlandita), o qual é confirmado nesta pelas técnicas de difração, análise térmica, fluorescência e FTIR, como também pode vir da reação entre o óxido de cálcio e o dióxido de carbono da atmosfera.

Gráfico 8 - Curvas de TG do sistema à 0,5M40°C e 1M40°C.

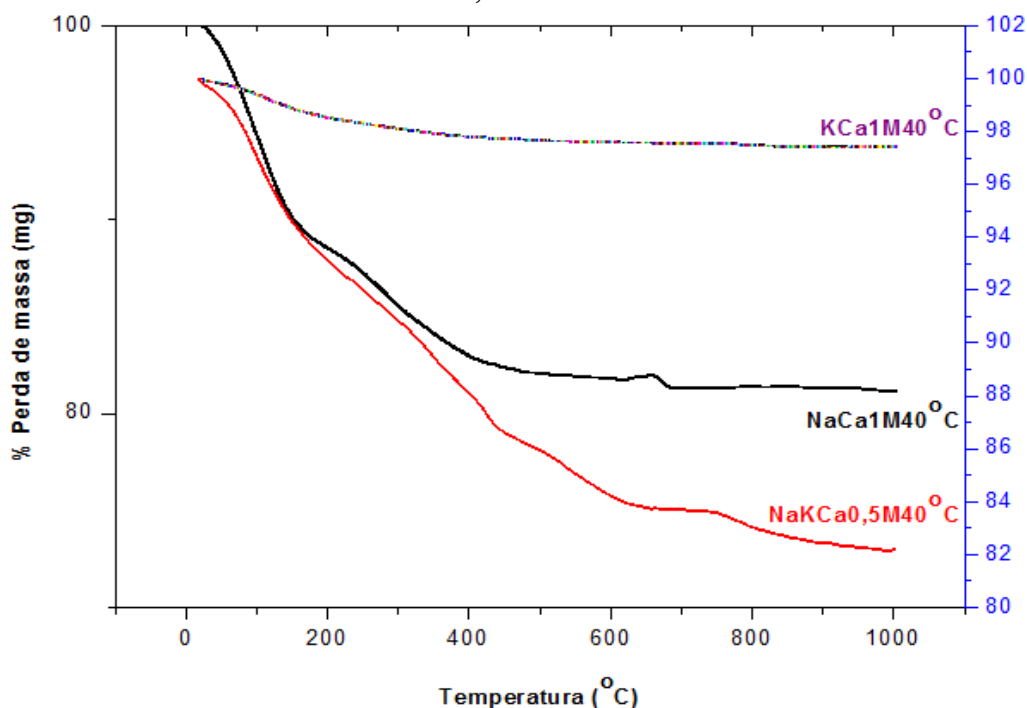
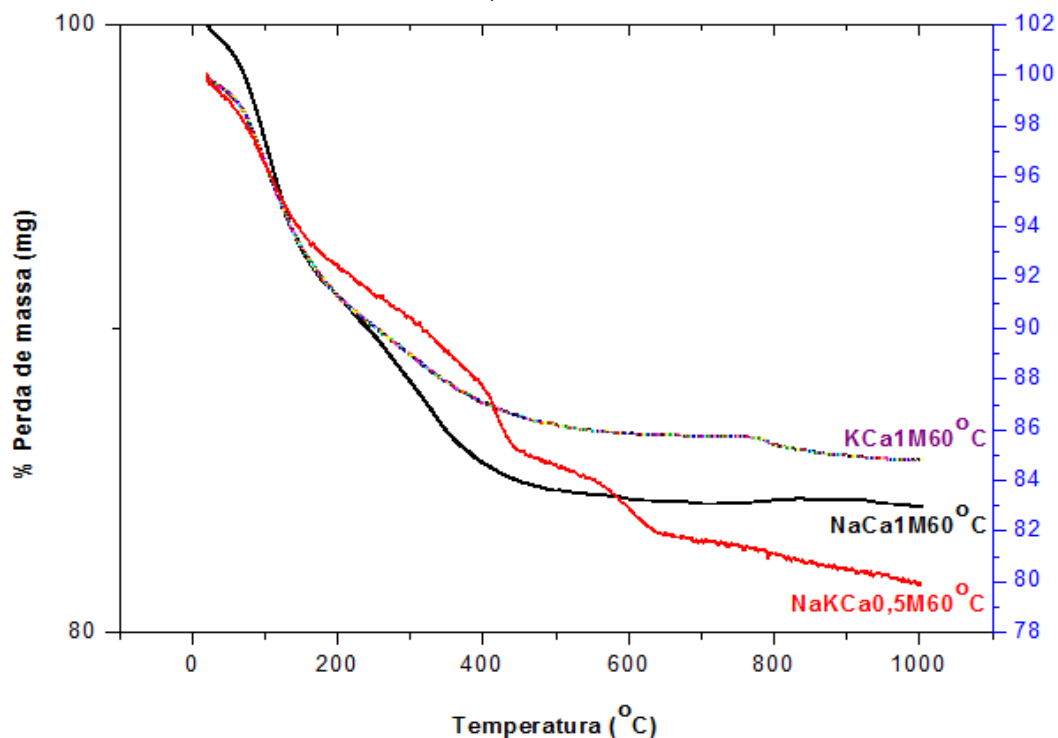


Gráfico 9 - Curvas de TG do sistema à 0,5M60°C e 1M60°C.

A tabela 7 nos fornece dados das análises termogravimétricas dos sistemas 1M40°C e 1M60°C, da qual utilizou-se dois intervalos de temperatura, o primeiro entre 400-500°C e o segundo entre 600-900°C. De acordo com os dois intervalos citados, foi possível calcular a quantidade de perdas de massa em g/mol das amostras.

Os cálculos da tabela 8 foram obtidos a partir das seguintes reações químicas:



A partir das reações acima citadas, foram calculadas as perdas de massa baseado nas molaridades por gramas dos constituintes destas.

Analisando a tabela 7, vimos que a quantidade de óxido de cálcio nos sistemas 0,5M nas temperaturas de 40°C e 60°C é maior que nos sistemas 1,0M também nas respectivas temperaturas, o que vem confirmar que a quantidade de portlandita está em excesso no sistema 0,5M como evidenciado também pelas técnicas de Difração de Raios-X e FTIR.

Tabela 7 - Cálculo de perda de massa e da quantidade de CaO no gel C-S-H e gel álcali sílica dos sistemas de reação 0,5M40°C, 0,5M60°C, 1M40°C e 1M60°C, a partir das curvas de TGA e FRX.

PRODUTO	H ₂ O T400- T500°C	CO ₂ T600-T900°C	CH	CC	CHCaO	CCCaO	CaO (C-S-H, M-S-H)
NaCa1M40°C	0,85	0,47	3,50	1,07	2,64	0,60	0,58
KCa1M40°C	0,13	0,19	0,53	0,43	0,40	0,24	0,59
NaKCa0,5M40°C	2,16	1,78	8,90	4,04	6,73	2,26	0,80
NaCa1M60°C	0,89	0,02	3,65	0,05	2,76	0,03	0,60
KCa1M60°C	0,88	0,86	3,61	1,95	2,73	1,09	0,56
NaKCa0,5M60°C	3,09	2,36	12,73	5,36	9,62	3,0	0,80

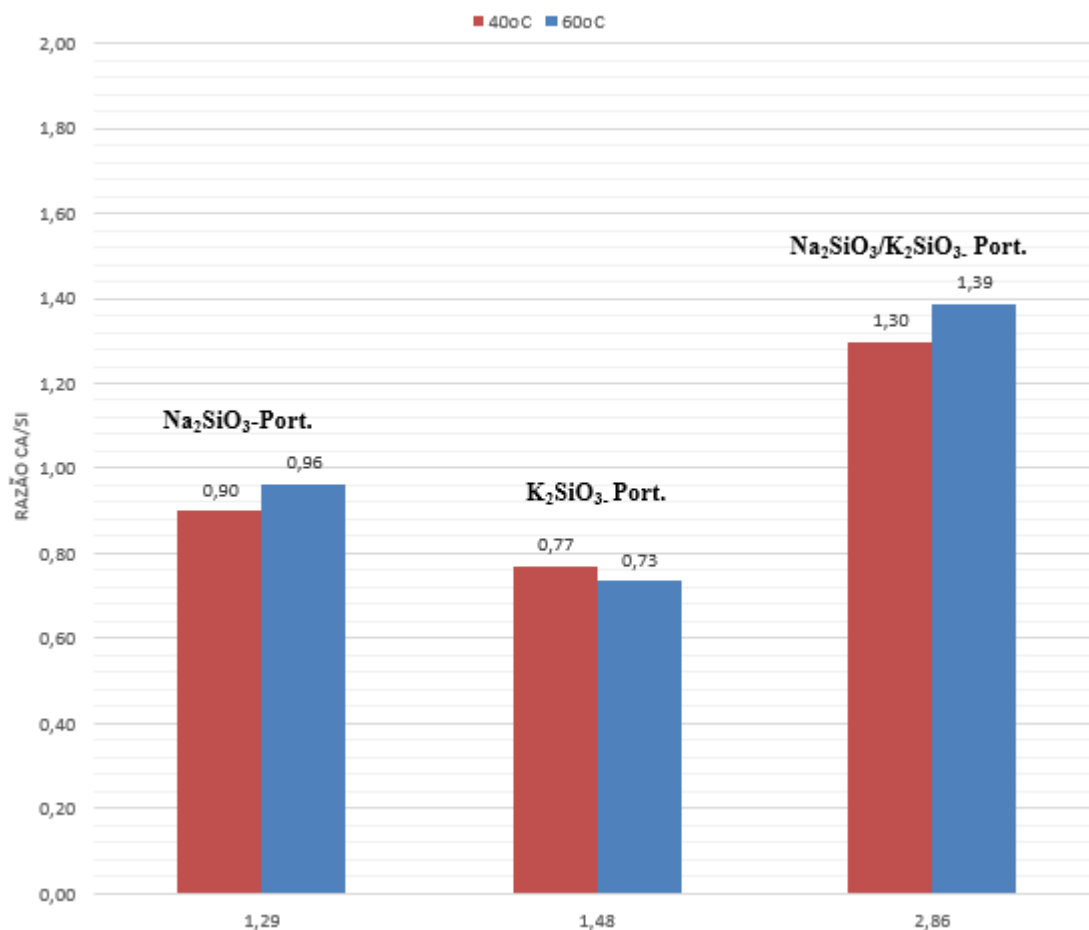
A tabela abaixo apresenta a razão Ca/Si das amostras à (0,5M e 1M)40°C e (0,5M e 1M)60°C calculadas a partir das quantidades de CaO nos géis C-S-H e álcali sílica por meio das técnicas FRX e TGA, mostradas na tabela 8.

Tabela 8 - Razão molar Ca/Si a partir da análise por fluorescência de raios-X e termogravimetria.

PRODUTO	Ca/Si
NaCa1M40°C	0,90
KCa1M40°C	0,77
NaKCa0,5M40°C	1,30
NaCa1M60°C	0,96
KCa1M60°C	0,73
NaKCa0,5M60°C	1,39

O gráfico abaixo representa uma ilustração de como se comporta a razão Ca/Si mostrada na tabela acima, calculada a partir das quantidades de CaO nos géis C-S-H e álcali sílica por meio das técnicas FRX e TGA.

Gráfico 10 - Razão molar Ca/Si a partir da análise por fluorescência de raios-X e termogravimetria.



4.1.4 Análise no Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de transmitância de infravermelho expostos nos gráficos 11 e 12 mostram padrões similares entre si.

Como podemos observar, nos espectros NaKCa0,5M40°C e NaKCa0,5M60°C há uma banda em 3648 cm⁻¹ e 3643 cm⁻¹ respectivamente, associadas com as vibrações Ca-OH de portlandita (CHOLLETA e HORGNIÉS, 2010), ratificando o que foi constatado na difração de raio-X e análise térmica: alto teor de portlandita quando comparado aos demais produtos.

As bandas em 3434 cm⁻¹ e 3415 cm⁻¹ são causadas por estiramentos simétricos e assimétricos das vibrações de OH de moléculas de água (TREZZA, 2007) ou atribuídas à hidroxila com grande força de ligação de hidrogênio (CALVO *et al.*, 2013).

De acordo com Vinod *et al.*, 2003 *apud* NASSAR, 2007, as bandas observadas em 2354/2334 cm^{-1} são atribuídas a defeitos na superfície da sílica, estas bandas estão presentes em todas as amostras, independente da molaridade e da temperatura.

As bandas em 1642 cm^{-1} e 1651 cm^{-1} estão associadas ao modo de deformação H-O-H da molécula de água absorvida. As bandas em 1444 cm^{-1} e 1454 cm^{-1} são atribuídas às vibrações do íon carbonato (CO_3^{2-}), a presença deste decorre da interação da amostra com a atmosfera durante a hidratação (TREZZA, 2007).

As bandas em aproximadamente 974 cm^{-1} , 967 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento Si-O, o que caracteriza uma evidência da formação do gel de C-S-H (CHOLLETA e HORGNIER, 2010).

As bandas presentes em 974/967 cm^{-1} e 457/465 cm^{-1} evidenciam a formação de géis de C-S-H, estas são atribuídas à vibração de alongamento Si-O dos $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (CALVO, *et al.* 2013).

Em resumo, considerando os resultados obtidos pela técnica de FTIR por KBr para as amostras a 1M40°C com razão Ca/Si 0,90, 0,77, 1,30 e 1M60°C com razão Ca/Si 0,96, 0,73 e 1,39, sugere que todas as amostras apresentaram a formação do gel C-S-H durante a reação, pois observa-se o desenvolvimento das bandas a 974/967 cm^{-1} e 457/465 cm^{-1} características do gel C-S-H. Segundo ALMEIDA, 2015, estas bandas também podem ser atribuídas à formação do gel álcali sílica, sabendo-se que nestas faixas estão presentes as ligações do tipo Si-O-X, onde o X pode ser substituído tanto pelo íon Na^+ quanto pelo íon K^+ .

Observa-se o surgimento de uma banda em torno de 844 cm^{-1} atribuída à ligações do tipo Si-O para ambos os sistemas, onde esta se intensifica mais nos sistemas que contêm o íon Na^+ , indicando que a formação dos géis C-S-H e álcali sílica é mais favorável nos sistemas contendo sódio, o que vem mais uma vez confirmar a teoria da formação de gel com íon sódio e não com íon potássio, descrita por GARTNER E MACPHEE, 2011.

Nos gráficos abaixo 1M40°C e 1M60°C observa-se que à temperatura menor, há um aumento na intensidade das bandas em torno de 457 à 465 cm^{-1} , Segundo CALVO *et al.*, 2013 quanto maior a intensidade desta banda, maior a polimerização do C-S-H, portanto a mesma caracteriza a ocorrência de gel C-S-H mais polimerizado, concordando que há formação de gel C-S-H com estrutura do tipo tobermorita, pois sua polimerização é maior que a dos géis com estrutura do tipo jenita.

Gráfico 11 - Espectros FT-IR do sistema à 1M40°C.

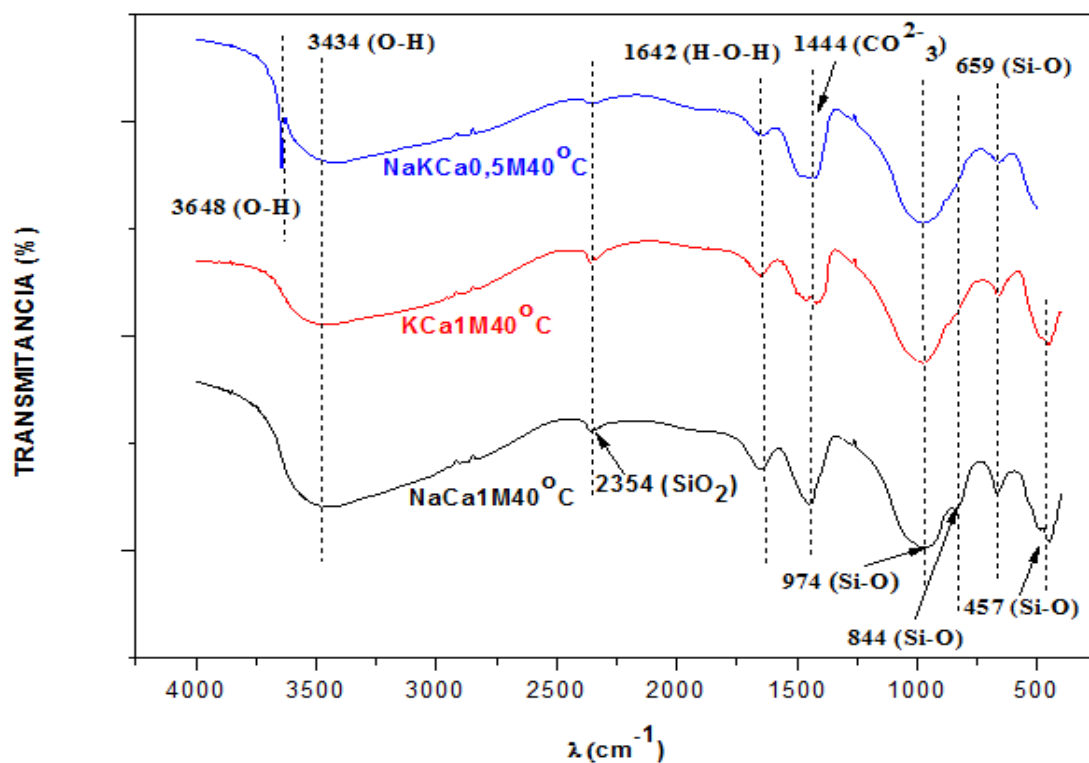
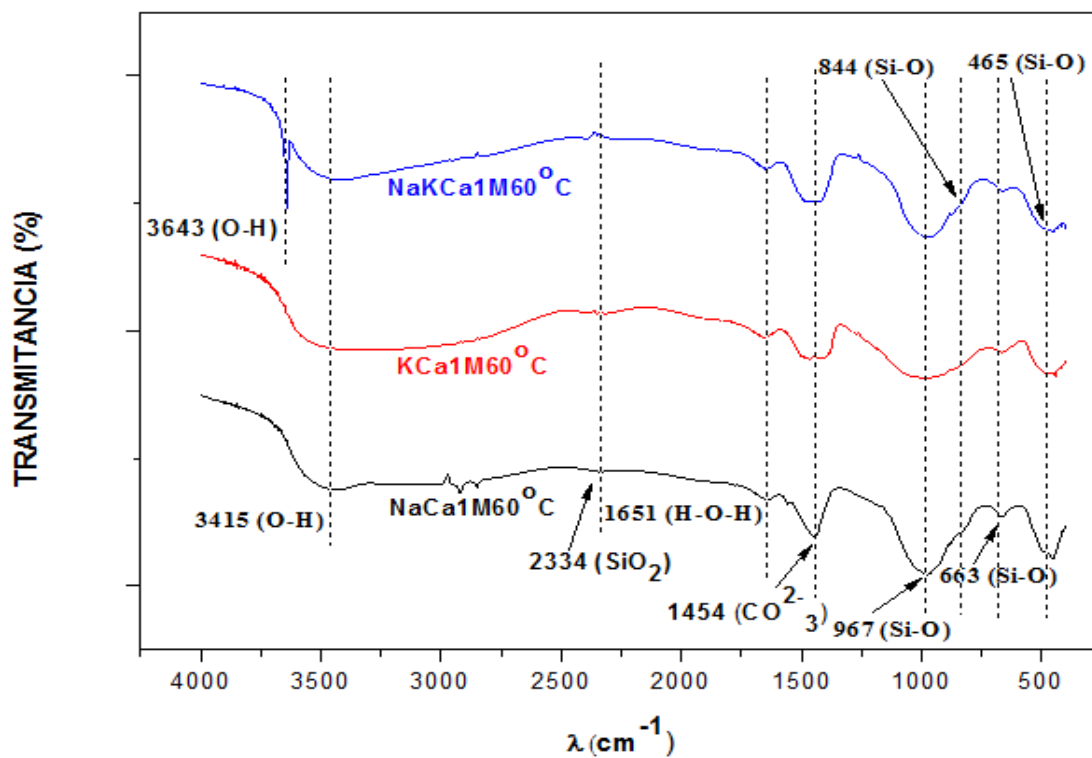


Gráfico 12 - Espectros FT-IR do sistema à 1M60°C.



4.1.5 Análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fotomicrografias abaixo nos fornecem o comportamento dos produtos de reação quanto às suas estruturas morfológicas, com aumentos de 5.000 X e 10.000 X nos modos eletrosecundário e retroespalhado.

No processo de reação dos álcalis em meio aquoso pode ser observada a formação de verrugas e aglomerados. Tal efeito é mais acentuado no processo de reação com o álcali sódio, apresentando quantidades de verrugas aglomeradas nas temperaturas de 40°C e 60°C, com texturas indefinidas similares, isto leva à conclusão que a temperatura não influenciou significativamente no processo de reação. Desta forma há evidência que o íon Na^+ é favorável à formação de géis como C-S-H e álcali sílica (RAA).

NaCa1M40°C

Figura 15 - Fotomicrografia do produto de síntese NaCa1M40°C.

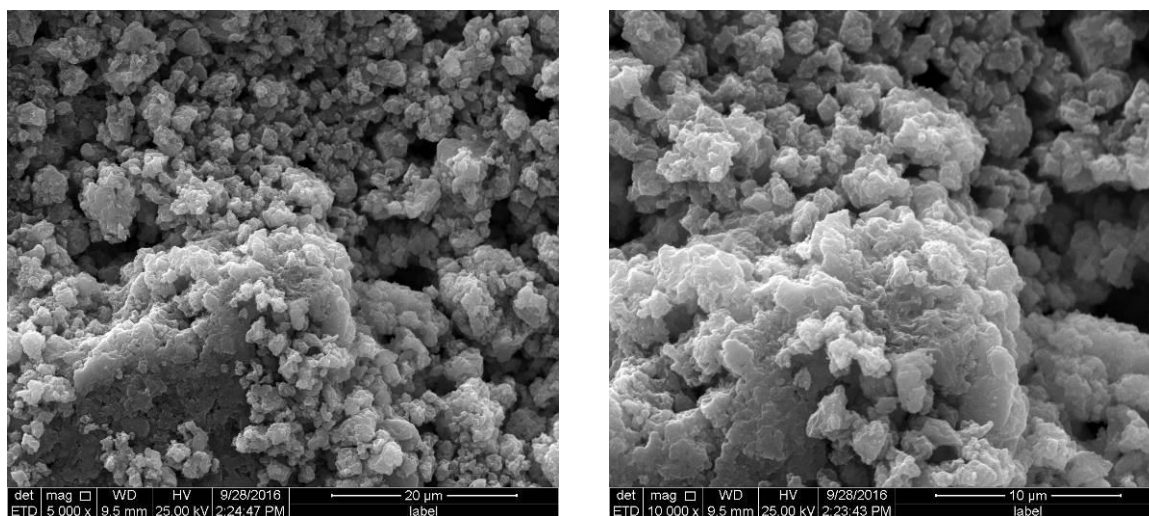
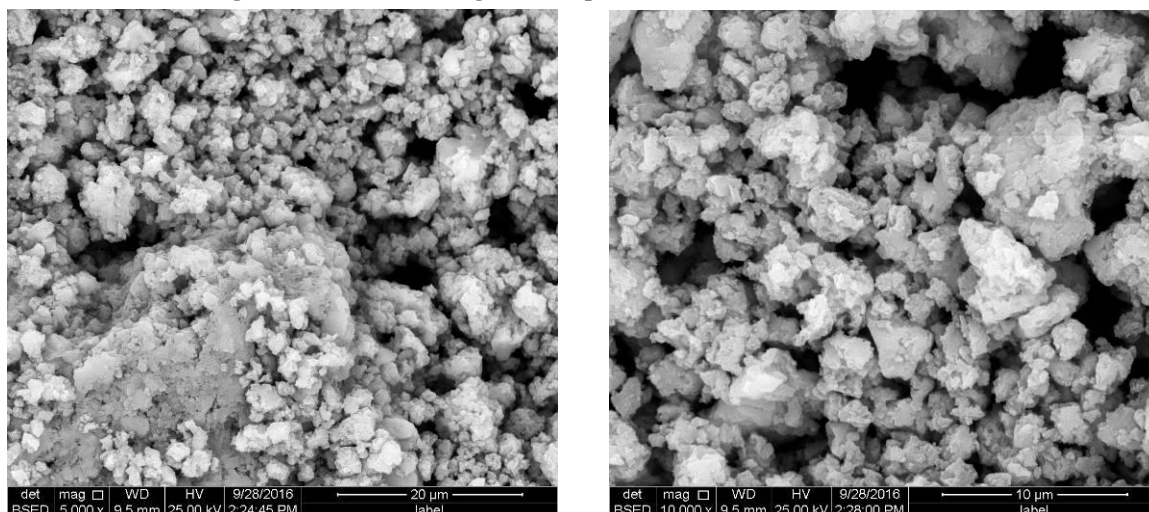


Figura 16 - Fotomicrografia do produto de síntese NaCa1M40°C



KCa1M40°C

Figura 17 - Fotomicrografia do produto de síntese KCa1M40°C.

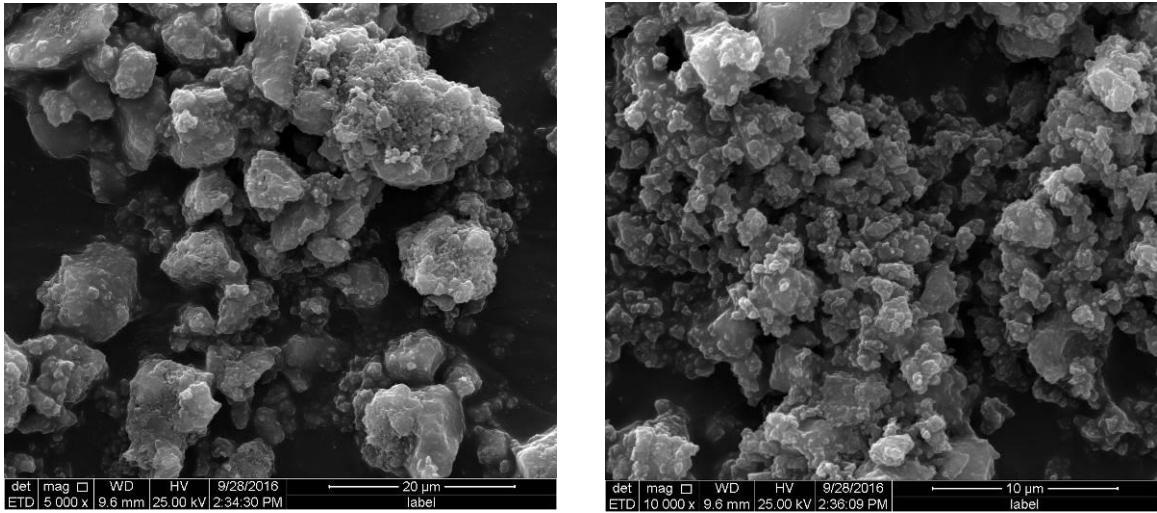
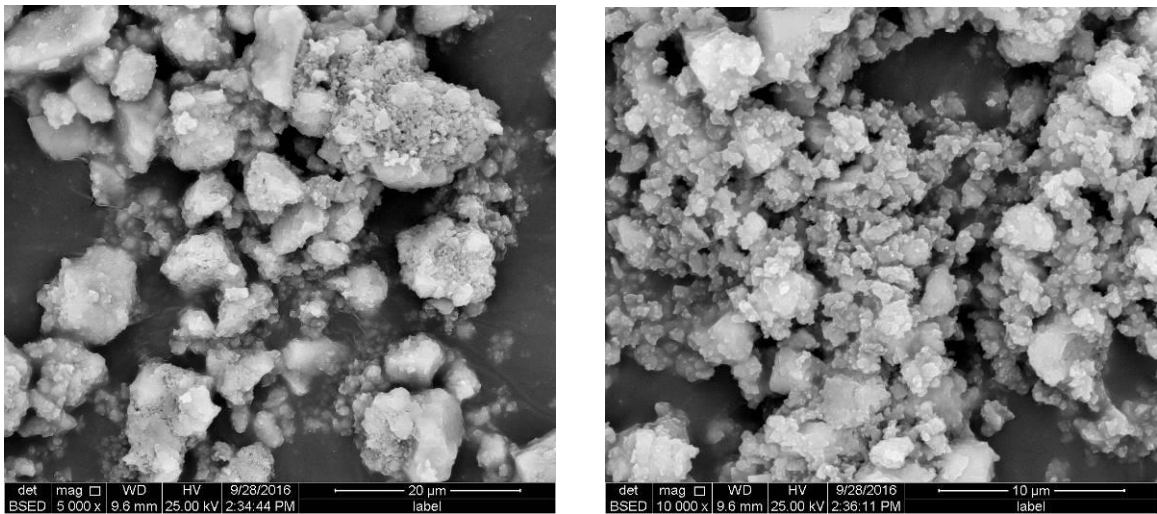


Figura 18 - Fotomicrografia do produto de síntese KCa1M40°C



NaKCa0,5M40°C

Figura 19 - Fotomicrografia do produto de síntese NaKCa0,5M40°C

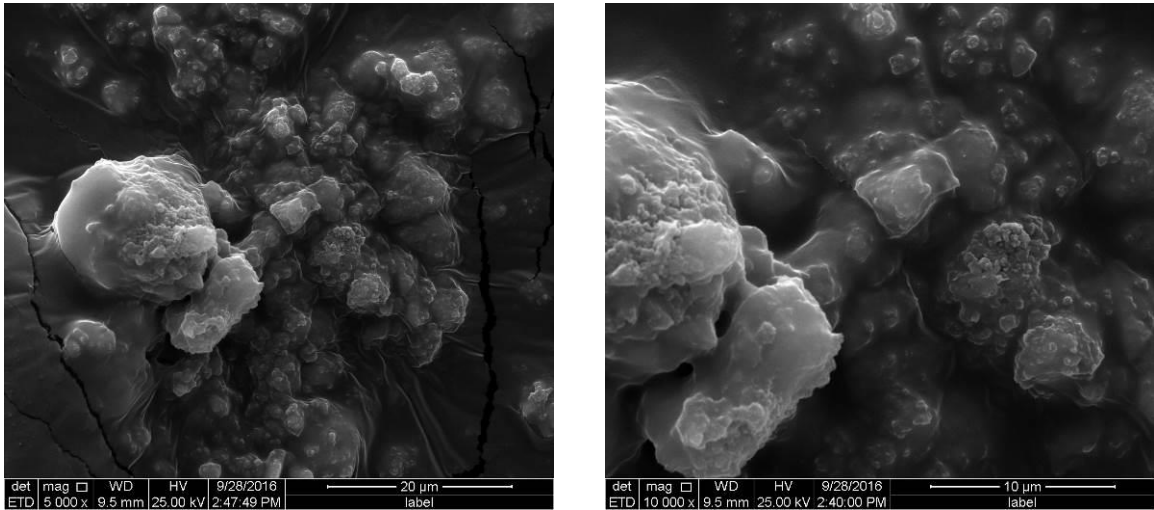
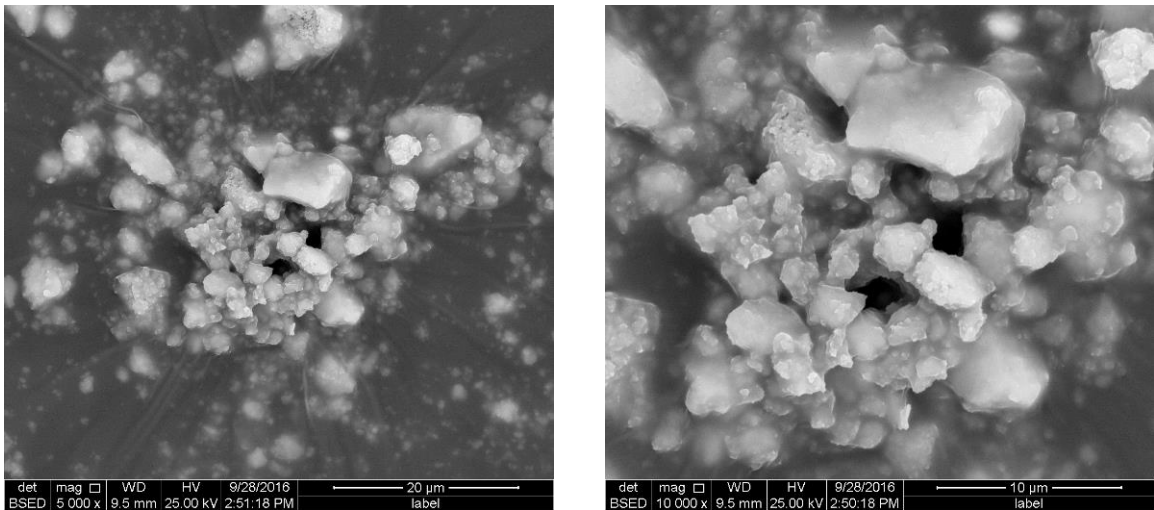


Figura 20 - Fotomicrografia do produto de síntese NaKCa0,5M40°C



NaCa1M60°C

Figura 21 - Fotomicrografia do produto de síntese NaCa1M60°C

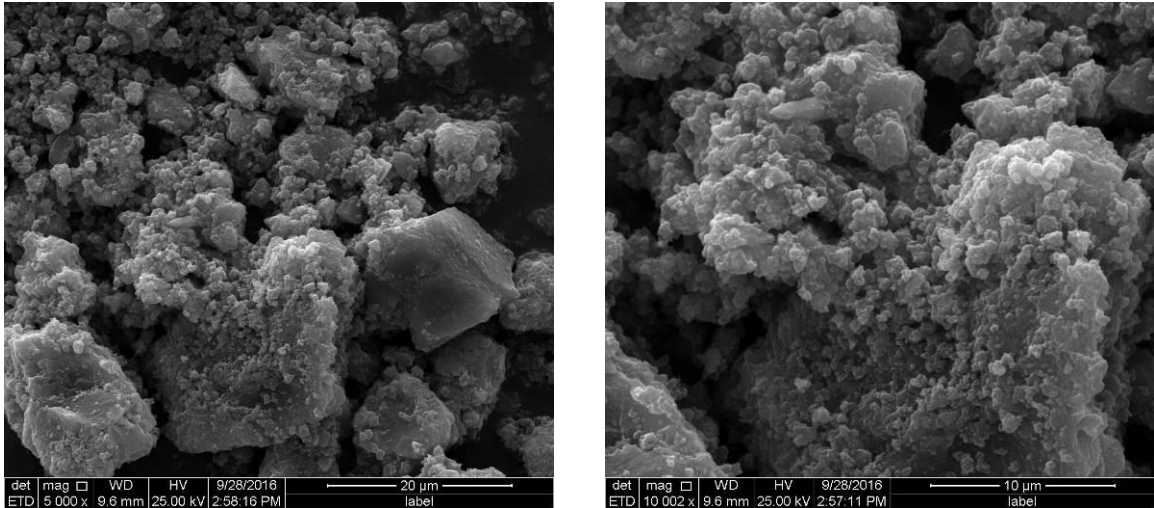
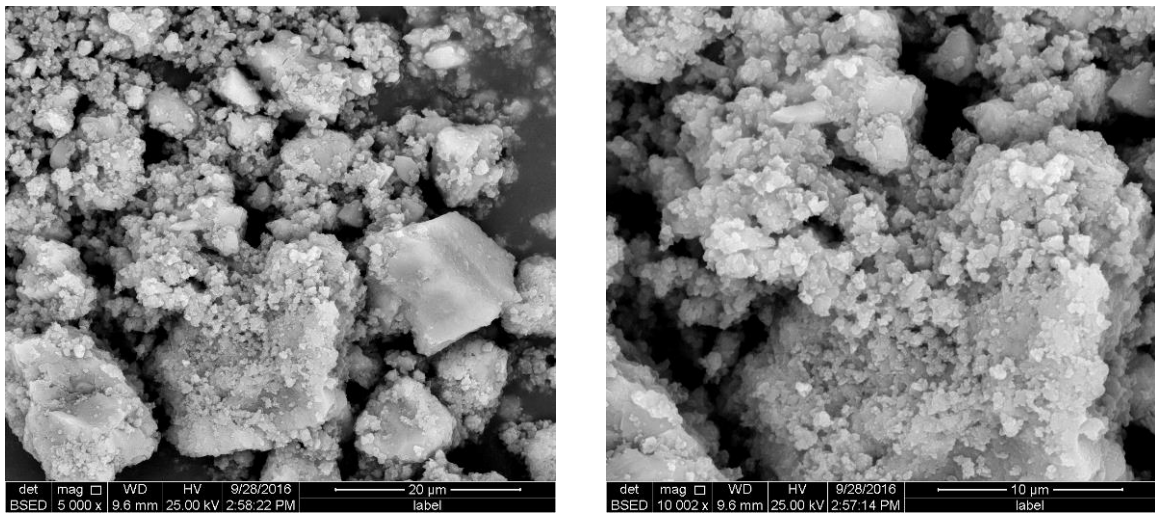


Figura 22 - Fotomicrografia do produto de síntese NaCa1M60°C.



KCa1M60°C

Figura 23 - Fotomicrografia do produto de síntese KCa1M60°C.

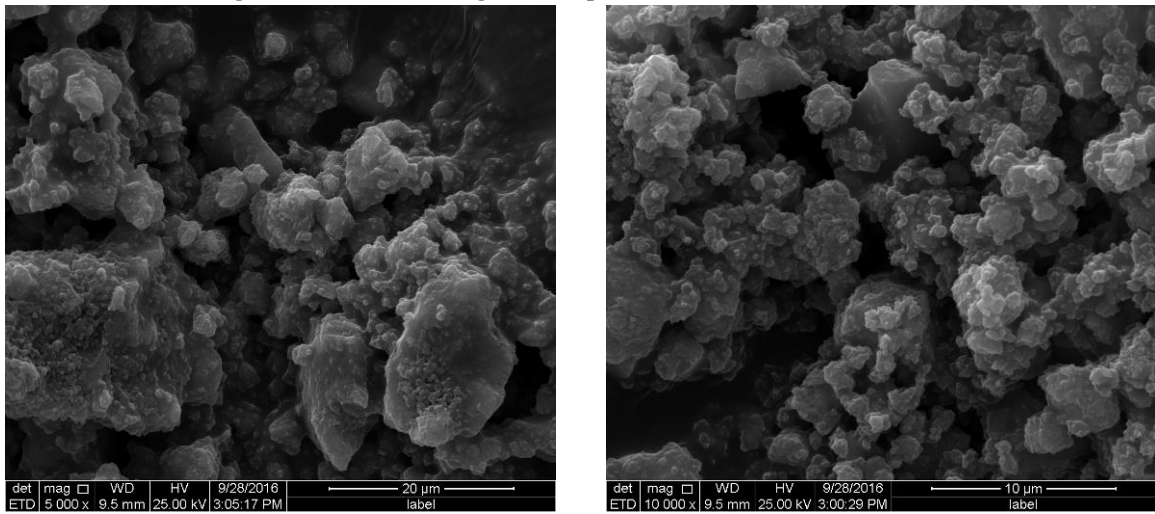
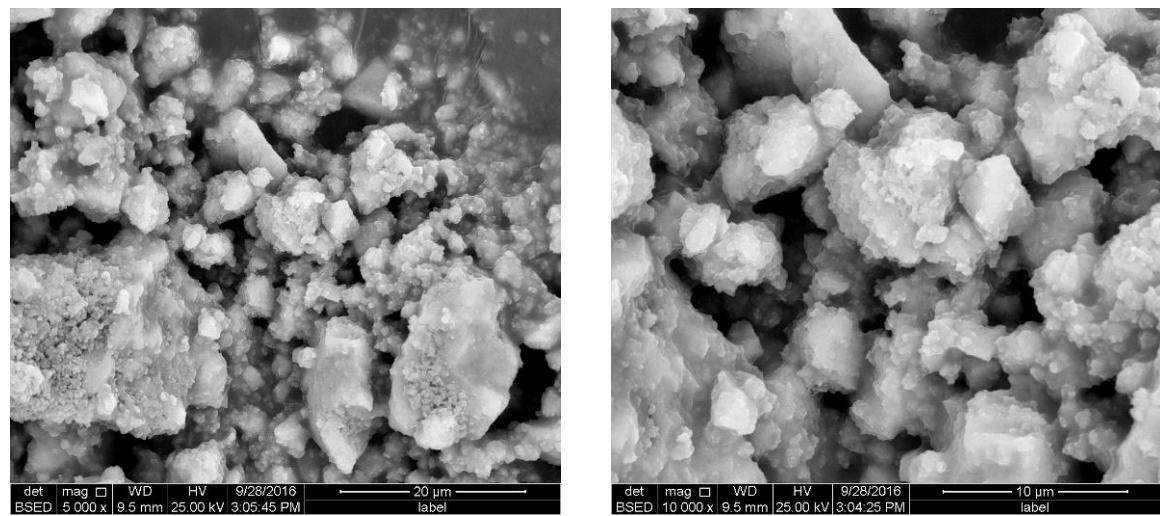


Figura 24 - Fotomicrografia do produto de síntese KCa1M60°C



NaKCa0,5M60°C

Figura 25 - Fotomicrografia do produto de síntese NaKCa0,5M60°C

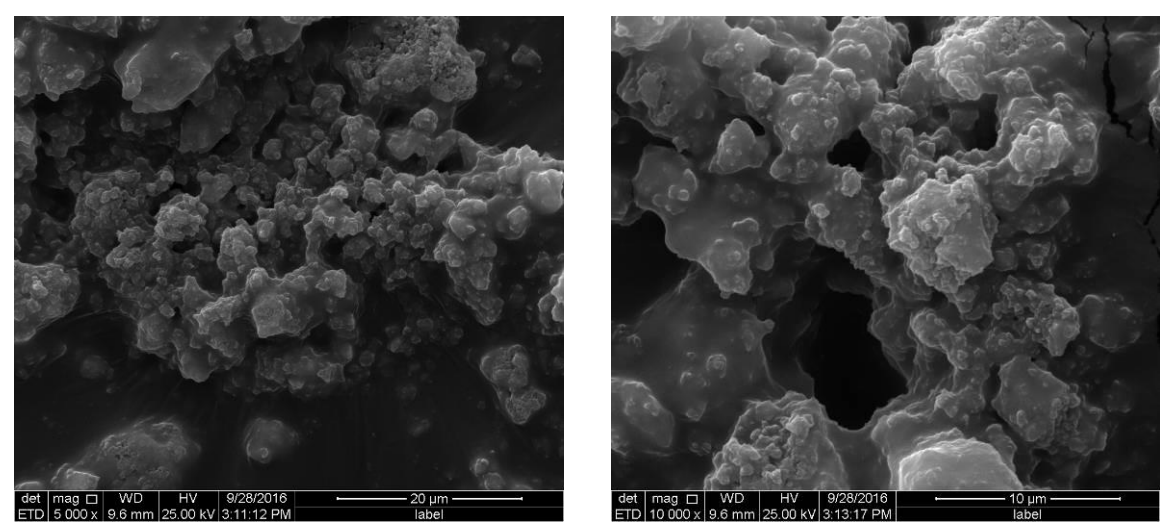
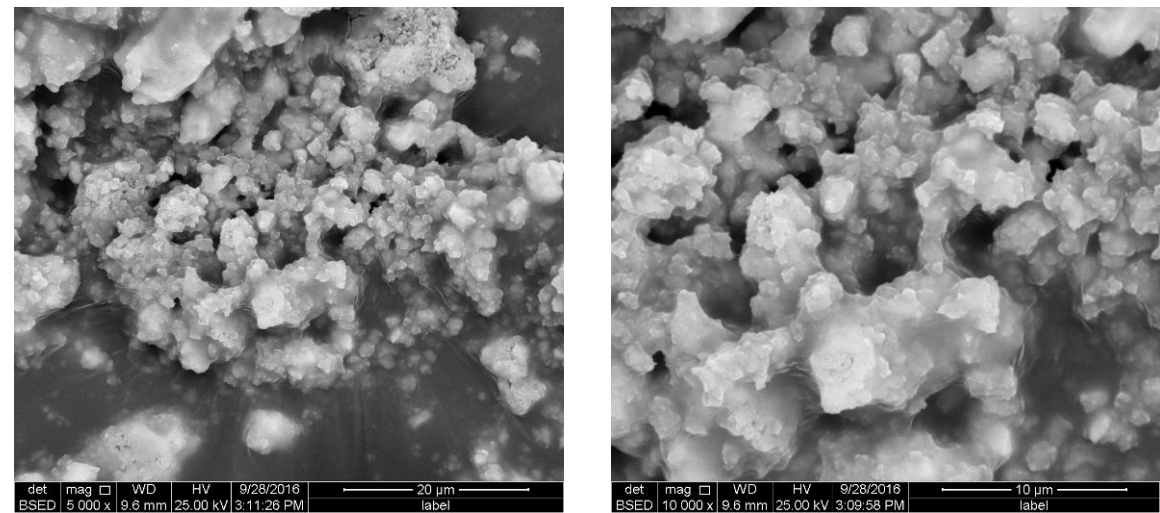


Figura 26 - Fotomicrografia do produto de síntese NaKCa0,5M60°C



CAPÍTULO V

5 CONCLUSÃO

Os principais resultados obtidos na síntese do sistema $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{M}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ em meio aquoso são apontados a seguir:

- As matérias primas foram caracterizadas por meio de técnicas microanalíticas, apresentando potencial, devido a presença de SiO_2 e álcalis, para formação de novos produtos, tendo como principais produtos os géis C-S-H e álcali sílica.
- A síntese em meio aquoso originou como produto de reação os géis C-S-H e álcali sílica, estes foram caracterizados por técnicas microanalíticas com intuito de determinar sua composição química e sua estrutura morfológica, e os resultados evidenciam que houve a formação do gel em todas as reações, com mais intensidade nas que contêm o íon sódio.
- A caracterização (MEV) dos géis sintetizados nesta pesquisa mostrou que existe pouca ou nenhuma diferença morfológica com a variação da relação Ca/Si. Tais aspectos sugerem que a variação de temperatura de 40°C para 60°C não influenciou significativamente a cinética das reações.
- A relação Ca/Si dos produtos de reação foi calculada a partir dos dados de fluorescência de raio-X e de TGA, ficando esta relação entre 0,9 e 1,39, o que caracteriza a evidência do gel como sendo C-S-H (I), o qual tem estrutura similar ao cristal de tobermorita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDOLHOSSEINI QOMI, M.J., et al., Combinatorial molecular optimization of cement hydrates, 2014.
- ALACRON-RUIZ, L.; PLATRET, G.; MASSIEU, E.; EHRLACHER, A. The use of thermal analysis in assessing the effect of temperature on a cement paste, 2004.
- ALMEIDA, T. S. Efeito da Temperatura, Molaridade e do tipo de Álcali na formação e microestrutura do gel de RAA. Universidade Federal da Paraíba, 2015, Tese de Doutorado.
- ALVEZ, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. Cadernos Temáticos. Química Nova na Escola. 2001.
- ANJOS, M. A. S.; CAMÕES, A.; JESUS. C.; DUARTE. F. Avaliação da hidratação de pastas cimentícias com elevados teores de adições minerais, 2012.
- APOSTILA, CAPÍTULO 5: Algumas Técnicas de Caracterização de Materiais.
- APOSTILA - CAPÍTULO 2, PUC-Rio: Difração de raios X e método de rietveld.
- ARAÚJO, R.C.L.; RODRIGUES, L.H.V.; FREITAS, E.G.A. Materiais de construção. Rio de Janeiro, 2000 – Apostila.
- BARROS, C. Apostila de Vidros: Materiais de Construção, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Sul-Rio-Grandense – Pelotas, 2010.
- CALVO, J. L. G.; MORENO, M. S.; ALONSO, M. C. A.; LÓPEZ, A. H. and OLMO, J. G. Study of the Microstructure Evolution of Low-pH Cements Based on Ordinary Portland Cement (OPC) by Mid- and Near-Infrared Spectroscopy, and Their Influence on Corrosion of Steel Reinforcement, 2013.
- CAPUTO, H. P. Mecânica dos Solos e Suas Aplicações - Mecânica das Rochas, Fundações e Obras de Terra – Vol. 2, 7ª Ed., 2015.
- CHATTERJEE, A. K. “X-Ray Diffraction”, HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Principles, Techniques, and Applications, Ed. V. S. Ramachandran, And James J. Beaudoin, 2000.
- CHOLLETA, M.; HORGNIESB, M. Analyses of the surfaces of concrete by Raman and FT-IR spectroscopies: comparative study of hardened samples after demoulding and after organic post-treatment, 2010.
- CONG X –D.; KIRKPATRICK R. J.; DIAMOND S. ²⁹Si MAS NMR SPECTROSCOPIC INVESTIGATION OF ALKALI SILICA REACTION PRODUCT GELS. Cement and Concrete Research, vol. 23, pp.811-823, 1993.
- COUTO, T. A. Reação Álcali-agregado: Estudo do fenômeno em rochas silicosas. Goiânia, Escola de Engenharia Civil da Universidade Federal de Goiás, 2008. 191 p. Dissertação de Mestrado.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: Aplicações e preparação de amostras, Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, Porto Alegre, 2007.

DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. D. Princípios e Aplicações de Análise Térmica, Universidade de São Paulo – Instituto de Química de São Carlos, 2012 – Apostila.

DENT-GLASSER, L. S.; KATAOKA, N. (1981), “The Chemistry of Alkali-Aggregate Reaction”. Cement and Concrete Research, v. 11, pp. 1-9.

FIGUERÔA, J. P.; ANDRADE, T. - O ataque da Reação Álcali Agregado sobre as estruturas de Concreto: a descoberta pioneira da ocorrência do problema em fundações de pontes e edifícios na Região Metropolitana do Recife – Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2007. 228 p.

FIORINI, E. J. Fourier Transform Infrared Spectroscopy – FTIR - DSIF, UNICAMP.

GARTNER E. M.; MACPHEE D. E. A physico-chemical basis for novel cementitious binders, 2011.

GHOSH, S. N. “IR Spectroscopy”, HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Principles, Techniques, and Applications, Ed. V. S. Ramachandran, And James J. Beaudoin, 2000.

HASPARYK, N.P.; KUPERMAN, S.C.; TORRES, J.R. Estudo de caso envolvendo ataque combinado da RAA e DEF em concreto de fundação de edificação.

HENMI, C.; KUSACHI, I. Clinotobermorite, $\text{Ca}_5\text{Si}_6(\text{O},\text{OH})_{18}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new mineral from Fuka, Okayama Prefecture, Japan, 1992.

In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43., 2012, Maceió - Alagoas. São Paulo: IBRACON, 2012.

HASPARYK, MONTEIRO, P. J. M.; CARASEK, H. Determinação da água adsorvida no estudo das expansões geradas pela reação álcali-agregado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DO CONCRETO, 43., 2001, Foz do Iguaçu. Anais... São Paulo: IBRACON, 2001. p. 1-16. 1 CD ROM.

JUNIOR, M. A. V. M.; PEREIRA, J. A. M. Desvendando a composição química de materiais a partir da técnica de fluorescência de raios-X (Uncovering the chemical composition of materials from the Xrays fluorescence technique).

Kawamura, M., Iwahori, K. ASR gel composition and expansive pressure in mortars under restraint; Department of Civil Engineering, Kanazawa University, Kanazawa, Ishikawa 920-8667, Japan.

LEA’S Chemistry of Cement and Concrete, Ed. Peter C. Hewlett, 2004.

LENG, Y. MATERIALS CHARACTERIZATION: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods - Hong Kong University of Science and Technology.

LOTTHENBACH, B.; LEEMANN, A.; SAOUT, G. L.; WINNEFELD, F.; RENTSCH, D. Alkali-Silica Reaction: the Influence of Calcium on Silica Dissolution and the Formation of Reaction Products, 2011.

LOTTHENBACH, B.; WINNEFELD, F.; ALDER, C.; WIELAND, E.; LUNK, P. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes, 2007.

LUCENA, D. V.; LUCENA, D. V.; SOUTO, C. M. A. R. Formulação de Argamassa Expansiva para Lavra de Rochas Ornamentais utilizando Minérios não-metálicos da Região Nordeste do país, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Estrutura, Propriedades e Materiais. São Paulo: Ed. Pini, 1994.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P.J.M. Concrete: microstructure, properties, and materials. 3.ed. New York: McGraw-Hill, 2006.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais. 3a. ed., São Paulo: Ibracon, 2008.

MENDES, A. N. F. Apostila Química Inorgânica. Universidade Federal Do Espírito Santo, 2014.

NASSAR, E.J.; ÁVILA, L.R.; PEREIRA, P.F.S.; NASSOR, E.C.O.; CESTARI, A.; CIUFFI, K.J.; e CALEFI, P. S., FENILSILICATO DOPADO COM Eu III OBTIDO PELO MÉTODO SOL-GEL, Quim. Nova, Vol. 30, No. 7, 1567-1572, 2007.

NEVILLE, A.M. Propriedades do concreto. Porto Alegre – RS: Ed. Bookman, 5ª Ed. 2016.

NEVILLE, A.M.; J. J. BROOKS. Tecnologia do Concreto. Porto Alegre – RS: Ed. Bookman, 2013.

NGUYEN, D.-T., MICROINDENTATION CREEP OF CALCIUM-SILICATE-HYDRATE AND SECONDARY HYDRATED CEMENT SYSTEMS, in Department of Civil Engineering. University of Ottawa, Canada, 2014.

NICOLEAU, L.; NONAT, A. A new view on the kinetics of tricalcium silicate hydration, 2016.

NONAT, A., The structure and stoichiometry of C-S-H. Cement and Concrete Research 34 (2004) 1521–1528.

OLLIVIER, J-P.; VICHOT, A. Durabilidade do concreto – Bases científicas para a transformação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. São Paulo Ibracon – 2014.

ODLER, I., “Hydration, Setting and Hardening of Portland Cement”, In: Hewlett, P. C. (ed), Lea’s Chemistry of cement and Concrete, Elsevier Science & Technology Books Inc., 2004.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. Biomateriais: Fundamentos e aplicações. 1.ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. 538 p.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. Biomateriais: Fundamentos e aplicações. 2.ed. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2012.

RAMACHANDRAN, V. S.; BEAUDOIN, J. J. HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY - Principles, Techniques, and Applications, 2001.

RICHARDSON, I.G.; Model structures for C-(A)-S-H (I), 2014.

RICHARDSON, I.G.; The calcium silicate hydrates, 2008.

SILVA, A. L. Caracterização Mineralógica por Difração De Raios X e Determinação de Terras Raras Por Icp-MS de Rochas da Região Sul da Bahia. Universidade Federal de Minas Gerais - Escola de Engenharia, 2013. Dissertação de Mestrado.

SILVA, E. L. Química aplicada: Estrutura dos Átomos e Funções Inorgânicas e Orgânicas. 2ª Ed., São Paulo: Érica, 2014.

SANTOS, D. M. C. Desenvolvimento de novos cimentos amigos do ambiente, Instituto Superior Técnico – Lisboa, 2015.

SARKAR, S. L.; AIMIN, X.; JANA, D. “Scanning Electron Microscopy, X-Ray Microanalysis of Concretes”, HANDBOOK OF ANALYTICAL TECHNIQUES IN CONCRETE SCIENCE AND TECHNOLOGY, Principles, Techniques, and Applications, Ed. V. S. Ramachandran, And James J. Beaudoin, 2000.

SWAMY, R. N.; The Alkali-Silica Reaction in Concrete, 1992.

SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W.; Química inorgânica, Bookman; Porto Alegre; 3ª Edição; 2003.

TAYLOR, H. F. W. Cement Chemistry, 1990.

TIECHER, F. Reação álcali-agregado: avaliação do comportamento de rochas do sul do Brasil quando se altera o cimento utilizado. Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006. 182 p. Dissertação de Mestrado.

TREZZA, M. A. Hydration Study of Ordinary Portland Cement in the Presence of Zinc Ions, 2007.

WENDHAUSEN, P. A. P.; RODRIGUES, G. V.; MARCHETTO, O., Análises Térmicas – Apostila, UFSC.

VALDUGA, L. Reação álcali-agregado: mapeamento de agregados reativos no estado de São Paulo. Campinas, Faculdade de Engenharia Civil, Universidade Estadual de Campinas, 2002. 213 p., Dissertação de Mestrado.

VIEIRA, H. Obtenção e Caracterização de Vidros a Base de Lama Vermelha visando a Imobilização de Rejeitos Nucleares. São Paulo, INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES - Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2015. Tese de Doutorado.

www.abc.org.br/conteudo/sustentabilidade/sustentabilidade-do-concreto

www.abcp.org.br/conteudo/imprensa/pesquisa-inedita-e-exclusiva-revela-cenario-do-mercado-brasileiro-de-concreto

YOUNG, J. F., SUN, G., Silicate Polymerization Analysis, 2000.

