

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

**INFLUÊNCIA DA CURA EM AUTOCLAVE NA MICROESTRUTURA, NA
RESISTÊNCIA MECÂNICA E NA FOTOATIVIDADE DE RECOBRIMENTO
DE TiO_2 DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Autor: Dayana Cristina Silva Garcia

Orientador: Roberto Braga Figueiredo

Janeiro/2019

Dayana Cristina Silva Garcia

**INFLUÊNCIA DA CURA EM AUTOCLAVE NA MICROESTRUTURA, NA
RESISTÊNCIA MECÂNICA E NA FOTOATIVIDADE DE RECOBRIMENTO
DE TiO_2 DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutora em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Ciência dos materiais.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2019

G216i Garcia, Dayana Cristina Silva.
Influência da cura em autoclave na microestrutura, na resistência mecânica e na fotoatividade de recobrimento de TiO₂ de materiais cimentícios [manuscrito] / Dayana Cristina Silva Garcia. - 2019. xv, 126 f., enc.: il.

Orientador: Roberto Braga Figueiredo.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Inclui bibliografia.

1. Materiais - Teses. 2. Ciência dos materiais - Teses. 3. Dióxido de titânio - Teses. 4. Microestrutura - Teses. I. Figueiredo, Roberto Braga. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 620(043)

AGRADECIMENTOS

Primeiramente eu gostaria de agradecer a Deus pelo dom da vida.

Ao professor Roberto Braga Figueiredo pela orientação, incentivo, dedicação e presença constante ao longo desses anos. Sou muito grata pelo apoio.

A minha família pelo incentivo e orações.

Aos professores que me auxiliaram com seus conhecimentos.

Aos meus amigos Cláudio, Laísa, Elizeth, Suellen, Jorgimara, Igor, Leandro, Isabela, Amanda, Gustavo, Hugo, Bruno, Moara, Natanel, Nelson, Geciane, Ricardo, Karla e todos os amigos da UFMG. Agradeço em especial aos amigos que me ajudaram nas pesquisas, Marcela Soares e Jéssica Paiva.

Agradeço aos técnicos dos laboratórios de materiais metálicos, DRX, centro de microscopia e de concreto pela ajuda.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas da UFMG (PPGEM) e aos órgãos de fomento, CNPq, CAPES, FAPEMIG pelo auxílio financeiro.

Aos funcionários Maria Aparecida Pacheco e Nelson Azevedo.

E a todas as pessoas que de alguma forma ou de outra contribuíram durante a minha formação.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	v
LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE EQUAÇÕES	xi
LISTA DE ABREVIACÃO E SÍMBOLOS.....	xii
RESUMO.....	xiv
ABSTRACT.....	xv
CAPÍTULO 1 - Considerações iniciais	1
1.1 Objetivos.....	3
CAPÍTULO 2 - Revisão de literatura	4
2.1 Cimento Portland.....	4
2.1.1 Hidratação do cimento.....	4
2.1.2 Fases hidratadas do silicato de cálcio	8
2.1.3 Influência do tratamento térmico.....	11
2.2 Concreto de ultra-alto-desempenho.....	15
2.2.1 Tratamento em autoclave do UHPC	18
2.3 Filme de dióxido de titânio	22
2.4 Técnicas de caracterização	25
2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	25
2.4.2 Processamento de imagens	28
2.4.3 Nanoindentação e dureza.....	31
CAPÍTULO 3 - Procedimento experimental	38
3.1 Matérias primas	38
3.2 Métodos	38
3.2.1 Traços	40
3.2.2 Preparação das amostras	42
3.2.3 Técnicas de caracterização e experimentos	44
CAPÍTULO 4 - Caracterização das matérias primas	51

CAPÍTULO 5 - Utilização da dureza dinâmica e imagens de MEV-BSE para a caracterização de pastas de cimento com adições minerais.....	55
CAPÍTULO 6 - Influência da utilização de materiais ricos em silício na microestrutura e dureza de pastas de cimento Portland com tratamento em autoclave	62
6.1	Influência da sílica ativa e do quartzo moído 62
6.2	Influência do teor de quartzo moído..... 66
6.3	Influência do fator água/aglomerante na microestrutura e na dureza de pastas de cimento com quartzo moído..... 74
6.4	Pastas de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar ou cimento branco 81
CAPÍTULO 7 - Influência do tratamento em autoclave nas propriedades de um concreto com traço de ultra-alto-desempenho - UHPC.....	85
7.1	Determinação do traço..... 85
7.2	Propriedades mecânicas..... 89
7.3	Microestrutura 91
7.4	Discussão dos resultados 96
CAPÍTULO 8 - Avaliação da fotoatividade de filmes de TiO₂ depositado via sol-gel.....	99
8.1	Revestimento de TiO ₂ com cura normal..... 99
8.2	Revestimento de TiO ₂ e com tratamento em autoclave..... 106
8.3	Discussão 114
CAPÍTULO 9 - Considerações finais	116
9.1	Conclusões gerais 116
9.2	Contribuições originais..... 117
9.3	Sugestões de trabalhos futuros 118
REFERÊNCIAS.....	119

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Imagens geradas no microscópio eletrônico de varredura da etringita com longas agulhas e do monossulfato com estrutura hexagonal.	6
Figura 2.2 – Micrografias geradas em microscópio eletrônico de varredura mostrando o CH na forma de cristais prismáticos e o C-S-H com forma indefinida.	7
Figura 2.3 – Micrografias mostrando a morfologia (a) da tobermorita e da (b) xonotlita.	9
Figura 2.4 – Cristais de tobermorita (a) pura, (b) com alumínio, (c) com alumínio e sulfato e (d) com sulfato como substituição de cálcio nas cadeias de silicato.....	10
Figura 2.5 – Formação de diferentes tipos de C-S-H, ao redor de um grão de alita, devido a diferentes condições de tratamento térmico.	11
Figura 2.6 – Resistência à compressão de amostras curadas com diferentes tipos de cura e com diferentes quantidades de adição de escória.	15
Figura 2.7 – Influência do tipo de cura na resistência à compressão do CPR.	19
Figura 2.8 – Resistência à compressão para diferentes temperaturas e tempo de duração.	19
Figura 2.9 – Termogravimetria de amostras de CPR.	20
Figura 2.10 – Porcentagem do Q^0 até Q^4 submetidas a diferentes temperaturas.	21
Figura 2.11 – Porcentagem do Q^0 até Q^4 submetidas a diferentes tempos de duração.	21
Figura 2.12 – Degradação da Rodamina B na superfície de rochas travertinas tempo de 0 e 24 horas de exposição à luz UV.	24
Figura 2.13 – Imagens geradas por BSE de uma pasta de cimento.	27
Figura 2.14 – Massas de etringita e monossulfato formadas em poros.	27
Figura 2.15 – Típica imagem de BSE de pastas de cimento Portland com fator água/cimento de 0,4 e com 200 dias de cura.	28
Figura 2.16 – Histograma de imagem típico das pastas de cimento.	29
Figura 2.17 – Histograma em escala de cinza para amostras com 15 kV e 20 kV e com ampliação de 250x, 500x e 1000x.	30
Figura 2.18 – Histograma em escala de cinza com redução de contraste.	30

Figura 2.19 – Histograma em escala de cinza e suas respectivas linhas de divisão de cada uma regiões do concreto confeccionado com adição de escória de auto forno.....	31
Figura 2.20 – Curva de carga de penetração em função da profundidade da indentação.....	32
Figura 2.21 – Curva de profundidade em função da dureza irregulares devido (a) instabilidade de contanto com o penetrador e (b) mudança de fase devido a presença de poros.....	33
Figura 2.22 – Imagem (a) obtida no MEV e mapas de (b) módulo de elasticidade e (c) dureza.	35
Figura 2.23 – Curvas carga em função da profundidade de indentação das principais fases de pastas de cimento endurecidas.	36
Figura 3.1 – Fluxograma de elaboração do trabalho	39
Figura 3.2 – Histograma em escala de cinza e escolha das linhas de divisão	47
Figura 3.3 – Esquema para a determinação do número de pixels com tons avermelhados	50
Figura 4.1 – Curvas granulométricas dos materiais utilizados	52
Figura 4.2 – Morfologia das partículas dos materiais utilizados obtidos por MEV-SE.....	53
Figura 4.3 – Difratogramas do cimento CP V, sílica ativa, CBCA, quartzo moído e cimento branco.....	54
Figura 5.1 – Difratogramas das diferentes pastas de cimento	55
Figura 5.2 – Imagem de MEV-BSE da pasta com 20% de sílica ativa e seu respectivo histograma em escala de cinza	56
Figura 5.3 – Imagens de MEV-BSE e segmentação de imagens das pastas de cimento	58
Figura 5.4 – Curvas de carregamento e descarregamento dos principais compostos presentes nas pastas	59
Figura 6.1 – Difratogramas das pastas de cimento com tratamento em autoclave e com 0%, 5% ou 25% de sílica ativa	62
Figura 6.2 – Difratogramas das pastas de cimento com tratamento em autoclave e com 0%, 5% ou 25% de quartzo moído	63

Figura 6.3 – Imagens de MEV-BSE e segmentação de imagens das pastas de cimento com 25% de sílica ativa e das pastas com 25% de quartzo moído com tratamento em autoclave	64
Figura 6.4 – Difrátogramas para as pastas de cimento preparadas com fator água/aglomerante de 0,20 e diferentes quantidades de substituição de cimento por quartzo moído.....	67
Figura 6.5 – Espectros FTIR das pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20 e diferentes quantidades de quartzo moído como substituição parcial da massa de cimento Portland	68
Figura 6.6 – Mapas de composição química das pastas de cimento com diferentes quantidades de quartzo moído e fator água/aglomerante de 0,20.....	70
Figura 6.7 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com diferentes teores de quartzo moído e fator água/aglomerante de 0,20	71
Figura 6.8 – Dureza e módulo de elasticidade das pastas de cimento em função da quantidade de quartzo	72
Figura 6.9 – Difrátogramas das pastas de cimento com 30% de quartzo moído, diferentes fatores água/aglomerante e tratamento em autoclave	75
Figura 6.10 – Espectros FTIR das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fator água/aglomerante.....	76
Figura 6.11 – Mapas de composição química das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante	77
Figura 6.12 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante	78
Figura 6.13 – Imagens do (a) hidróxido de cálcio, (b) tobermorita em formato de placa, (c) tobermorita com formato de placas e fibrosas e xonotlita e (d) agulhas de xonotlita	79
Figura 6.14 – Dureza e módulo de elasticidade das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante	80
Figura 6.15 – Difrátogramas das pastas de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar e com cimento branco.....	81
Figura 6.16 – Espectros FTIR das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco	82

Figura 6.17 – Mapas de composição química das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco.....	83
Figura 6.18 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco.....	83
Figura 7.1 – Método dos mínimos quadrados em função da relação areia/cimento para misturas com diferentes quantidades de sílica ativa.....	85
Figura 7.2 – Método dos mínimos quadrados em função da relação areia/cimento para misturas com diferentes quantidades de quartzo moído e teor fixo de 25% de sílica ativa.....	86
Figura 7.3 – Distribuição das partículas de cimento e areia, curva referência do modelo modificado de Andreasen e Andersen e a distribuição das misturas escolhidas.....	87
Figura 7.4 – Consistência do concreto em função da quantidade de aditivo e do fator água/cimento.....	89
Figura 7.5 – Resistência à compressão das amostras com cura normal e cura em autoclave.....	90
Figura 7.6 – Valores de porosidade total e porosidade aberta das amostras com cura normal e com tratamento em autoclave.....	91
Figura 7.7 – Difrátogramas do concreto com diferentes fatores água/aglomerante e tratamento em autoclave.....	92
Figura 7.8 – Microestrutura representativa dos concretos com tratamento em autoclave.....	93
Figura 7.9 – Cristais de (a) tobermorita e (b) cristais em formato de placas formando estruturas esféricas.....	94
Figura 7.10 – Imagens representativas com ampliação de 2500x dos concretos com diferentes quantidade de água e com tratamento em autoclave.....	95
Figura 8.1 – Superfície das amostras revestidas com 0, 1 ou 5 camadas de filme de TiO_2 e cura normal.....	100
Figura 8.2 – Gotas nas pastas com cura normal e (a) sem quartzo e (b) com 30% de quartzo moído com diferentes tempos de exposição à UV.....	101
Figura 8.3 – Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à luz UV.....	102

Figura 8.4 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento sem quartzo moído e com cura normal	103
Figura 8.5 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e com cura normal	104
Figura 8.6 – Perda da coloração rosa da Rodamina B com o tempo de exposição à UV.....	105
Figura 8.7 – Difratoogramas das pastas de cimento sem quartzo moído e com diferentes camadas de TiO_2	106
Figura 8.8 – Difratoogramas das pastas de cimento com quartzo moído e com diferentes camadas de TiO_2	107
Figura 8.9 – Superfície das amostras revestidas com 0, 1 ou 5 camadas de filme de TiO_2 e com tratamento em autoclave	108
Figura 8.10 – Gotas na superfície das amostras após exposição à luz UV.....	109
Figura 8.11 – Variação do ângulo de contato com o tempo de exposição à luz UV	110
Figura 8.12 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento sem quartzo moído e com tratamento em autoclave	111
Figura 8.13 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento com 30% quartzo moído e com tratamento em autoclave	112
Figura 8.14 – Perda da coloração rosa da Rodamina B com o tempo de exposição à UV.....	113

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Diferentes condições para a formação de fases cristalinas de C-S-H.....	9
Tabela 2.2 – Número atômico, massa atômica e coeficiente de retroespalhamento dos principais compostos químicos presentes no cimento Portland.....	25
Tabela 2.3 – Número atômico médio e o coeficiente de retroespalhamento das principais fases do cimento Portland.....	26
Tabela 3.1 – Quantidade de materiais para o traço de UHPC	42
Tabela 4.1 – Composição química dos materiais utilizados.....	51
Tabela 4.2 – Massa específica dos materiais utilizados.....	51
Tabela 5.1 – Média dos valores de dureza para as diferentes fases das pastas de cimento	60
Tabela 6.1 – Dados de dureza e módulo de elasticidade do C-S-H das pastas de cimento	65

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1 – Reação de hidratação do C_3A	5
Equação 2.2 – Reação de hidratação do C_3A com gipsita	5
Equação 2.3 – Conversão da etringita em monossulfato.....	5
Equação 2.4 – Hidratação adicional do C_3A após ter sido formado monossulfato.....	5
Equação 2.5 – Reação de hidratação simplificada do C_3S	7
Equação 2.6 – Reação de hidratação simplificada do C_2S	7
Equação 2.7 – Relação entre porosidade e resistência mecânica de Balshin	16
Equação 2.8 – Relação entre porosidade e resistência mecânica de Ryshkewitch.....	16
Equação 2.9 – Relação entre porosidade e resistência mecânica de Schiller	16
Equação 2.10 – Relação entre porosidade e resistência mecânica de Hasselmann	16
Equação 2.11 – Fator de empacotamento pelo modelo modificado de Andreasen e Andersen	17
Equação 2.12 – Método dos mínimos quadrados	17
Equação 2.13 – Módulo de indentação	33
Equação 2.14 – Dureza	33
Equação 2.15 – Cálculo do módulo de elasticidade e coeficiente de poisson	34
Equação 3.1 – Massa específica	44
Equação 3.2 – Porosidade total	48
Equação 3.3 – Porosidade aberta	48

LISTA DE ABREVIACÃO E SÍMBOLOS

- A – Área de projeção da marca de penetração
- BSE – Elétrons retroespalhados
- CB – Cimento branco
- CBCA – Cinza de bagaço de cana de açúcar
- C_3A – Aluminato tricálcico
- C_4AF – Ferroaluminato tetracálcico ou brownmillerita
- C_4AH_{13} – Aluminato de cálcio hidratado
- $C_4A\bar{S}H_{12}$ – Monossulfato de cálcio hidratado
- $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ – Etringita
- CH – Hidróxido de cálcio
- CP – Cimento Portland comum
- CPR – Concreto de pós reativos
- C/S – Relação Ca/Si
- C_2S – Belita ou silicato dicálcico
- C_3S – Alita ou silicato tricálcico
- $C\bar{S}H_2$ – Gipsita
- C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
- C-S-H IP – *Inner* silicato de cálcio hidratado
- C-S-H OP – *Outer* silicato de cálcio hidratado
- d – Distância interplanar
- D – Tamanho das partículas (μm)
- D_{max} – Tamanho máximo das partículas (μm)
- D_{min} – Tamanho mínimo das partículas (μm)
- EDS – Espectroscopia por dispersão de energia
- F – Cinza volante
- f a/agl. – Fator água/aglomerante
- G – Escória de alto-forno
- H – Água
- H – Dureza
- h – Profundidade da indentação

- M – Módulo de indentação
- MEV – Microscópio eletrônico de varredura
- MMQ – Método dos mínimos quadrados
- m_u – Massa úmida
- m_s – Massa seca
- m_{sub} – Massa submersa
- n – Número inteiro
- P – Carga
- P(D) – Fração dos sólidos menores do que o tamanho D
- P_T – Porosidade total
- P_A – Porosidade aberta
- q – Módulo de distribuição
- Q^0 – Compostos anidros na ^{29}Si NMR
- Q^1 , Q^2 e Q^3 – Compostos hidratados na ^{29}Si NMR
- Q^4 – Sílica ativa ou quartzo no ^{29}Si NMR
- Ts – Tempo de pega
- SE – Elétrons secundários
- SNT – Técnica de estatística de nanoindentação
-
- Θ – Ângulo de difração
- ν – Coeficiente de Poisson do material
- ν_{tip} – Coeficiente de Poisson da ponta do penetrador
- μ – Comprimento de onda dos raios X incidente
- E_{tip} – Módulo de elasticidade da ponta do penetrador
- η_b – Número de elétrons captado no detector de elétrons retroespalhados
- η_{bs} – Número de elétrons que é retroespalhado

RESUMO

Os materiais cimentícios são utilizados em várias áreas da construção civil. Uma forma de aumentar sua resistência mecânica em idades iniciais e durabilidade é por meio de tratamentos térmicos e hidrotermais. Isso acontece, pois, tanto as reações de hidratação do cimento como as reações pozolânicas são aceleradas e formam uma microestrutura mais densa e menos porosa. Além disso, com o tratamento térmico é possível obter fases cristalinas de TiO_2 levando ao efeito autolimpante de filmes depositados em elementos construtivos. O tratamento térmico pode ser realizado em fornos, cura a vapor ou em autoclave. O tratamento hidrotermal (autoclave) permite a formação de fases cristalinas de silicato de cálcio hidratado (C-S-H) como xonotlita e tobermorita, e de TiO_2 em baixas temperaturas. Além disso, é necessária a utilização de uma fonte externa rica em silício para evitar a formação de $\alpha\text{-C}_2\text{SH}$. O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tratamento em autoclave na microestrutura e nas propriedades de pastas de cimento com diferentes traços e materiais constituintes, em concreto com traço de ultra-alto-desempenho (UHPC) e nas atividades fotoinduzidas de filmes de TiO_2 depositados na superfície de pastas de cimento. As amostras foram submetidas a tratamento em autoclave a 220°C , com pressão de 20 atm, por 8 horas. Para a caracterização microestrutural foram utilizadas as técnicas de DRX, MEV, EDS, FTIR. As propriedades mecânicas foram estimadas por meio de medidas de dureza e módulo de elasticidade do C-S-H e ensaios de resistência à compressão do concreto. Os maiores valores de dureza e módulo de elasticidade foram encontrados nas pastas com teor de quartzo moído de 30 e fator água/aglomerante de 0,20. O tratamento em autoclave de um concreto com traço de UHPC permitiu a formação de cristais de C-S-H, contudo não foi verificado um aumento considerável da resistência à compressão. Por fim, as amostras com a deposição do filme de TiO_2 e que foram autoclavadas apresentaram atividade fotoinduzida evidenciada pela redução do ângulo de contato estático da água.

Palavras chave: Tratamento hidrotermal; autoclave; xonotlita; tobermorita; concreto de alto-desempenho; revestimentos de TiO_2 ; sol-gel.

ABSTRACT

Cementitious materials are widely used in modern constructions. Heat treatment of cementitious materials is used in order to accelerate cement hydration and pozzolanic reaction and consequently improves mechanical properties at early age and durability of cement-based materials. Moreover, heat or hydrothermal treatment has been widely used for the crystallization of titania, and in this case, it is possible to create self-cleaning films on the surface of building materials. Heat treatment of cement-based materials is done in the oven, steam curing or under hydrothermal conditions (autoclave). Under hydrothermal conditions, C-S-H gel can convert to crystalline phases such as tobermorite and xonotlite and the autoclave curing allows the crystallization of titania under mild temperature. However, it is preferred to add pozzolanic materials to prevent α -C₂SH formation. Therefore, the aim of this present work was to investigate the influence of autoclave curing in the microstructure and the mechanical properties of Portland cement-based materials and the photoactivity of TiO₂ films. The samples were autoclaved under a 20 atm pressure for 8 hours at 220°C. The microstructure was characterized by elemental distribution X-ray maps, XRD, SEM, and FTIR. The mechanical properties such as hardness and elastic modulus of C-S-H and the compressive strength of the concrete were done. The results show that samples with a water-to-binder ratio of 0.20 and 30% of cement replacement exhibited the higher values of hardness and elastic modulus. The autoclave curing of concrete with UHPC mix proportion allowed the formation of C-S-H crystals, however, the heat treatment did not increase significantly the compressive strength. The Portland cement pastes with TiO₂ films and autoclave curing exhibited a lower static contact angle.

Keywords: Hydrothermal treatment; autoclave; xonotlite; tobermorite; high performance concrete; sol-gel; solution-deposited amorphous TiO₂.

CAPÍTULO 1 - Considerações iniciais

Os materiais cimentícios são bastante versáteis e podem ser utilizados em várias aplicações diferentes, como por exemplo: confecção de elementos estruturais, produtos pré-moldados e argamassas de assentamento e revestimento. A grande utilização do concreto como material estrutural acontece devido a sua facilidade em ser moldado e fácil execução, boa resistência mecânica à compressão, passivação das armaduras de aço e custo baixo em comparação com outros materiais estruturais. As argamassas também apresentam funções distintas sendo utilizadas para assentamento de alvenarias, regularização de pisos, proteção das unidades de alvenaria, estanqueidade, camadas de revestimento aparente, etc. No caso de estruturas aparentes de concreto ou até mesmo de argamassas em fachadas, é comum a formação de manchas devido à umidade, formação de mofos e a deposição de compostos orgânicos e inorgânicos na superfície. Uma maneira de contornar essa situação é por meio da deposição de filmes com características autolimpantes.

As propriedades dos compostos cimentícios também dependem de suas microestruturas. Sabe-se que a microestrutura é influenciada por vários fatores como o fator água/cimento, o tamanho das partículas, os materiais utilizados, as condições de conformação, as condições de cura e a presença de filmes na superfície, etc. Com relação à cura, as curas com aplicação de temperatura permitem que as reações de hidratação e pozolânicas sejam aceleradas e assim, são formadas microestruturas mais densas. Além disso, a presença de filmes na superfície dos materiais cimentícios pode alterar ou conferir novas propriedades, como por exemplo, as atividades fotoinduzidas de filmes de dióxido de titânio.

O tratamento térmico ou hidrotermal é responsável por modificar a microestrutura e conseqüentemente as propriedades mecânicas e a durabilidade dos compostos cimentícios. Nesse caso, o tratamento térmico pode ser realizado em fornos, cura a vapor ou tratamento térmico em autoclave. Contudo, geralmente as melhores propriedades mecânicas e de durabilidade são encontradas quando utilizadas condições hidrotermais, ou seja, com tratamento em autoclave (CWIRZEN, 2007; YAZİCİ, 2007).

Além disso, o tratamento hidrotermal permite a cristalização do TiO_2 em temperaturas mais baixas (LI *et al.*, 2005).

O tratamento em autoclave de compostos cimentícios proporciona várias vantagens. Em temperaturas superiores a 150°C o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) começa a se cristalizar. De acordo com Tam e Tam (2012), geralmente fases cristalinas do silicato de cálcio hidratado são responsáveis por aumentar a resistência mecânicas dos concretos. Contudo, Yazici, *et al.* (2009) afirmam que a completa conversão do C-S-H amorfo em cristais é prejudicial para a resistência mecânica. Embora existam várias fases cristalinas de C-S-H em pastas de cimento, as mais citadas na literatura são a tobermorita e a xonotlita. A tobermorita é uma fase intermediária entre a xonotlita e o C-S-H amorfo e é caracterizada por cristais estáveis e com relação Ca/Si de 0,83. Por outro lado, a xonotlita se forma em temperaturas mais altas do que a tobermorita e apresenta relação Ca/Si de aproximadamente 1,0 (RICHARDSON, 2008). Além disso, há indícios que a formação da xonotlita acontece mais facilmente quando é adicionado quartzo moído ao invés de sílica ativa (LUKE, 2004).

O dióxido de titânio é um material bastante versátil por causa de sua alta estabilidade à luz UV, baixa energia de *band gap*, além de não ser tóxico. Sob a exposição à radiação ultravioleta o TiO_2 apresenta atividade fotoinduzida de super-hidrofilicidade e de fotocatalise de compostos orgânicos e inorgânicos. Essas duas propriedades são desejáveis em materiais autolimpantes. Além disso, a fotoatividade do TiO_2 é altamente influenciada pela estrutura cristalina. Nesse caso, o anatásio apresenta maior fotoatividade, ao passo que o TiO_2 amorfo apresenta fotoatividade muito baixa. É comum a utilização da síntese sol-gel para a obtenção de solução de TiO_2 e nanocristais de anatásio são formados devido a um tratamento térmico da solução sol-gel. Assim, geralmente a solução cristalina é depositada diretamente na superfície do material. Uma maneira de determinar as modificações das propriedades micromecânicas dos compostos hidratados de pastas de cimento é por meio da técnica de nanoindentação. Neste caso, são utilizados equipamentos de nanoindentação acoplados com o microscópio eletrônico de varredura, permitindo a localização exata de cada fase onde a indentação foi realizada. Isto permite a criação de mapas de dureza e a interpretação

mais precisa dos resultados (CHEN *et al.*, 2010). Acredita-se que as melhorias das propriedades mecânicas e da atividade fotoinduzida de materiais cimentícios submetidos a tratamento em autoclave podem levar a uma nova aplicação para estes materiais.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do tratamento em autoclave na microestrutura e na resistência mecânica de pastas de cimento e de um concreto com traço de UHPC e na funcionalização de recobrimento de TiO_2 em materiais cimentícios.

Os objetivos específicos foram:

- Verificar a formação de cristais de silicato de cálcio hidratado devido à ação da sílica ativa ou do quartzo moído em pastas de cimento com tratamento em autoclave;
- Avaliar a influência do teor de quartzo moído na microestrutura e na dureza do silicato de cálcio hidratado em pastas de cimento com tratamento em autoclave;
- Avaliar a influência do fator água/aglomerante na microestrutura e na dureza do silicato de cálcio hidratado em pastas de cimento com quartzo moído e com tratamento em autoclave;
- Verificar se são formados cristais de silicato de cálcio hidratado em pastas de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar ou com cimento branco;
- Avaliar a influência do fator água/aglomerante e do tratamento em autoclave na microestrutura, na resistência à compressão e na porosidade de um concreto com traço de concreto de ultra-alto-desempenho;
- Analisar a influência do tratamento em autoclave nas atividades fotoinduzidas de filmes de TiO_2 em pastas de cimento, obtido por via sol-gel.

CAPÍTULO 2 - Revisão de literatura

2.1 Cimento Portland

2.1.1 Hidratação do cimento

Quando o cimento é misturado com a água, os seus compostos irão reagir e formar os produtos hidratados. No entanto, essas reações são mais complexas do que a simples transformação de partículas anidras em hidratadas. Isso acontece, pois vários fatores como a composição química, o tamanho das partículas, as condições de cura e a umidade, podem afetar a cinética das reações de hidratação. Além disso, vários processos químicos com cinética diferente acontecem simultaneamente afetando o estado do sistema no instante das reações. Assim, o processo de hidratação do cimento pode ser dividido em cinco etapas: difusão, crescimento, nucleação, complexação e adsorção (PRATT e JENNINGS, 1981).

Segundo Bullard, *et al.* (2010), estes processos podem acontecer simultaneamente, em série, em paralelo ou através de combinações mais complexas entre as reações. Por exemplo, o crescimento de um cristal em uma solução irá acontecer por causa do processo de difusão do soluto na superfície do sólido, adsorção do soluto na superfície, complexação de várias espécies químicas em unidades moleculares que poderão ser incorporados no cristal e por fim, ligação e equilíbrio das moléculas na estrutura do cristal. Quando esses processos ocorrem em série, esses passos acontecem no sentido em que cada produto irá reagir com o próximo passo, e assim por diante. No entanto, frequentemente um passo acontece de maneira mais lenta do que os demais e neste caso o processo mais lento irá determinar as condições de equilíbrio das demais etapas.

O estudo das reações de hidratação é complexo, pois envolve várias reações que estão acontecendo ao mesmo tempo. Contudo, modelos matemáticos podem auxiliar na compreensão do processo de hidratação para cada um dos compostos do cimento de maneira isolada. Isso permite a compreensão da relação entre as taxas da reação com a difusão e a difusão irá depender da variação da temperatura e saturação das pastas de

cimento (BULLARD *et al.*, 2011). A seguir são descritas as reações de hidratação para os quatro principais compostos do cimento.

Hidratação dos aluminatos

De acordo com Pratt e Jennings (1981), a simples reação entre o C_3A com a água é instantânea e libera uma grande quantidade de calor de hidratação, podendo ser simplificada na Equação 2.1. Os produtos C_4AH_{13} e C_2AH_8 apresentam estrutura hexagonal e são termodinamicamente instáveis, e por causa disso, é formado o composto com estrutura cúbica C_3AH_6 .



Se o sistema fosse mantido com essas características, a pega do cimento iria acontecer quase que imediatamente, inviabilizando a utilização do cimento em várias obras de engenharia. Para contornar esta situação, é adicionada gipsita, retardando a reação e controlando o tempo de pega (Equação 2.2). O principal produto dessa reação é a etringita e com o passar do tempo a etringita vai sendo transformada em monossulfoaluminato de cálcio hidratado (Equação 2.3). A Equação 2.4 corresponde à hidratação adicional do C_3A após todo $3C_4A\bar{S}H_{12}$ ter sido formado. No entanto, essas equações são ideias aproximadas da hidratação do aluminato, e uma falha no sistema é considerar que a etringita será totalmente consumida para a formação de monossulfato, uma vez que a etringita também pode ser encontrada em concretos velhos (TENNIS e JENNINGS, 2000).



A morfologia da etringita e do monossulfato pode ser vista na Figura 2.1. Morfologicamente, a etringita se apresenta na forma de longas agulhas ou fitas com vários micrometros de comprimento e espessura de até 0,5 μm e se forma na superfície dos grãos de C_3A . As agulhas serão menores quando a hidratação é realizada em solução saturada de hidróxido de cálcio. Ao mesmo tempo, o monossulfato se apresenta com estrutura hexagonal (PRATT e JENNINGS, 1981).

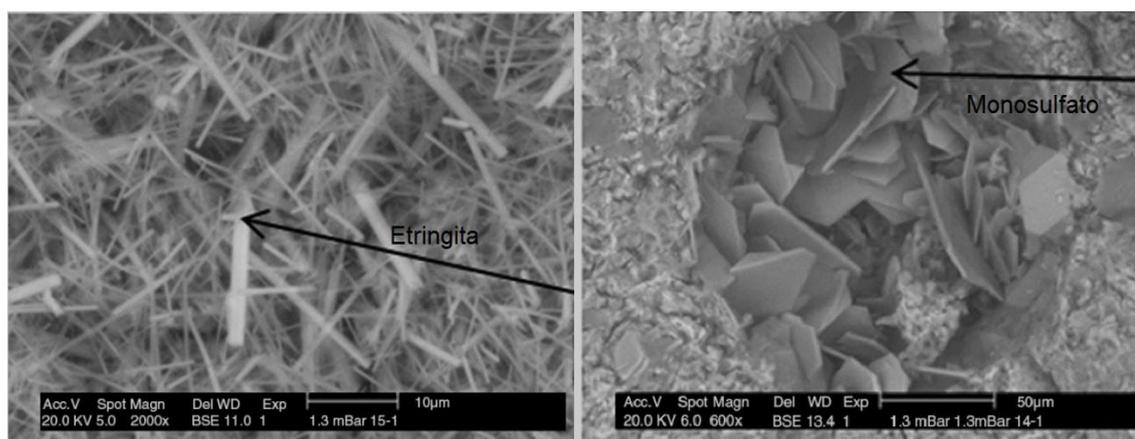


Figura 2.1 – Imagens geradas no microscópio eletrônico de varredura da etringita com longas agulhas e do monossulfato com estrutura hexagonal.

Adaptado (VELAZCO, *et al.*, 2014)

Outras reações são as do ferroaluminato tetracálcico com água. Essas reações são similares às reações do C_3A , porém, é uma reação mais lenta. Além disso, a presença de álcalis acelera a taxa de reação desses compostos (PRATT e JENNINGS, 1981).

Hidratação dos silicatos

De acordo com Tennis e Jennings (2000), os produtos da hidratação do C_3S e do C_2S são o silicato de cálcio hidratado (C-S-H) e o hidróxido de cálcio (CH). As reações simplificadas de hidratação destes compostos estão apresentadas nas Equações 2.5 e 2.6, respectivamente. Como essas equações correspondem a reação simplificada, por estequiometria é possível estipular a quantidade de cada um dos óxidos do C-S-H. No entanto, existem várias reações acontecendo simultaneamente, fazendo com que o C-S-H apresente composição química diferente. Embora os produtos formados sejam os mesmos, a quantidade de hidróxido de cálcio formado pela hidratação da belita é menor.



Durante os estágios iniciais de hidratação, o hidróxido de cálcio aparece na forma de placas hexagonais e posteriormente ele irá se desenvolver de forma dendrítica, ao mesmo tempo, ocupa cerca de 20% a 25% do volume de pastas de sólidos. O CH contribui muito pouco para as propriedades mecânicas, além de ser solúvel, prejudicando a durabilidade do concreto. Por causa disso, concretos com maior quantidade de C_2S são mais duráveis. Contudo, o hidróxido de cálcio é o principal responsável por manter o pH alcalino, promovendo a passivação das armaduras de aço. Além disso, a precipitação do CH acontece mais rapidamente com baixo fator água/cimento. Em contrapartida, o C-S-H ocupa o maior volume dos sólidos e é o principal responsável pelas propriedades mecânicas das pastas de cimento (PRATT e JENNINGS, 1981). A Figura 2.2 mostra a morfologia do C-S-H e do hidróxido de cálcio em pastas de cimento. O C-S-H apresenta formato variável, enquanto o CH se apresenta na forma de longos cristais prismáticos.

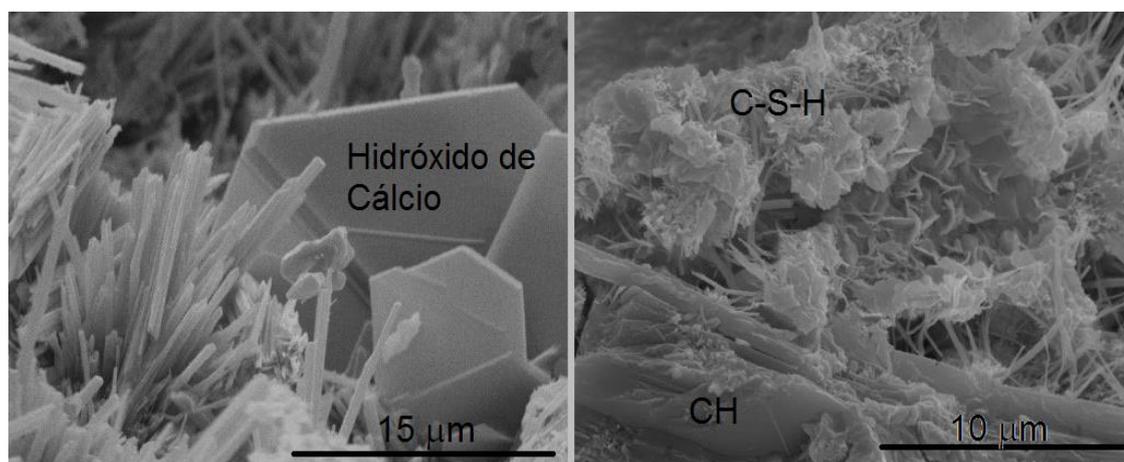


Figura 2.2 – Micrografias geradas em microscópio eletrônico de varredura mostrando o CH na forma de cristais prismáticos e o C-S-H com forma indefinida.

Adaptado (STUTZMAN, 2001)

2.1.2 Fases hidratadas do silicato de cálcio

O C-S-H corresponde a aproximadamente mais de 50% do volume dos sólidos da pasta de cimento, sendo o principal responsável pelas propriedades mecânicas. Apresenta morfologia complexa, variando de estruturas amorfas até cristalinas. No entanto, a hidratação do cimento Portland na temperatura ambiente produz C-S-H com caráter amorfo e com relação Ca/Si variável (HONG e GLASSER, 2004).

Os valores da relação Ca/Si para o C-S-H formado pela hidratação do cimento na temperatura ambiente variam muito na literatura. Segundo Black, *et al.* (2003) o valor de Ca/Si do C-S-H será de aproximadamente 1,7, mas pode variar entre 0,6 até 2,0. De acordo com Richardson (1999) a relação Ca/Si do cimento varia entre 1,2 e 2,1 e quando são adicionados materiais pozolânicos o hidróxido de cálcio pode ser consumido e a relação Ca/Si do C-S-H pode diminuir. Em relação ao processo de formação do C-S-H em pastas de cimento, o C-S-H pode ser classificado em *inner* (IP) e *outer* (OP). O primeiro é formado nos contornos das partículas anidras, se desenvolvendo para o interior dos grãos; ao mesmo tempo, o segundo caso acontece quando os produtos vão ocupando os espaços preenchidos pela água. Além disso, a relação Ca/Si do C-S-H IP é maior do que a do C-S-H OP (RICHARDSON e GROVES, 1993).

O C-S-H com baixa relação Ca/Si pode ser produzido com a aplicação de pressão e temperatura e na presença de materiais silicosos. As fases hidrotermais do C-S-H são cristalinas e apresentam estrutura bem definidas. Elas acontecem raramente na natureza, mas podem ser formadas em autoclaves com aplicação de calor e pressão (SHAW, CLARK e HENDERSON, 2000). De acordo com Black, *et al.* (2003), assim como as estruturas amorfas, as fases cristalinas podem apresentar diferentes composições químicas. Além disso, de acordo com Escalante-Garcia e Sharp (1999) a relação Ca/Si diminuiu com o aumento da temperatura de cura das amostras, no entanto esta relação não acontece de maneira regular com o aumento da temperatura. A Tabela 2.1 apresenta algumas condições utilizadas para formar fases cristalinas puras de silicato de cálcio hidratado de C-S-H.

Tabela 2.1 – Diferentes condições para a formação de fases cristalinas de C-S-H.
Adaptado (BLACK, *et al.*, 2003)

Fase	Fórmula química	Ca/Si	Duração	Temperatura (°C)
Z-phase	$\text{Ca}_9\text{Si}_{16}\text{O}_{40}(\text{OH})_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	0,56	96 horas	170
			Mais 16 horas	190
Girolita	$\text{Ca}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{60}(\text{OH})_8 \cdot (14+x)\text{H}_2\text{O}$	0,66	32 dias	220
11 Å Tobermorita	$\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,83	5 dias	170
			mais 5 horas	180
Xonotlita	$\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$	1,00	14 dias	220
Hillebrandite	$\text{Ca}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_2$	2,0	7 dias	200

Embora existam várias fases cristalinas de C-S-H, as mais citadas na literatura são a tobermorita e a xonotlita. De acordo com Shaw, Clark e Henderson (2000), a tobermorita é uma fase intermediária para a formação da xonotlita e se apresenta como cristais estáveis com a relação Ca/Si variando entre 0,8 e 1,0. Essa variação é possível devido a natureza da estrutura da tobermorita, que geralmente é ortorrômbica, embora possa ser monoclinica. No entanto, segundo Black, *et al.* (2003), o valor de Ca/Si é de 0,83 para a tobermorita.

Segundo Taylor (1959), a xonotlita se forma entre 150°C a 400°C, ou seja, temperaturas mais altas do que a tobermorita. Além disso, a xonotlita apresenta relação Ca/Si de aproximadamente 1,0 e possui estrutura parecida com a da tobermorita. A morfologia da tobermorita é composta por cristais densos emaranhados entre si, enquanto que a xonotlita se apresenta na forma de finas agulhas (Figura 2.3).

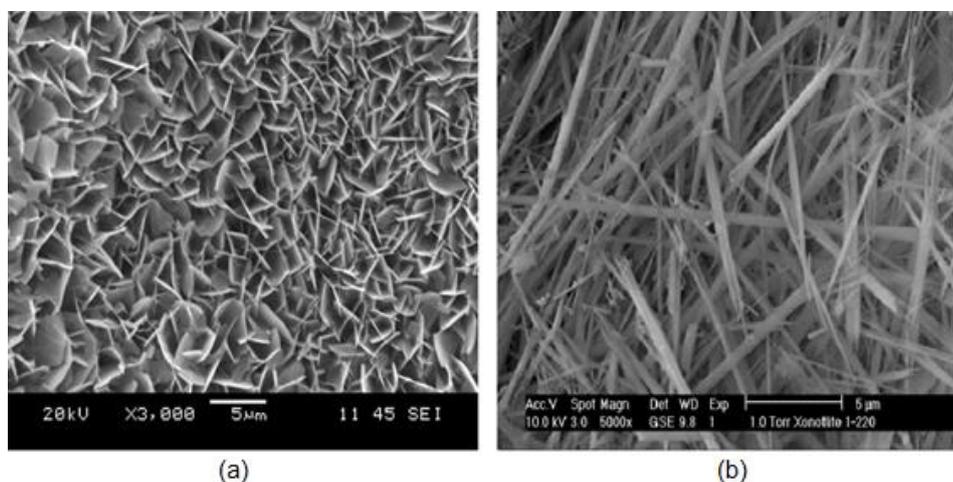


Figura 2.3 – Micrografias mostrando a morfologia (a) da tobermorita e da (b) xonotlita.
Adaptado (a) (YAZICI, DENIZ e BULENT, 2013) e (b) (BLACK, GARBEV e STUMM, 2013)

Impurezas nos materiais irão influenciar a formação de cristais de silicato de cálcio hidratado. A presença de alguns sulfatos e aluminatos contribuem para a formação de tobermorita, enquanto que a formação de xonotlita é prejudicada pela presença de óxido de alumínio (ARABI, *et al.*, 2015). Além disso, de acordo com Mostafa *et al.* (2009) a morfologia da tobermorita pode apresentar diferentes formatos de acordo com a substituição do cálcio nas cadeias de silicato por alumínio ou por sulfatos. Na Figura 2.4 são mostradas as diferentes formas da tobermorita. A tobermorita pura (a) apresenta pequenos cristais em formato de placas, ao passo que, a tobermorita com a presença de alumínio (b) apresenta grandes cristais com formato alongado. Por outro lado, a tobermorita com alumínio e sulfatos se apresenta na forma lamelar (c), enquanto a tobermorita com sulfato (d) se apresenta na forma de cristais em formato de folhas (MOSTAFA *et al.*, 2009).

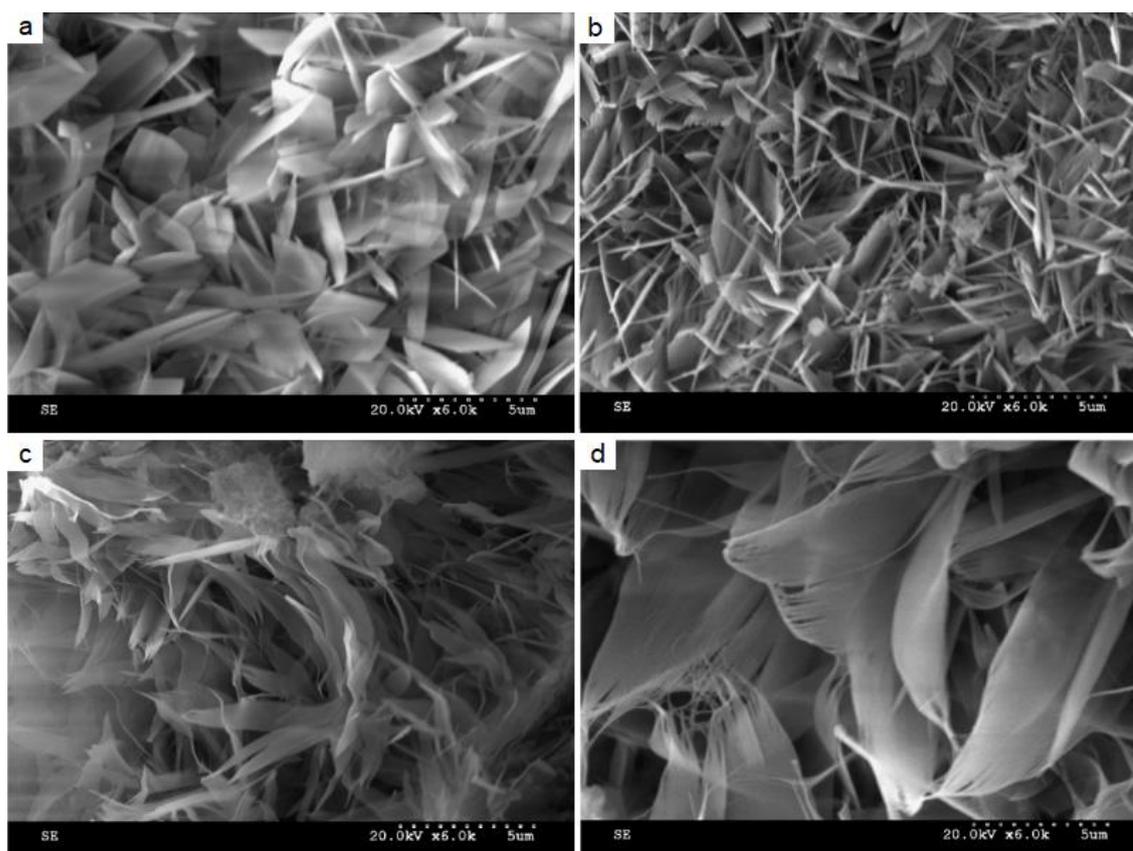


Figura 2.4 – Cristais de tobermorita (a) pura, (b) com alumínio, (c) com alumínio e sulfato e (d) com sulfato como substituição de cálcio nas cadeias de silicato.
Adaptado (MOSTAFA *et al.*, 2009)

2.1.3 Influência do tratamento térmico

Quando as pastas de cimento são curadas com pressão e temperatura, estas irão apresentar propriedades diferentes de quando o cimento é hidratado na temperatura ambiente. Temperaturas de aproximadamente 90°C aceleram as reações pozolânicas, modificando a estrutura dos compostos hidratados, contudo, o C-S-H ainda continua amorfo. Acima de 200°C o C-S-H começa a se cristalizar, seguido pela desidratação da pasta de cimento endurecida (FAMY *et al.*, 2002).

Famy, *et al.* (2002) analisaram a influência da cura a 90°C na microestrutura e na composição química do *inner* C-S-H. Para isto, foi realizada cura úmida a 90°C por doze horas em diferentes regimes de temperatura. A camada de C-S-H formada ao redor dos grãos de cimento foi mais espessa nas amostras com tratamento térmico. Isto mostra que as reações de hidratação foram aceleradas devido ao aumento de temperatura. Além disso, a amostra curada por 28 dias a 20°C e depois com tratamento térmico a 90°C por 12 horas apresentou em torno dos grãos não hidratados duas camadas, uma mais clara e outra escura, conforme desenho esquemático apresentado na Figura 2.5. O C-S-H formado durante o tratamento térmico apresentou tom de cinza mais claro, ao passo que o C-S-H formado depois do tratamento térmico é o mais escuro, indicando a mudança da composição química. Além disso, o C-S-H mais claro, formado a 90°C, apresentou afinidade com o sulfato maior do que os outros tipos de C-S-H.

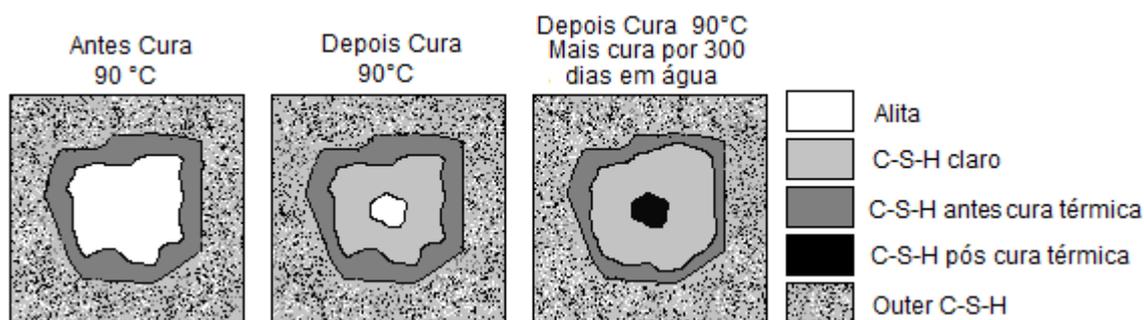


Figura 2.5 – Formação de diferentes tipos de C-S-H, ao redor de um grão de alita, devido a diferentes condições de tratamento térmico.

Adaptado (FAMY, *et al.*, 2002).

De acordo com Meller, *et al.* (2007) o tratamento térmico de pasta de cimento sem adição de materiais cimentícios suplementares e com temperaturas superiores a 110°C deve ser evitado. Neste caso, quando a temperatura excede a 110°C o C-S-H se converte em α -C₂SH [Ca₂SiO₃(OH)₂], que é uma fase cristalina rica em cálcio e causa a redução do volume dos sólidos, sendo acompanhada pelo aumento da permeabilidade e redução da resistência à compressão. No entanto, a adição de materiais ricos em silício reduz a relação Ca/Si para aproximadamente 1,0 formando fases cristalinas de C-S-H menos permeáveis. As fases de C-S-H ricas em sílica geralmente são associadas à elevada resistência mecânica. Consequentemente, é por causa desses fatores que são adicionados materiais cimentícios suplementares no concreto de pós reativos.

Luke (2004) fez corpos de provas com adição, em massa de cimento, de 35% de cinza volante, sílica ativa e quartzo moído e relação água/sólidos de 1,35. As amostras foram levadas na autoclave com temperatura de 180°C e pressão de 20,7 MPa por 1, 3, 7 e 25 dias. Como dito anteriormente, as fases de C-S-H ricas em sílica geralmente estão associadas à elevada resistência mecânica, e na teoria qualquer material pozolânico poderia ser utilizado para reduzir a relação Ca/Si. Entretanto, a formação de xonotlita só aconteceu na amostra com adição de quartzo moído. Além disso, parece haver uma correlação entre a resistência à compressão com a presença de fases cristalinas, sendo tipicamente maior na presença de xonotlita e maior ainda quando há tobermorita 1,1 nm.

Como visto, é possível formar C-S-H apenas pela mistura de quartzo moído com hidróxido de cálcio e cura em autoclave. Diferentes proporções de hidróxido de cálcio com quartzo moído, com granulometria variando de 7,5 µm até 45 µm, foram levadas em autoclave a 177°C, por oito horas. Observou-se que os valores de resistência à compressão foram maiores quando a relação Ca/Si foi menor, ou seja, com valores de Ca/Si de aproximadamente 1,0. Contudo, os autores atribuíram esse aumento da resistência mecânica devido à otimização da granulometria e por causa da maior quantidade de C-S-H formado, descartando a influência da relação Ca/Si (CRENNAN, EL-HEMALY e TAYLOR, 1977).

De acordo com Crennam, El-Hemaly e Taylor (1977) a reação do quartzo moído com o hidróxido de cálcio pode ser explicada, pois, com a temperatura variando entre 170°C e 200°C, o quartzo moído, inicialmente inerte, começa a se tornar reativo, reagindo com o hidróxido de cálcio e formando C-S-H. Entretanto, essa reação é afetada pelo tempo de duração do tratamento térmico, da pressão e do tamanho das partículas do quartzo. O aumento da solubilidade do quartzo moído em água em função da temperatura de tratamento térmico pode ser explicado da seguinte maneira. Com temperaturas baixas, a solubilidade do CH é bem maior do que a dos outros compostos, o que explica a formação de C-S-H com relação Ca/Si maior do que 1,5. À medida que é aumentada a temperatura, a solubilidade do hidróxido de cálcio é reduzida, enquanto que a dos materiais silicosos é aumentada e por causa disso, todo o SiO₂ dissolvido é consumido, formado assim os cristais de C-S-H.

Segundo Hong e Glasser (2004), sob aplicação de pressão e temperatura o gel de C-S-H pode se converter rapidamente em fases cristalinas. Neste caso, o hidróxido de cálcio reage com o quartzo moído e produz mais que 50% de xonotlita e tobermorita, quando realizado tratamento térmico de 12 a 18 horas a 160-190°C. No entanto esses cristais também podem ser formados com a diminuição do tempo de tratamento térmico.

Meller, *et al.* (2007) realizaram tratamento térmico a 200°C, por período de tempo de 1, 2, 24, 48, 120 ou 240 horas em amostras com adição de 40% de alumina ou 40% de quartzo com 53 µm. Na amostra referência, sem adição, houve a formação de α-C₂SH e portlandita, o que prejudica a resistência mecânica. Além disso, a xonotlita só foi encontrada na amostra com adição de quartzo moído. Por outro lado, a adição de sílica retarda a hidratação do cimento nas primeiras 24 horas de hidratação.

Diferentes proporções de cinza de cana de açúcar foram utilizadas para determinar a influência deste material nas propriedades de pastas de cimento curadas em alta temperatura. Foram moldadas amostras referência, com adição de diferentes teores de cinza de cana de açúcar e uma amostra com adição de quartzo moído. Os corpos de provas foram submetidos a um dos dois ciclos de cura. O primeiro era cura em água a 22°C por 28 dias seguido por tratamento térmico a 280°C, com pressão de 17,2 MPa,

por 3 dias. No segundo ciclo as amostras foram mantidas em água a 38°C por 14 dias e posteriormente, com tratamento térmico a 280°C, com pressão de 6,9 MPa, por 7 dias. A resistência à compressão de todas as amostras diminuiu em relação às amostras sem tratamento térmico, principalmente na amostra sem adição. No entanto, essa diminuição foi menor nas amostras moldadas com 40% de cinza e 40% de quartzo. Nessas duas amostras é possível verificar a presença de picos de xonotlita e tobermorita e essas fases são responsáveis por manter a resistência mecânica das pastas endurecidas (ANJOS, MARTINELLI e MELO, 2011).

Arabi, *et al.* (2015) analisaram a influência da adição de escória de alto-forno como substituição da massa de cal em sistema de areia-cal através de tratamento térmico em autoclave. As amostras foram moldadas com 20% de cal, 80% de areia. Diferentes teores de escória de alto-forno foram utilizados com substituição da massa de cal. O processo foi realizado com temperaturas de 176°C, 190°C ou 204°C com pressão de vapor de 1,0 MPa, 1,5 MPa e 1,8 MPa, respectivamente. O tempo total de duração, na autoclave, foi de 10 horas, sendo duas horas para aquecimento, 6 horas com temperatura constante e mais duas horas para o resfriamento. Cristais de tobermorita e xonotlitas foram verificados pela difração de raios X. No entanto, esses picos são sutis devido à intensidade dos picos de quartzo. Embora a temperatura exercesse influência na estrutura dos compostos cristalinos, os autores concluíam que a temperatura de tratamento térmico não influenciou significativamente a resistência à compressão.

Aldea, *et al.* (2000) analisaram os efeitos das condições de cura nas propriedades do concreto com adição de escória. Neste caso, foi comparada a cura em autoclave a 175°C e a cura a vapor a 80°C, ambos com o tempo de duração de 15 horas na temperatura máxima. Também foi analisada a cura normal, no qual as amostras foram mantidas a 20°C, com umidade relativa de 100% por 28 dias. Na difração de raios X foi notada a presença de hidróxido de cálcio em todas as amostras, indicando a baixa atividade pozolânica da escória. Além disso, etringita e monossulfato só foram visíveis na amostra curada na temperatura ambiente. A Figura 2.6 mostra que não houve aumento da resistência à compressão devido à temperatura, sendo os valores geralmente menores do que aos da amostra curada em temperatura ambiente.

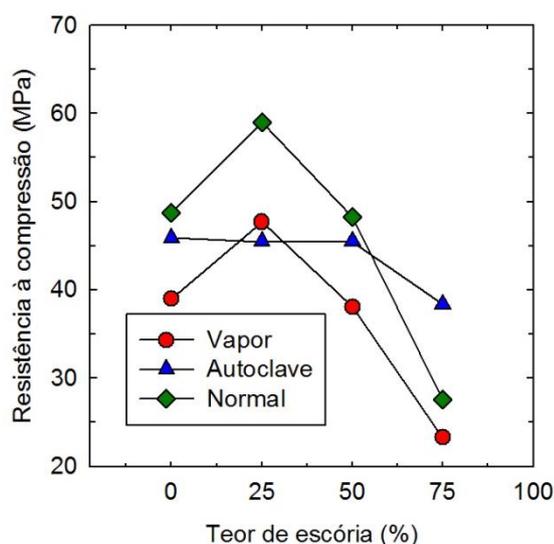


Figura 2.6 – Resistência à compressão de amostras curadas com diferentes tipos de cura e com diferentes quantidades de adição de escória.

Adaptado (ALDEA, *et al.*, 2000)

2.2 Concreto de ultra-alto-desempenho

O concreto de ultra-alto-desempenho, ou do inglês *ultra-high performance concrete* (UHPC) pertence a uma classe especial de materiais cimentícios com elevada resistência mecânica, baixa porosidade e alta resistência ao ataque químico. Geralmente os valores de resistência à compressão mínimo são de 120-150 MPa aos 28 dias. Este concreto é obtido pela otimização da granulometria dos seus constituintes e também pelo tratamento térmico. Os materiais empregados são praticamente os mesmos do concreto convencional, contudo, não é utilizado agregado graúdo. Além disso, utiliza-se baixo fator água/cimento, adição de sílica ativa, fibras de aço e aditivo superplastificante e em alguns casos, tratamento térmico (TUAN *et al.*, 2011). Uma subclasse desse tipo de concreto, é o concreto de pós reativos (CPR), e existem estudos que esse tipo de concreto atingiu resistência à compressão de 810 MPa e energia de fratura superior a 20 kJ.m^{-2} . Nesse caso, o concreto foi preparado com o traço de 1:0,23:0,5:0,40 de cimento, sílica ativa, areia (diâmetro médio $250 \mu\text{m}$), quartzo moído, além de fibras de aço. As amostras foram preparadas com fator água/cimento de 0,19, conformadas com pressão de 50 MPa e curadas na temperatura de $250^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ (RICHARD e CHEYREZY, 1995).

Segundo Beaudon, Feldman e Tumidajski (1994), vários estudos foram realizados para tentar determinar uma relação entre a porosidade e resistência mecânica dos concretos. As relações mais aceitas e aplicadas são as equações de Balshin, Ryshkewitch, Schiller, e Hasselmann apresentadas pelas Equações 2.7, 2.8, 2.9 e 2.10, respectivamente. De acordo com essas equações, é possível observar que à medida que a porosidade aumenta, a resistência à compressão diminui.

$$\sigma = \sigma_0 (1-P)^A \quad 2.7$$

$$\sigma = \sigma_0 e^{-BP} \quad 2.8$$

$$\sigma = C \cdot \ln\left(\frac{P_{CR}}{P}\right) \quad 2.9$$

$$\sigma = \sigma_0 (1-AP) \quad 2.10$$

Em que:

σ_0 – Resistência à compressão com porosidade igual a zero;

P – Porosidade;

P_{CR} – Porosidade com resistência igual a zero;

A, B e C – Constantes que dependem do material.

Assim, uma maneira de reduzir a porosidade é por meio da utilização de um fator água/aglomerante mais baixo. Geralmente o fator água/aglomerante dos UHPC varia entre 0,14-0,20 e nesse caso, é necessária a utilização de aditivos superplastificantes, sendo os mais recomendáveis os aditivos à base de policarboxilatos. A microestrutura do UHPC é mais densa do que a microestrutura do concreto convencional além da zona de transição também ser mais densa (SCHRÖFL, GRUBER e PLANK, 2012).

A seleção do traço do concreto de UHPC deve levar em consideração o melhor fator de empacotamento das partículas. Nesse caso, o foco é a obtenção de uma mistura que irá proporcionar uma microestrutura mais densa, além de boas propriedades de

trabalhabilidade do concreto fresco. É comum a utilização do Modelo modificado de Andreasen e Andersen para criar a curva padrão com o melhor empacotamento, conforme Equação 2.11 (ANDREASEN e ANDERSEN, 1930). A proporção de cada um dos componentes pode ser ajustada pelo método dos mínimos quadrados (MMQ), conforme Equação 2.12 (SHI *et al.*, 2015). O módulo de distribuição q recomendável para concretos com grande quantidade de materiais finos é de 0,23, que é o caso dos UHPC (YU, SPIESZ e BROUWERS, 2014).

$$P(D) = \frac{D^q - D_{\min}^q}{D_{\max}^q - D_{\min}^q} \quad 2.11$$

$$\text{MMQ} = \sum_i^n [P_{\text{mis}}(D) - P_{\text{pad}}(D)]^2 \rightarrow \min \quad 2.12$$

Onde:

$P(D)$ – Fração total dos sólidos menores do que o tamanho D ;

D – Tamanho da partícula (μm);

D_{\max} – Maior tamanho da partícula;

D_{\min} – Menor tamanho da partícula;

q – Módulo de distribuição.

O UHPC é caracterizado por apresentar alta quantidade de material aglomerante. Geralmente o teor de aglomerante está ente 800-1000 kg.m^{-3} . O cimento recomendado é aquele com baixo teor de álcalis, finura média e baixa quantidade de C_3A para evitar a formação de etringita e apresentar menor calor de hidratação. A sílica ativa é uma adição mineral utilizada nesse tipo de concreto, por causa das reações pozolânicas (SHI *et al.*, 2015). Existem várias discordâncias quanto ao teor ótimo de sílica ativa, no entanto, geralmente esse teor é de aproximadamente 25%, que é a mesma quantidade utilizada nos primeiros trabalhos de concreto de pós reativos (CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995; RICHARD e CHEYREZY, 1995). Com relação aos agregados, o

recomendável é não utilizar agregados graúdos. Nesse caso, geralmente é utilizada areia com diâmetro médio de 250 μm .

A conformação do UHPC é similar ao dos concretos convencionais no que se refere à moldagem do concreto e vibração. No entanto, devido à alta quantidade de materiais finos, a sequência de mistura é diferente. Embora existam vários tipos de metodologias diferentes utilizadas para fazer o UHPC, todas elas se baseiam em misturar, primeiramente, os materiais finos e logo em seguida é adicionada uma parcela de água com o aditivo. Por fim, o restante da água é adicionado e os materiais são novamente misturados. Além disso, o UHPC pode ser submetido à cura convencional, cura a vapor e cura em autoclave. A vantagem da cura convencional é que ela gasta menos energia e é mais barata do que os outros tipos. No entanto, geralmente, os melhores valores de resistência mecânica são encontradas nos concretos submetidos à cura em autoclave (SCHRÖFL, GRUBER e PLANK, 2012).

2.2.1 Tratamento em autoclave do UHPC

Yazici, *et al.* (2009) estudaram a influência de diferentes tipos de cura nas propriedades mecânicas do concreto de pós reativos com adição de materiais cimentícios suplementares. A letra F foi utilizada para caracterizar a cinza volante, enquanto que a G corresponde à escória de alto forno. A amostra G10F20 significa a substituição de cimento, em peso, por 10% de escória e 20% de cinza volante. Quatro tipos diferentes de cura foram estudados: cura submersa em água por 2 ou 28 dias; cura a vapor em 100°C por três dias; e cura em autoclave com pressão de 2 MPa a 210°C por 8 horas. A resistência à compressão está apresentada na Figura 2.7 e corresponde à média aritmética de corpos de provas cúbicos de 40x40x40 mm. Os valores mais altos da resistência à compressão foram obtidos nas amostras com tratamento térmico, principalmente na amostra que foi levada na autoclave.

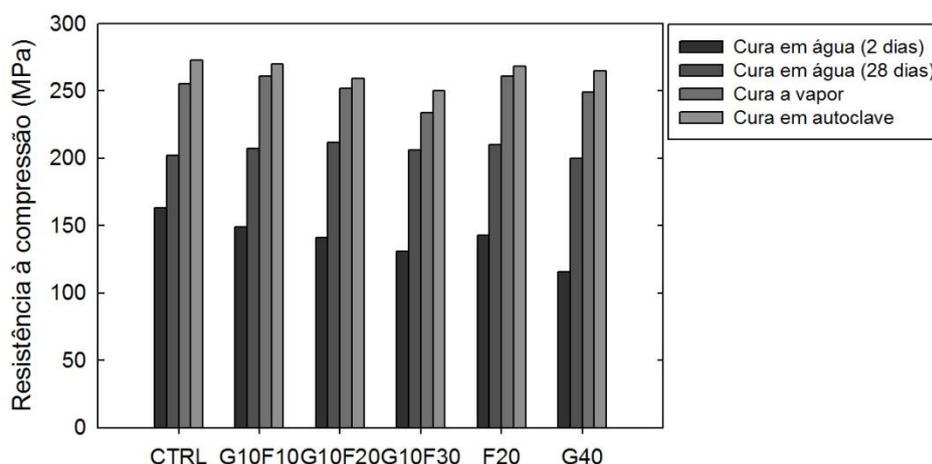


Figura 2.7 – Influência do tipo de cura na resistência à compressão do CPR. Adaptado (YAZICI, *et al.*, 2009)

Tam e Tam (2012) analisaram a microestrutura e resistência à compressão do concreto de pós reativos sob diferentes regimes de temperatura e em corpos de provas cúbicos de 100x100x100 mm. Os tempos dos tratamentos térmicos foram de 8, 16 e 24 horas e com temperaturas de 100°C, 150°C, 200°C e 250°C. A resistência à compressão está plotada na Figura 2.8 e observa-se que os maiores valores foram obtidos à medida que o tempo e a temperatura de tratamento térmico eram aumentados. De acordo com imagens de MEV a 150°C cristais de tobermorita começaram a ser formados e apresentaram estruturas mais densas nas temperaturas superiores. Por outro lado, a xonotlita só foi encontrada acima de 200°C, apresentando estrutura mais densa na temperatura de 250°C. Assim, percebe-se que a duração do tratamento térmico irá controlar a formação e a qualidade da estrutura dos cristais de C-S-H, e consequentemente esses cristais irão influenciar nas propriedades mecânicas do concreto de pós reativos.

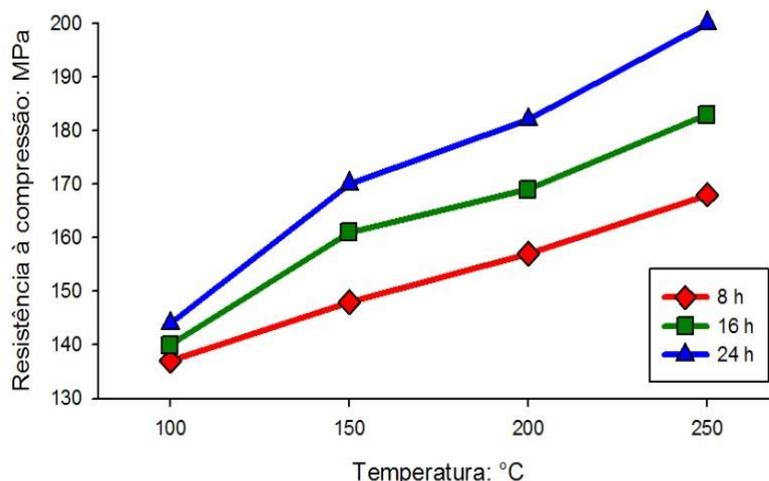


Figura 2.8 – Resistência à compressão para diferentes temperaturas e tempo de duração. (TAM e TAM, 2012)

Cheyrezy, Maret e Frouin (1995) analisaram a microestrutura de concretos de pós reativos submetidos a diferentes temperaturas de tratamento térmico. Quando empregadas temperaturas superiores a 250°C houve a formação de xonotlita, verificada tanto na difração de raios X, como nas análises térmicas apresentadas na Figura 2.9. A perda de massa a 800°C é atribuído a água eliminada dos cristais de xonotlita, formados na parte interior da amostra. Algumas amostras apresentaram expansão residual ao retornarem à temperatura ambiente. Os autores explicaram que esta expansão não foi proveniente de fissuras, mas sim pela formação da tobermorita, que é um composto hidratado menos denso do que o C-S-H. A densidade do C-S-H e da tobermorita na temperatura ambiente é de 2,67 g.cm⁻³ e 2,45 g.cm⁻³, respectivamente. Os efeitos do tratamento térmico neste caso serão benéficos, pois, menores valores de porosidade são conseguidos devido ao refinamento do tamanho dos poros, obtidos pela formação de compostos hidratados com menor densidade.

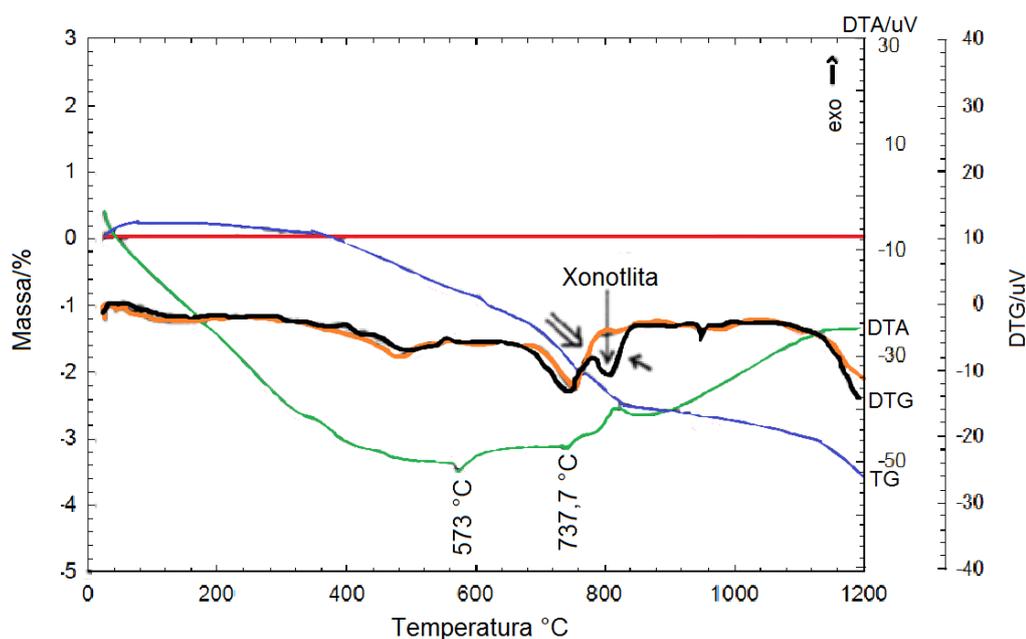


Figura 2.9 – Termogravimetria de amostras de CPR.
Adaptado (CHEYREZY, MARET E FROUIN, 1995)

Zanni, Cheyrezy e Maret (1995) estudaram a influência da temperatura e do tempo de tratamento térmico nas reações de hidratação do concreto de pós reativos. Para isto, os autores utilizaram a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR) com núcleo ativo de ²⁹Si. As análises são feitas de acordo com a classificação Qⁿ, onde Q corresponde ao SiO₄⁻⁴ e n o número de ligações entre o oxigênio e SiO₄⁻⁴. Assim, o pico

Q^0 é atribuído aos compostos anidros do cimento; Q^1 , Q^2 e Q^3 são os compostos hidratados; e Q^4 pode ser sílica ativa (Q^4_{FS}) ou quartzo moído (Q^4_{CQ}). A Figura 2.10 permite identificar a influência da temperatura nas reações de hidratação, sendo possível observar que as reações acontecem de maneira mais rápida com o aumento da temperatura. A quantidade de C-S-H variou, havendo mudanças na microestrutura em temperaturas mais elevadas. É possível observar também a existência de um pico em Q^3 que acontece apenas na temperatura de 250°C. Este pico é atribuído à presença de cristais de xonotlita, cuja estrutura apresenta tetraedros de silício conectados com mais três vizinhos tetraedros (espécies Q^3). Além disso, a quantidade de produtos hidratados aumentou quando o tratamento térmico foi mantido por mais tempo (Figura 2.11).

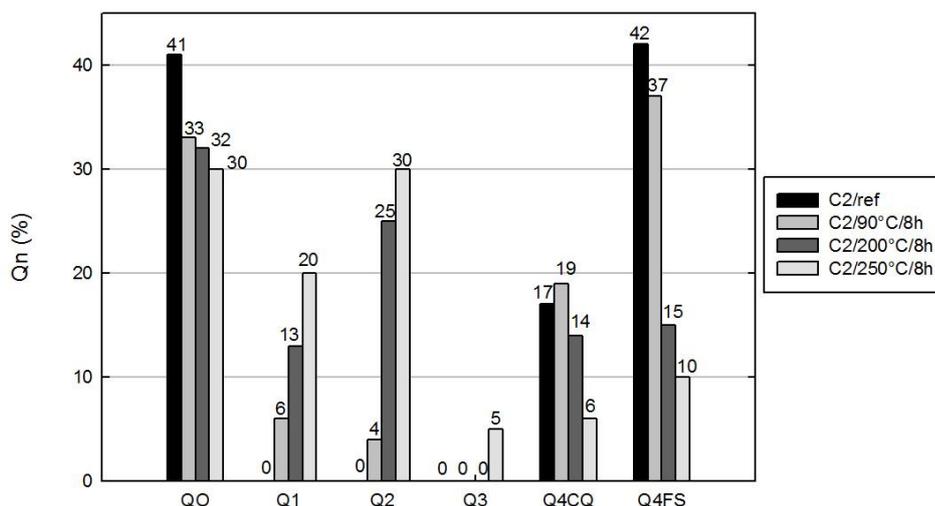


Figura 2.10 – Porcentagem do Q^0 até Q^4 submetidas a diferentes temperaturas. Adaptado (ZANNI, CHEYREZY e MARET, 1995)

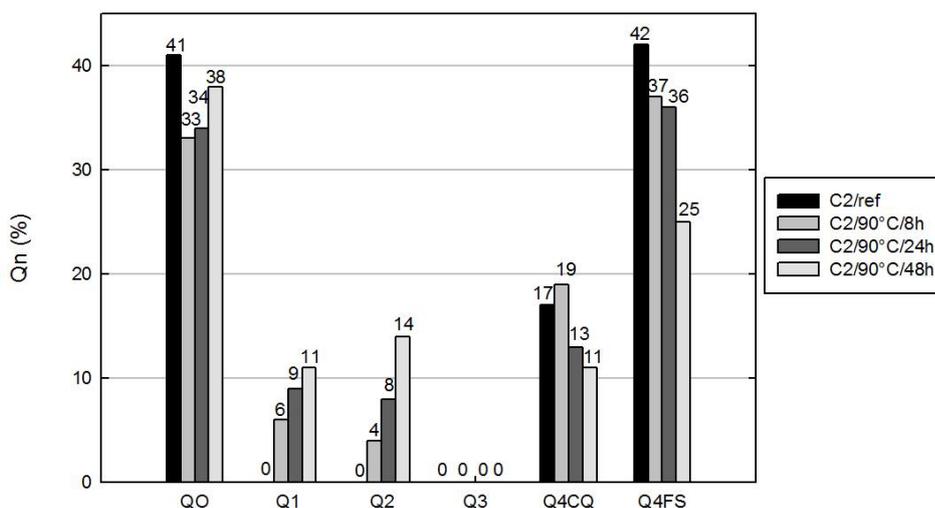


Figura 2.11 – Porcentagem do Q^0 até Q^4 submetidas a diferentes tempos de duração. Adaptado (ZANNI, CHEYREZY e MARET, 1995)

2.3 Filme de dióxido de titânio

Os materiais fotocatalíticos podem ser definidos como aqueles materiais capazes de catalisar compostos orgânicos e inorgânicos por meio de um composto semiconductor que é capaz de provocar a oxidação ou redução das espécies químicas por meio de absorção de energia proveniente da radiação ultravioleta (UV) (SHAPOVALOV, 2010; QUAGLIARINI *et al.*, 2012). Dentre os vários tipos de materiais fotocatalíticos, o dióxido de titânio se destaca por apresentar alto efeito fotoinduzido, estabilidade química, baixo custo, ser atóxico e compatível com os materiais de construção (DIAMANTI, ORMELLESE e PEDEFERRI, 2008).

O processo de fotocatalise se inicia devido à formação do par de elétrons-buraco no semiconductor. Nesse caso, quando a energia do fóton é maior do que o *band gap*, os elétrons serão promovidos da banda de valência para a banda de condução. Dentre as fases polimórficas do TiO₂, o rutilo apresenta o menor *band gap*. No entanto, o rutilo apresenta alta taxa de recombinação de cargas e como consequência, a eficiência quântica dos processos fotocatalíticos é comprometida. O anatásio embora possua *band gap* maior do que o rutilo apresenta maior poder fotocatalítico devido a menor taxa de recombinação dos pares de elétron buracos criados pela luz UV (SHAPOVALOV, 2010; QUAGLIARINI *et al.*, 2012).

Contudo, a fotocatalise não é o único efeito do TiO₂ por causa da radiação ultravioleta. Sob a exposição à luz UV o TiO₂ apresenta superhidrofilicidade e nesse caso, o ângulo de contato da água diminui e forma um filme fino na superfície. Assim, a superhidrofilicidade e a fotocatalise são duas propriedades essenciais para os materiais com características autolimpantes, uma vez que a fotocatalise degrada os compostos presentes na superfície e o ângulo de contato menor da água permite carregar as impurezas. Contudo, as atividades fotoinduzidas dependem diretamente da estrutura cristalina do filme de TiO₂ (FUJISHIMA, RAO e TRYK, 2000; CHEN e POON, 2009). Como abordado anteriormente, o anatásio apresenta maior atividade fotoinduzida do que o rutilo. Além disso, o TiO₂ amorfo apresenta atividade fotoinduzida insignificante (OHTANI, OGAWA e NISHIMOTO, 1997; QUAGLIARINI *et al.*, 2012).

Uma maneira de aumentar a eficiência do TiO_2 é por meio da nanotecnologia. Nesse caso é possível criar nanopartículas de TiO_2 por diferentes métodos como precipitação, deposição química e síntese sol-gel. A síntese sol-gel apresenta a vantagem de ser um processo simples e que permite o controle da composição química e do tamanho dos cristais (KASSAHUN *et al.*, 2017; ELBUSHRA *et al.*, 2018). Do processo sol-gel, a solução de TiO_2 formada será amorfa e para a formação de cristais de anatásio é necessário a utilização de tratamento térmico. De acordo com (LI *et al.*, 2007) o processo hidrotermal é mais recomendável, pois é possível controlar o tamanho dos cristais e as fases cristalinas que irão se formar, além de serem utilizadas temperaturas mais baixas do que o tratamento térmico em muflas.

Diamanti *et al.* (2008) avaliaram a degradação de compostos orgânicos e o comportamento hidrofílico de pastas de cimento moldadas com adição de anatásio ou com a deposição de filme de TiO_2 com cristais de anatásio na superfície. Foi avaliada a atividade fotocatalítica por meio da degradação do gás 2-propanol. A medida do caráter hidrofílico foi determinado por meio do ângulo de contato estático. Os autores observaram que a degradação do 2-propanol aumentou com o tempo de exposição à luz UV. Além disso, as melhores atividades fotocatalíticas foram observadas nas pastas que foram recobertas com os cristais de anatásio. Contudo, nessas mesmas amostras, o filme se degradou com o tempo, perdendo a sua eficiência.

No trabalho de Graziani *et al.* (2014) a eficiência dos filmes de TiO_2 aplicado por spray na superfície de rochas travertinas foi avaliada. Nesse trabalho foram comparados dois filmes feitos com uma ou três camadas de TiO_2 e o filme já foi depositado na forma cristalina (anatásio). Os autores concluíram que revestimento de TiO_2 não afeta as propriedades estéticas dos materiais. Além disso, os resultados de absorção de água foram praticamente os mesmos nas amostras sem filme ou nas amostras com filme. Assim, a absorção de água está mais relacionada com as características do substrato em si do que com o filme. A atividade fotocatalítica foi avaliada pela degradação do corante Rodamina B e está apresentada na Figura 2.12. As amostras UT, S0.5 e S1 correspondem as amostras sem filme e com filme de TiO_2 nas concentrações de 0,5% e 1,0% (wg/vol), respectivamente. Foi possível observar que a Rodamina B

apresentou redução da coloração nas duas amostras com filme de TiO₂ com o tempo de exposição à luz UV de 24 horas.

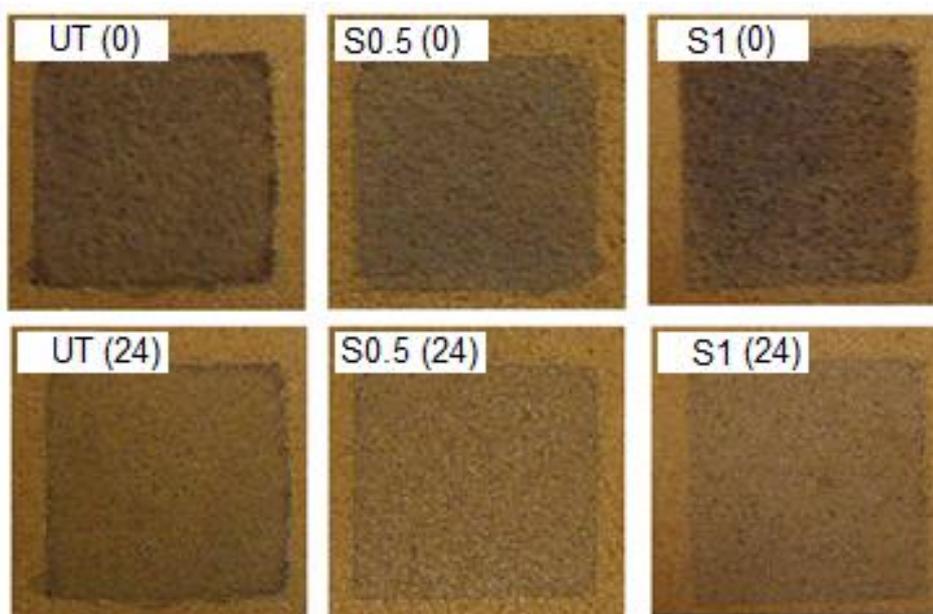


Figura 2.12 – Degradação da Rodamina B na superfície de rochas travertinas tempo de 0 e 24 horas de exposição à luz UV.

Adaptado (GRAZIANI *et al.*, 2014)

Mendoza *et al.* (2015) estudaram a aplicação de revestimentos de titânia e sílica-titânia em argamassas de cimento. Para isso, as pastas de cimento foram recobertas com três tipos diferentes de solução de TiO₂ comercial e uma solução de TiO₂ obtida por síntese sol-gel. Além disso, uma camada de sílica também foi inserida nas argamassas. Para determinar a atividade fotocatalítica, uma solução de Rodamina B com concentração de 1×10^{-4} foi aplicada na superfície das amostras. As amostras foram irradiadas com luz UV com 30 W.m^{-2} de irradiância. Os autores observaram que as argamassas recobertas apenas com filme de TiO₂ apresentaram degradação do corante mais rapidamente do que as amostras com filme de SiO₂-TiO₂. Além disso, as melhores propriedades fotocatalíticas foram encontradas em uma solução comercial ao invés da solução sol-gel sintetizada pelos autores.

2.4 Técnicas de caracterização

2.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

O número atômico, massa atômica e coeficiente de retroespalhamento dos principais elementos químicos de pastas de cimento estão apresentados na Tabela 2.2. Esses valores permitem calcular o coeficiente de retroespalhamento dos constituintes e produtos de hidratação do cimento Portland. O ferro e o cálcio apresentam os maiores de valores de η e conseqüentemente, os compostos que apresentarem esses elementos serão mais brilhantes nas imagens geradas por BSE (ZHAO e DARWIN, 1992).

Tabela 2.2 – Número atômico, massa atômica e coeficiente de retroespalhamento dos principais compostos químicos presentes no cimento Portland.
(ZHAO e DARWIN, 1992)

Elemento	Número atômico Z	Massa Atômica A	Coeficiente de retroespalhamento η
H	1	1,008	0,0
O	8	16,00	0,0911
Mg	12	24,31	0,1412
Al	13	26,98	0,1530
Si	14	28,09	0,1644
S	16	32,06	0,1864
Ca	20	40,8	0,2268
Fe	26	55,85	0,2795

A Tabela 2.3 traz o número atômico médio e o coeficiente de retroespalhamento dos principais constituintes e produtos hidratados do cimento Portland. Devido ao contraste entre as diferentes fases, é possível diferenciar as partículas anidras, o hidróxido de cálcio, o C-S-H, poros e fissuras.

Tabela 2.3 – Número atômico médio e o coeficiente de retroespalhamento das principais fases do cimento Portland.
(ZHAO e DARWIN, 1992)

Fase	Número atômico médio \bar{Z}	Coeficiente de retroespalhamento $\eta_{\text{mix}} = \sum_i C_i \eta_i$
C ₃ S	15,06	0,1716
C ₂ S	14,56	0,1662
C ₃ A	14,34	0,1639
C ₄ AF	16,65	0,1860
CH	14,30	0,1618
C-S-H _{1,5}	12,39	0,1413
C _{1,5} -S-H ₂	12,78	0,1455
C ₃ A \bar{S}_3 H ₃₂ (etringita)	10,76	0,1233
C ₃ A \bar{S} H ₁₂ (monossulfato)	11,66	0,1328

Os produtos hidratados apresentam valores na escala de cinza menores do que o das partículas anidras e entre os produtos hidratados o hidróxido de cálcio é o que apresenta brilho mais intenso, além disso, os valores mais baixos correspondem aos poros (SCRIVENER, 2004). Na Figura 2.13 (a) é possível observar partículas de hidróxido de cálcio, com superfície lisa e coloração uniforme em todo o grão, contudo, o tom de cinza é mais escuro do que o das partículas anidras. Na Figura 2.13 (b) é possível observar a presença de três tipos diferentes de grãos. Os grãos A e B são partículas residuais de cimento, enquanto que a C é uma partícula totalmente hidratada, formada por *inner* C-S-H. Ao redor de A e B existem camadas de cor cinza escuro correspondentes ao C-S-H. A diferença entre estes grãos está na espessura do C-S-H que é mais proeminente em A do que em B, sendo o primeiro composto representado pela alita e o segundo a belita, respectivamente (DIAMOND, 2004).

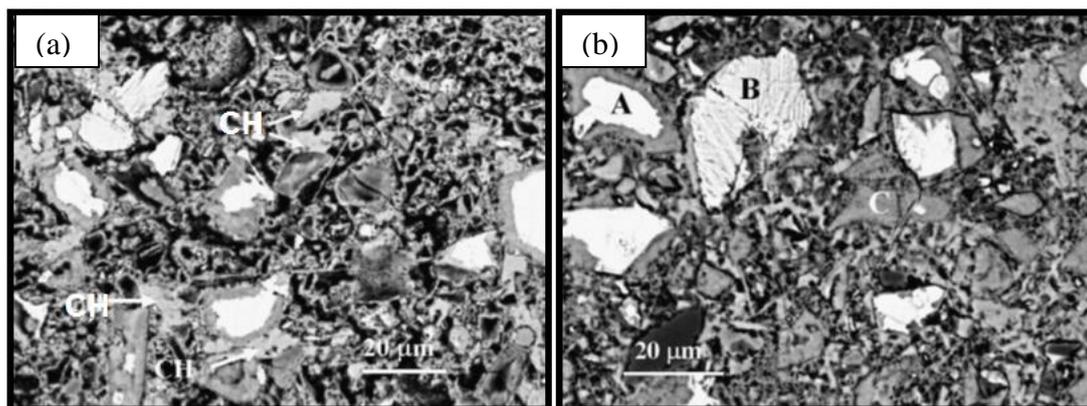


Figura 2.13 – Imagens geradas por BSE de uma pasta de cimento.
(DIAMOND, 2004)

É praticamente indistinguível a diferença entre o C-S-H, etringita e monossulfato nas imagens de BSE. Isso acontece por causa da heterogeneidade do C-S-H, apresentando tons de cinzas variáveis e possuindo contraste baixo com a etringita e com o monossulfato. Os produtos do C_3A são compostos por pequenos cristais compactos geralmente ocupando o espaço de pequenos grãos de cimento. Entretanto, geralmente eles estão misturados com o C-S-H e com o hidróxido de cálcio. Isso torna muito difícil de localizar esses produtos. No entanto, em alguns casos eles podem se cristalizar em poros e fissuras formando massas que podem ser vistas no MEV, como acontece na Figura 2.14 (SCRIVENER, 2004). Quando isso acontece a etringita geralmente exibe um padrão de fissuras curvadas provocadas pelo processo de retração. Essa morfologia pode ser denominada como “listra de tigre”. Diferentemente da etringita, o monossulfato tende a apresentar fissuras retas (DIAMOND, 2004).

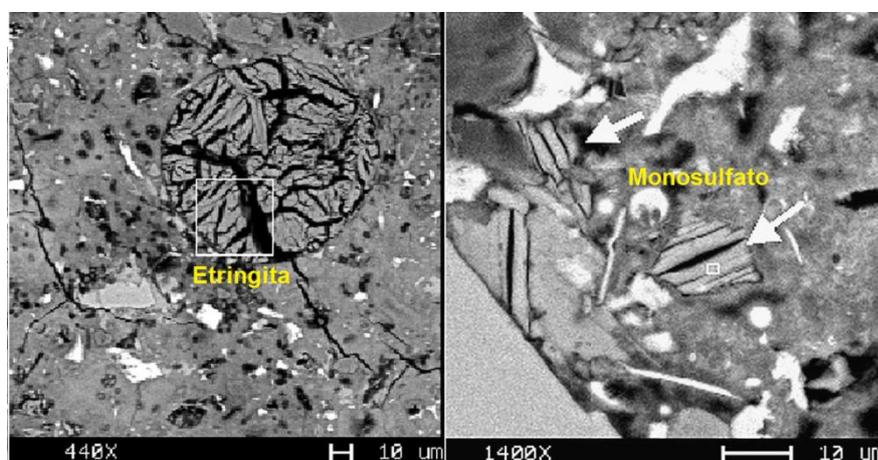


Figura 2.14 – Massas de etringita e monossulfato formadas em poros.
Adaptado (DIAMOND, 2004)

A Figura 2.15 mostra uma imagem de BSE típica de pastas de cimento com fator a/c de 0,4 e com 200 dias de cura. As partículas anidras são grandes e brilhantes, com tamanho aproximado de 50-60 μm e dispersas em uma matriz de produtos hidratados. Cristais grandes e isolados com tons intermediários na escala de cinza correspondem a cristais de hidróxido de cálcio. O *inner* C-S-H se forma ao redor dos grãos de partículas anidras e os poros são representados pela cor preta (PARISATTO *et al.*, 2015).

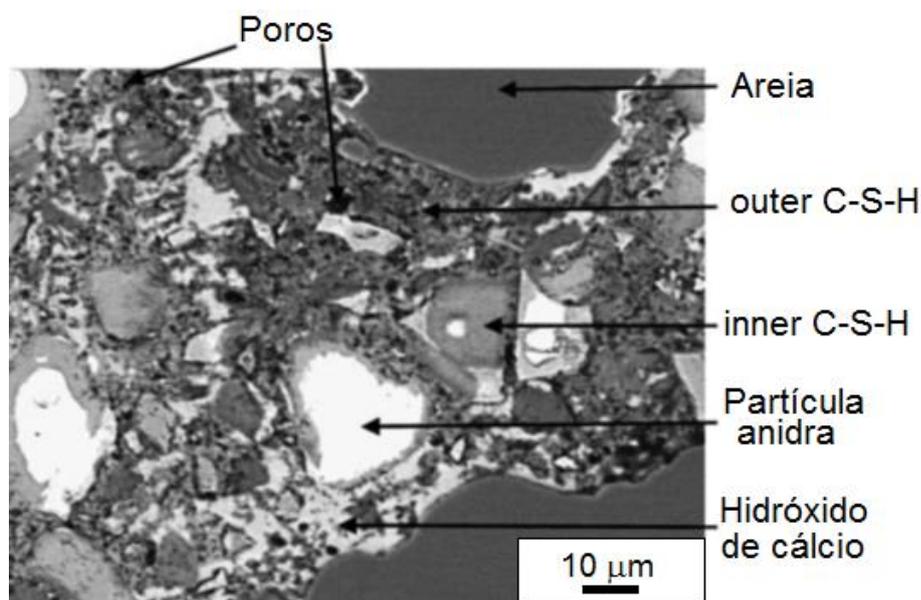


Figura 2.15 – Típica imagem de BSE de pastas de cimento Portland com fator água/cimento de 0,4 e com 200 dias de cura. (SCRIVENER, 2004)

2.4.2 Processamento de imagens

Como visto anteriormente é possível determinar os compostos presentes nas pastas de cimento por meio de imagens de BSE. Além disso, pela técnica de segmentação de imagens é possível separar cada uma das fases por meio do contraste. Neste caso, apenas a fase de interesse será destacada, facilitando assim a visualização, e dependendo das condições de preparo, até a quantificação dos compostos (ZHAO *et al.*, 2012). O processo de segmentação de imagens geralmente é realizado em função da escala de cinza que consiste na divisão dos pixels de cada um dos componentes da imagem. Neste caso serão separadas as regiões homogêneas com o mesmo tom de cinza (COSTER e CHERMANT, 2001).

No entanto, para que a segmentação seja feita é necessário primeiramente o processamento de imagens, para eliminar possíveis ruídos. Para isso são utilizados softwares especializados. O programa *ImageJ* é um exemplo desses softwares e realiza o processamento de imagens baseado na programação Java. Ele suporta vários formatos de imagens e permite a manipulação de *pixels* isolados ou de uma região específica (ABRÀMOFF, MAGALHÃES e SUNANDA, 2004).

O processamento se inicia pela análise do histograma em escala de cinza. As imagens geradas por BSE são feitas por pixels e cada uma pode apresentar um dos 256 níveis de intensidade. O valor 0 corresponde a cor preta, enquanto que o 255 corresponde ao branco absoluto. O histograma típico das pastas de cimento está apresentado na Figura 2.16 e é composto por três picos distintos. O pico mais claro corresponde às partículas anidras, seguidas por outro, com menores valores, o pico do CH. O pico de hidróxido de cálcio é o único da parcela hidratada que pode ser determinado com precisão. Além disso, por causa da fronteira difusa entre o C-S-H e os poros e por causa da coloração escura dos vazios não existe uma distinção muito clara entre os compostos hidratados e os poros (BONEN, 1993; DIAMOND, 2001).

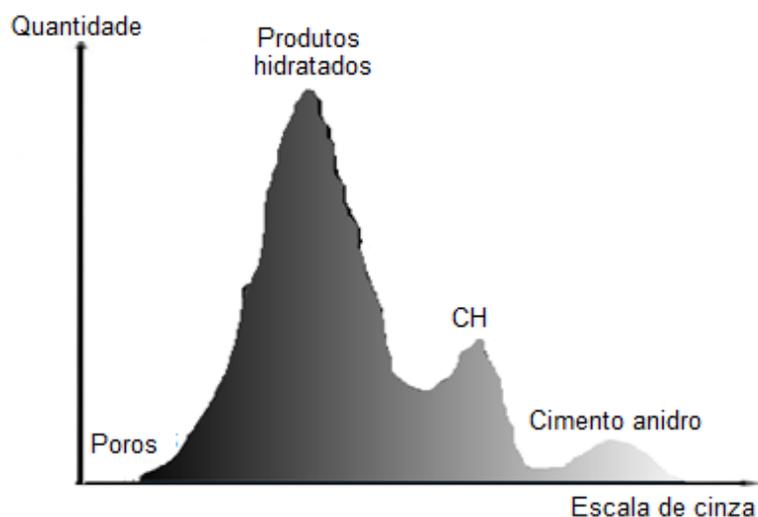


Figura 2.16 – Histograma de imagem típico das pastas de cimento. Adaptado (KJELLSE, DETWILER e GJORV, 1990; BONEN, 1993).

Na Figura 2.17 é possível observar que os dois histogramas gerados com 15 kV e 20 kV apresentam os três picos das pastas de cimento, no entanto, esses picos são menos proeminentes quando utilizado 20 kV. Além disso, comparando os histogramas gerados

a partir de imagens com diferentes ampliações, o pico correspondente ao hidróxido de cálcio é muito sutil e pode ser difícil de ser determinado (FENG, WANG e LIU, 2013).

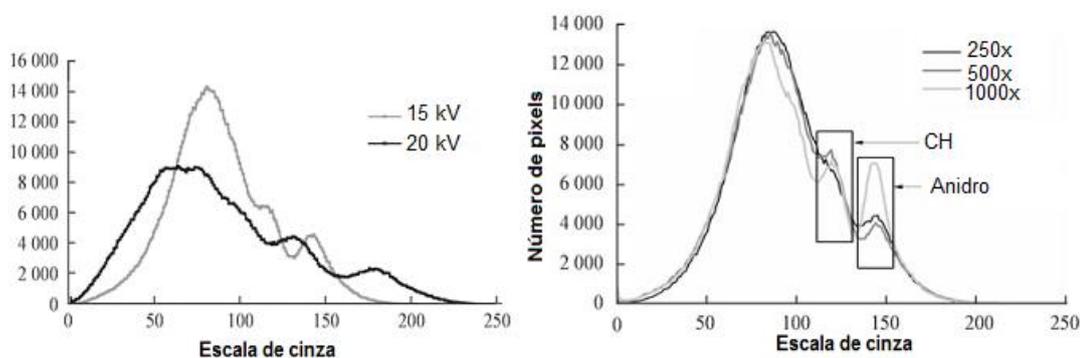


Figura 2.17 – Histograma em escala de cinza para amostras com 15 kV e 20 kV e com ampliação de 250x, 500x e 1000x.

(FENG, WANG e LIU, 2013)

Podem ser feitas alterações no contraste para facilitar a identificação dos picos de cada um dos compostos do cimento. A Figura 2.18 apresenta o histograma da imagem original e o histograma da imagem com contraste reduzido em 25%. Observa-se que a mudança no contraste das imagens modifica a aparência do histograma, uma vez que, baixo contraste comprime a faixa da escala de cinza, deixando a aparência dos picos com forma mais pontuda, sugerindo a uniformidade da escala de cinza para fases específicas. Contudo, imagens com contraste reduzido diminuem a eficiência para identificação de fase e análise quantitativa (ZHAO e DARWIN, 1992).

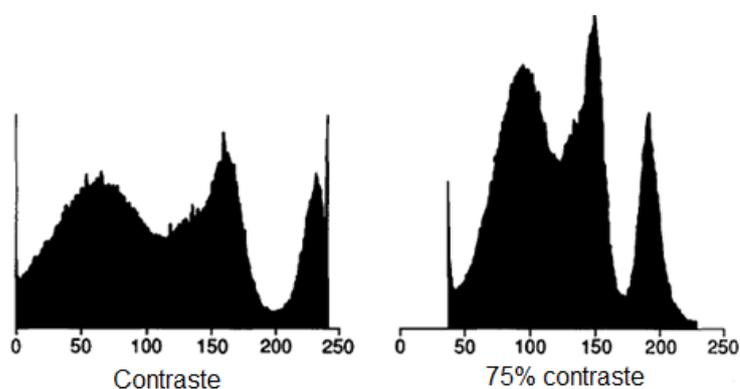


Figura 2.18 – Histograma em escala de cinza com redução de contraste.

(ZHAO e DARWIN, 1992)

Após todas as modificações necessárias terem sido feitas é hora de ser realizada a divisão de cada uma das regiões, por meio da separação dos pixels. No caso dos

materiais cimentícios, a segmentação mais utilizada é a binária, pois, permite calcular a quantidade de cada constituinte em função da área total do histograma. Neste caso, linhas de delimitação, são utilizadas para a determinação de cada uma das regiões. A Figura 2.19 é um exemplo desse processo e mostra a delimitação de cada uma das regiões de um concreto moldado com adição de agregado de escória de alto forno. A GL_1 e GL_2 são as linhas de delimitação e dividiram a imagem em três regiões, A, B e C, que correspondem a poros, produtos hidratados e partículas anidras, respectivamente. O valor de TL corresponde à média aritmética dos valores de GL_1 e GL_2 (OUELLET *et al.*, 2008).

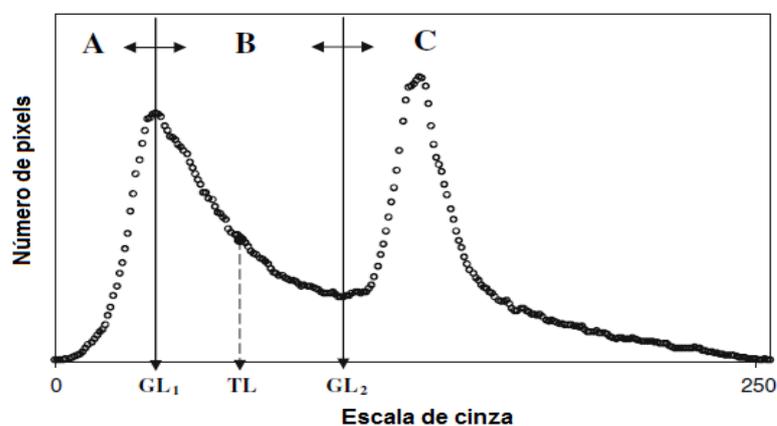


Figura 2.19 – Histograma em escala de cinza e suas respectivas linhas de divisão de cada uma regiões do concreto confeccionado com adição de escória de auto forno. (OUELLET *et al.*, 2008)

A determinação das linhas de delimitação não é uma tarefa fácil e apresenta um potencial de incerteza muito grande. Embora existam métodos baseados na forma no histograma, a melhor maneira de determinar isso é através da seleção manual. Neste caso, o próprio operador irá escolher as regiões que serão determinadas. Normalmente, adotam-se os valores mais baixos dos vales no histograma (PARISATTO *et al.*, 2015).

2.4.3 Nanoindentação e dureza

As propriedades mecânicas de materiais cimentícios, como o módulo de elasticidade, a resistência mecânica, ductilidade, fluência e fratura, irão depender da microestrutura e nanoestrutura do material, pois existe uma inter-relação entre a estrutura com essas

propriedades. Por causa disso, estão sendo utilizadas técnicas para a caracterização e determinação das propriedades micromecânicas de pastas de cimento, o que permite a compreensão do comportamento da estrutura dos cimentícios, tanto ao nível microscópico, com ao nível macroscópico (VELEZ *et al.*, 2001).

A técnica de microdureza utiliza baixas cargas de penetração, menores do que 1 N, o que resulta em marcas de penetração na ordem de 10 μm a 20 μm . A vantagem é que esta é uma técnica não destrutiva que permite correlacionar os valores de dureza com a resistência mecânica da amostra. Além disso, em alguns casos, é possível encontrar uma relação linear entre a dureza e a resistência à compressão em materiais cimentícios (IGARASHI, BENTUR e MINDESS, 1996).

Além da microdureza, existe também a nanoindentação que utiliza cargas bem menores do que a microdureza, além da possibilidade de criar curvas de carga em função da profundidade de indentação. A determinação da dureza consiste no contato entre superfície da amostra com a ponta do penetrador, que apresenta forma e propriedades mecânicas já estabelecidas, sendo registrada a carga que está sendo aplicada (P) em função da profundidade da penetração (h). A carga é aplicada com taxa constante de carregamento seguido por um período de constância da carga e então é feito o descarregamento. Com os dados é possível plotar a curva P-h, apresentada na Figura 2.20 (HU e LI, 2014).

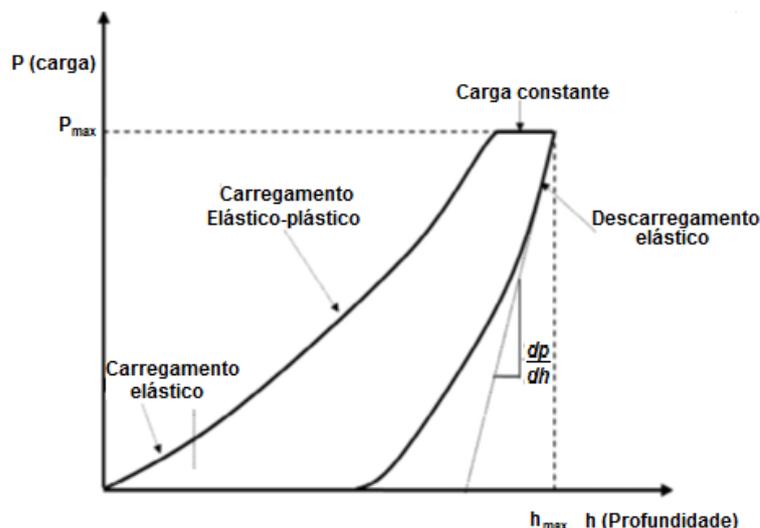


Figura 2.20 – Curva de carga de penetração em função da profundidade da indentação. (HU e LI, 2014)

Segundo Hu e Li (2014), poros, defeitos ou impurezas podem afetar significativamente os resultados provocando alteração nas curvas P-h. Isso pode ser visto na Figura 2.21, no qual (a) mostra uma região lisa no início da curva que é causada por problemas de instabilidade entre o penetrador e a superfície da amostra e (b) apresenta aparência irregular no meio da curva indicando a presença de poros.

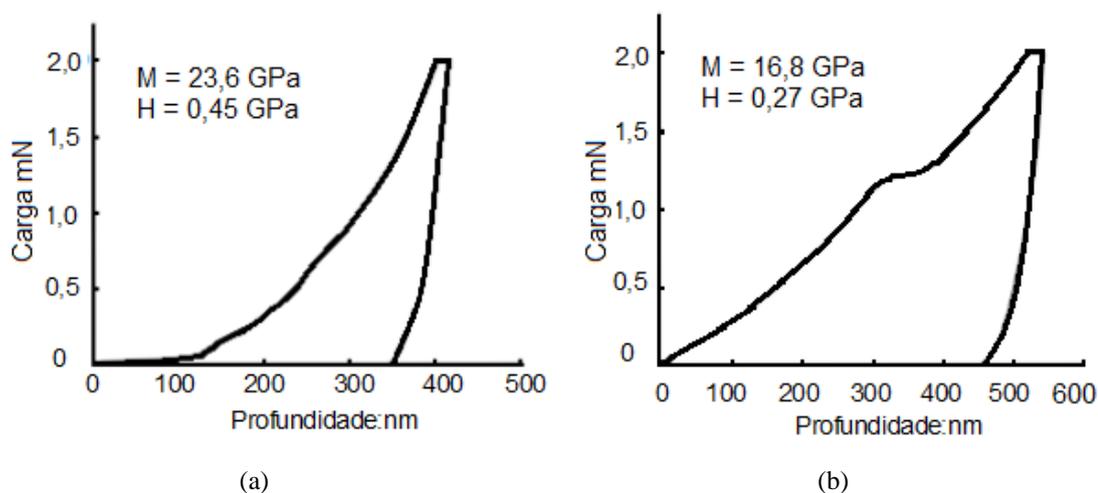


Figura 2.21 – Curva de profundidade em função da dureza irregulares devido (a) instabilidade de contato com o penetrador e (b) mudança de fase devido a presença de poros. (HU e LI, 2014)

A análise da curva P-h permite a identificação de duas propriedades muito importantes, o módulo de indentação (M) e a dureza (H). Essas propriedades, para materiais homogêneos, podem ser determinadas pelas Equações 2.13 e 2.14, respectivamente (OLIVER e PHARR, 2004).

$$M = 0,5 \left(\frac{dP}{dh} \sqrt{\frac{\pi}{A}} \right) \Big|_{h-h_{\max}} \quad 2.13$$

$$H = \left(\frac{P}{A} \right) \Big|_{h-h_{\max}} \quad 2.14$$

Onde:

P – Carga de carregamento;

h – Profundidade da indentação;

h_{\max} – Profundidade máxima de indentação;

A – Área de projeção da marca de penetração.

Para materiais isotrópicos e homogêneos elasticamente, o módulo de indentação permite calcular o módulo de elasticidade e o coeficiente de Poisson através da Equação 2.15 (VLASSAK e NIX, 1994).

$$\frac{1}{M} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{\text{tip}}^2}{E_{\text{tip}}} \quad 2.15$$

Onde:

M – Módulo de indentação;

E – Módulo de elasticidade do material;

ν – Coeficiente de Poisson do material;

E_{tip} – Módulo de elasticidade da ponta do penetrador;

ν_{tip} – Coeficiente de Poisson da ponta do penetrador.

No caso de materiais extremamente heterogêneos, como é o caso do C-S-H, a aplicação da técnica da nanoindentação é um pouco diferente da aplicada em materiais homogêneos. Nesse caso, é vantajosa a criação de uma malha com várias indentações, uma vez que as pastas de cimento são compostas por vários constituintes distintos e cada diferente fase irá apresentar propriedades mecânicas diferentes. O tamanho da rede e a profundidade da indentação devem ser escolhidos de maneira cuidadosa e análises estatísticas devem ser feitas para analisar os resultados. Além disso, levando em consideração que a penetração apresente profundidade muito grande, a probabilidade de estar sendo caracterizadas outras fases localizadas inferiormente a fase visível é grande, sendo determinada a propriedade mecânica de duas fases ao invés de uma, prejudicando os resultados (ULM *et al.*, 2007).

Muitos trabalhos têm estudado a dureza e o módulo de elasticidade do C-S-H por meio da técnica de nanoindentação utilizando a técnica estatística de SNT (técnica de estatística de nanoindentação). Nessa técnica a análise estatística é feita usando os parâmetros mecânicos de cada uma das fases individuais, a partir de várias marcas de penetração na superfície polida da amostra, sendo necessário o conhecimento da

localização exata de cada fase onde a indentação está sendo. Neste caso, é utilizado o MEV por permitir a identificação dessas marcas e a criação de mapas de dureza realizada (ULM *et al.*, 2007).

Zhu, *et al.* (2007) criaram mapas de dureza e módulo de elasticidade para determinar uma possível correlação entre as propriedades mecânicas de diferentes fases com a morfologia da superfície da amostra obtida pelo MEV. A Figura 2.22 corresponde à imagem (a) obtida no microscópio ótico, (b) aos mapas de módulo de elasticidade e (c) de dureza. Os valores mais altos de dureza e do módulo de elasticidade foram encontrados na região correspondente as partículas anidras ou parcialmente hidratadas da pasta de cimento, apresentada em coloração mais escura.

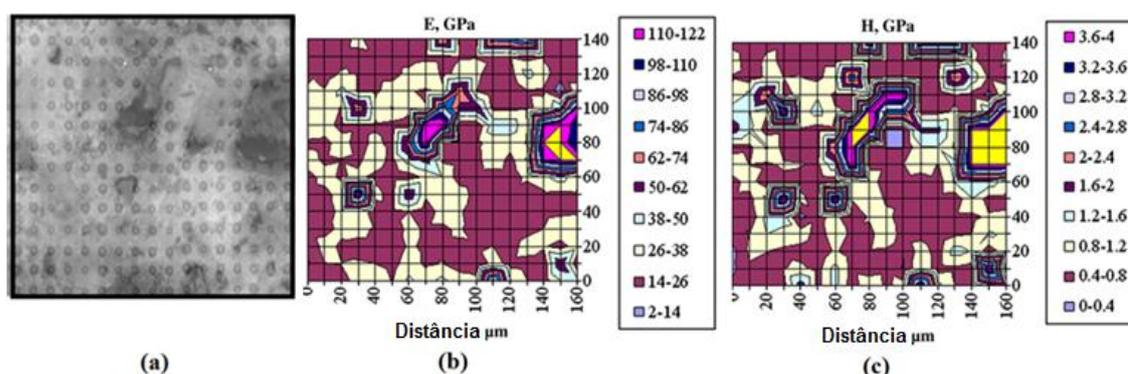


Figura 2.22 – Imagem (a) obtida no MEV e mapas de (b) módulo de elasticidade e (c) dureza. (ZHU *et al.*, 2007)

Em pastas de cimento Portland é possível determinar os compostos por meio das curvas de profundidade em função da carga, conforme Figura 2.23. Os compostos anidros são caracterizados por apresentarem menor profundidade, seguido pelo CH, o *inner* C-S-H e *outer* C-S-H, nessa ordem. Sabe-se que quanto menor a profundidade de indentação, para uma mesma carga, maior será a dureza. Consequentemente, os compostos anidros são os mais duros e o C-S-H o mais macio (HU e LI, 2014).

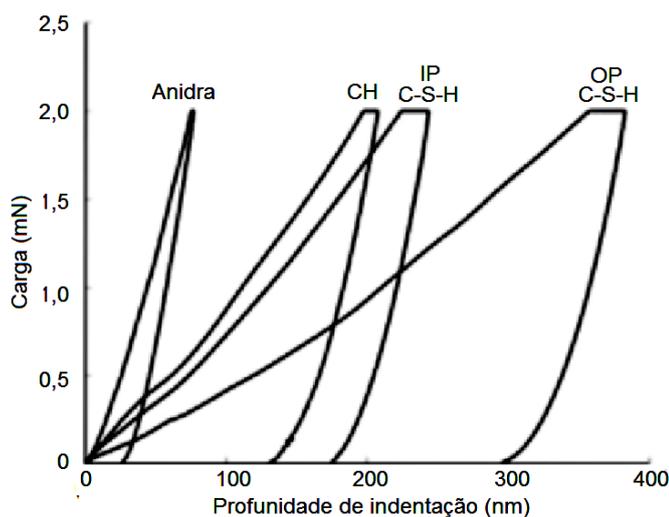


Figura 2.23 – Curvas carga em função da profundidade de indentação das principais fases de pastas de cimento endurecidas. (HU e LI, 2014)

Feldman e Cheng-Yi (1985) avaliaram a influência da adição de sílica ativa nas pastas de cimento Portland e perceberam que existe uma relação linear entre a microdureza e a resistência à compressão. No entanto, essa correlação foi diferente entre as amostras com sílica ativa e as sem adição. Para o mesmo valor de resistência à compressão os valores de dureza das amostras moldadas com sílica ativa foram ligeiramente superiores. Além disso, em idades iniciais, nas pastas com sílica ativa o aumento da microdureza em função da cura aconteceu mais rápido. Por causa disso, os autores concluíram que o sistema composto por sílica ativa é mais homogêneo.

Hu e Li (2014) estudaram as propriedades mecânicas de pastas de cimento Portland. As amostras foram moldadas com $f\ a/c$ de 0,4 e após a desmoldagem foram mantidas em cura úmida ($23^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, com 95% de umidade relativa). Foram realizadas 1400 marcas de penetração, com carga máxima de 2 mN. A média dos valores do módulo de elasticidade e da dureza das partículas residuais de cimento foram de $99,2 \pm 19,1$ GPa e $8,24 \pm 3,2$ GPa (média \pm desvio padrão), respectivamente. Foram feitas 400 medidas no clínquer, nesse caso a média do módulo e da dureza foi de $125,3 \pm 9,9$ GPa e $8,91 \pm 0,99$ GPa, respectivamente. Comparando os valores, os resultados são menores nas pastas de cimento. Isso acontece, pois, as partículas residuais de cimento na pasta são mais porosas do que as partículas do clínquer.

Foi determinado o módulo de elasticidade e a dureza das principais fases do cimento Portland no trabalho de Velez *et al.* (2001), por meio da técnica de nanoindentação. Cada uma das fases puras foi sintetizada a partir de reagentes contendo óxidos de alumínio, ferro e magnésio e carbonatos. O módulo de elasticidade das fases anidras do cimento Portland apresentaram valores entre 125 GPa e 145 GPa. A profundidade de penetração ficou na ordem de 300 nm a 500 nm. A dureza do C₃A é de aproximadamente de 10 GPa, enquanto que a dos outros silicatos são menores, em torno de 8 GPa e 9 GPa. Não existem diferenças significativas entre as propriedades das fases puras do silicato tricálcio e do silicato dicálcico em relação as suas fases impuras a alita e belita, respectivamente.

Constantinides e Ulm (2004) fizeram pesquisas para investigar o efeito do C-S-H de baixa e alta densidade no comportamento elástico dos materiais cimentícios. O penetrador utilizado foi o Berkovich, com taxa de carregamento de 2,3 mN.s⁻¹. Os autores concluíram que as propriedades elásticas dos dois tipos de C-S-H são características intrínsecas do material. O módulo de elasticidade do hidróxido de cálcio foi de aproximadamente 38 ± 5 GPa, enquanto que do C-S-H de alta densidade e o C-S-H de baixa densidade foi de aproximadamente 29,4 ± 2,4 GPa e 21,7 ± 2,2 GPa, respectivamente.

Hughes e Trtik (2004) realizaram indentações em pastas de cimento e categorizaram cada uma das marcas no MEV. Para cada impressão foi atribuído uma fase da matriz cimentícia. Grande quantidade de indentações se encontra localizadas em interfaces. Os autores não conseguiram determinar valores das propriedades físicas de cada fase individualmente, entretanto, ficou evidente que as partículas anidras apresentaram valores mais elevados de dureza e módulo de elasticidade, seguido pelo CH e por fim o C-S-H.

CAPÍTULO 3 – Procedimento experimental

3.1 Matérias primas

Os materiais utilizados foram: cimento Portland tipo CPV, sílica ativa densificada, areia quartzosa, quartzo moído, cinza de bagaço de cana de açúcar (CBCA), aditivo hiperplastificante e cimento branco não estrutural. O cimento tipo CPV foi escolhido por não possuir adição de materiais pozzolânicos e nem escória de alto forno. A sílica ativa foi fornecida pela Tecnosil. A areia utilizada foi a areia de quartzo e com granulometria inferior a 600 μm . O quartzo moído foi obtido pela moagem da areia de 150 μm do IPT em moinho de bolas por via úmida e durante 4 horas. Após a moagem, o quartzo foi seco em estufa e peneirado na peneira de 25 μm . A cinza de bagaço de cana de açúcar foi a mesma utilizada em trabalhos anteriores e a metodologia mais detalhada pode ser consultada no trabalho de Soares (2010). O aditivo hiperplastificante utilizado foi o aditivo à base de policarboxilato, MasterGlenium SCC 161, e com teor de sólidos variando entre 33,5 – 37,0%.

3.2 Métodos

O foco principal da pesquisa foi avaliar a influência do tratamento em autoclave na microestrutura e nas propriedades de compostos cimentícios e o fluxograma deste trabalho está apresentado na Figura 3.1. A primeira parte foi selecionar e caracterizar os materiais que foram utilizados. Posteriormente, foi avaliada a influência da autoclave nas propriedades de compostos cimentícios e essa parte está subdividida em mais três. A primeira avaliou a influência da adição de materiais ricos em silício (sílica ativa, quartzo moído e CBCA) na microestrutura, dureza e módulo de elasticidade de pastas de cimento submetidas a tratamento em autoclave. Portanto, foi realizado um comparativo da microestrutura de pastas de cimento com sílica ativa ou quartzo moído; avaliação da influência da quantidade de quartzo e do fator água/aglomerante na microestrutura de pastas de cimento; e foi verificado se são formados cristais de silicato de cálcio hidratado em pastas de cimento moldadas com CBCA ou em pastas moldadas com cimento branco ao invés de CPV. Na segunda parte foi avaliada a influência do

tratamento térmico e do fator água/aglomerante na microestrutura, resistência à compressão e porosidade de concretos com traço de UHPC. Na terceira parte foram moldadas pastas de cimento para avaliar a influência do tratamento em autoclave nas atividades fotoinduzidas de filmes de TiO_2 . Para o tratamento em autoclave, as amostras foram colocadas imersas em 600 ml de água deionizada e mantidas a 220°C , com 20 atm de pressão, por 8 horas. A autoclave apresenta dimensões de 43 x 28 x 122 cm.

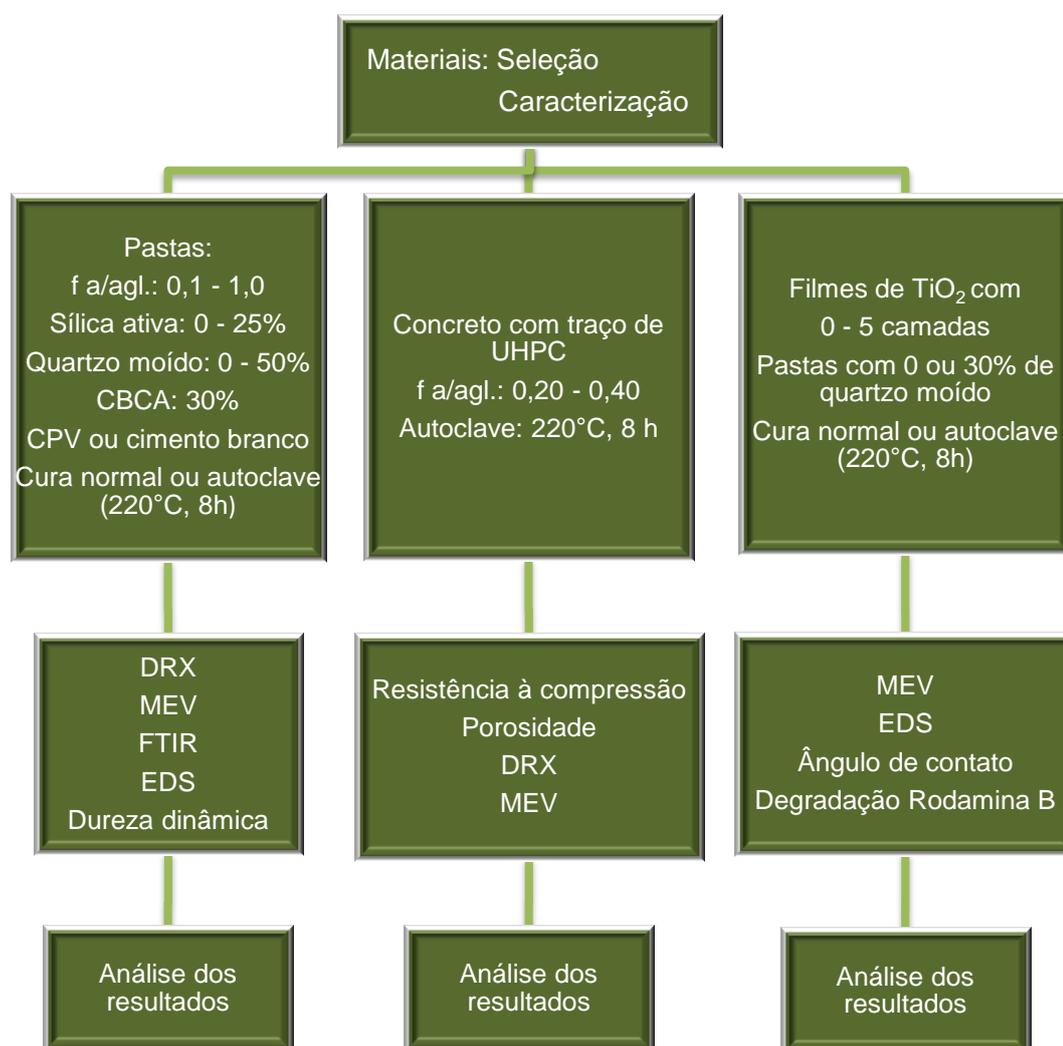


Figura 3.1 – Fluxograma de elaboração do trabalho.

Embora não tenha sido um dos objetivos dessa pesquisa, foi avaliada também a viabilidade da utilização da dureza dinâmica e de imagens obtidas por meio de MEV-BSE para avaliar as modificações de pastas de cimento. Assim, a parte de resultados dessa pesquisa está dividida em cinco capítulos, no qual:

- Capítulo 4: Caracterização das matérias primas;
- Capítulo 5: Utilização da dureza dinâmica e imagens de MEV-BSE para a caracterização de pastas de cimento com adições minerais;
- Capítulo 6: Utilização de materiais ricos em silício na microestrutura e dureza de pastas de cimento Portland com tratamento em autoclave;
- Capítulo 7: Influência do tratamento em autoclave nas propriedades de um concreto com traço de ultra-alto-desempenho – UHPC;
- Capítulo 8: Avaliação da fotoatividade de filmes de TiO_2 depositado via sol-gel.

3.2.1 Traços

Pastas de cimento

Para avaliar a viabilidade da utilização da dureza dinâmica e de imagens de MEV-BSE nas alterações da microestrutura de compostos cimentícios, foram moldadas pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,40 e com 20% de sílica ativa, quartzo moído ou cinza de bagaço de cana de açúcar como substituição parcial da massa de CPV. Devido ao fator água/aglomerante de 0,40 não foi necessária a utilização de aditivo hiperplastificante para a confecção das pastas.

Na seção que avaliou a influência do silício foram moldadas pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20 e com diferentes teores de materiais ricos em silício: sílica ativa (0-25%), quartzo moído (0-50%) e cinza de bagaço de cana de açúcar (30%). Todos os materiais cimentícios suplementares foram usados como substituição parcial da massa de cimento CPV. Além disso, foram moldadas pastas de cimento com 30% de quartzo moído e fator água/aglomerante variando de 0,10 a 1,0. Foi moldada também, uma pasta com 30% de quartzo moído, fator água/aglomerante de 0,20 e cimento branco ao invés de CPV. Em nenhuma dessas pastas foi utilizado aditivo hiperplastificante.

Para avaliar a atividade fotoinduzida de filmes de TiO_2 foram moldadas pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20 e com 0% ou 30% de quartzo moído como

substituição parcial da massa de cimento CPV. As pastas foram moldadas com teor de aditivo hiperplastificante de 1,5%, escolhido para as pastas apresentarem alta fluidez e serem conformadas sem vibração.

Concreto com traço de UHPC

O fator de empacotamento do concreto foi calculado pelo software E.M.M.A conforme modelo modificado de Andreasen e Andersen (ANDREASEN e ANDERSEN, 1930). Os parâmetros de entrada foram os tamanhos máximos e mínimos fixados em 600 μm e 0,25 μm e módulo de distribuição q de 0,23. Os valores máximos e mínimos foram estipulados por causa da distribuição granulométrica da areia e do CPV, e o valor de distribuição q de 0,23 foi escolhido devido à quantidade elevada de materiais finos, conforme recomendações de Yu, Spiesz e Brouwers (2014). Para verificar qual curva estava mais próxima da curva padrão do modelo de Andreasen e Andersen, foi utilizado o método dos mínimos quadrados (MMQ). Nesse caso, os melhores resultados foram aqueles com o menor valor de MMQ. Várias misturas compostas por 0, 10 e 25% de sílica ativa e com diferentes relações areia/cimento foram testadas. Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado para estipular a quantidade de quartzo moído, que variou de 0, 10%, 20% e 45%. A quantidade de aditivo foi determinada levando em consideração o índice de consistência na *flow table*, cuja média foi fixada para estar entre 180 a 220 mm, após 25 golpes. Esse abatimento foi o mesmo utilizado nos trabalhos de Ahmad, Zubair e Maslehuddin (2015). Vale a pena lembrar que os concretos de ultra-alto-desempenho geralmente são moldados com fator água/aglomerante inferior a 0,20, contudo, no presente trabalho, foi avaliada também a influência de diferentes teores de água nas propriedades do UHPC. Nesse caso, o fator água/aglomerante variou de 0,20 a 0,40 com incrementos de 0,05. Assim, de acordo com os resultados, os traços utilizados e a massa de cada constituinte por metro cúbico de concreto estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Quantidade de materiais para o traço de UHPC.

	Aglomerante		Areia	Quartzo moído	Fator água/aglomerante	Aditivo HP*
	CP-V	Sílica ativa				
Traço	1	0,25	1,0	0,20	0,20-0,40	-
Materiais (Kg/m ³)	724	181	724	144,8	362 (0,40)	0,25%
	758	189,5	758	151,6	331,63 (0,35)	0,50%
	795	198,75	795	159	298,13 (0,30)	1,0%
	837	209,25	837	167,4	261,55 (0,25)	1,5%
	883	220,75	883	176,6	220,75 (0,20)	2%

* Aditivo hiperplastificante em porcentagem em massa do aglomerante

3.2.2 Preparação das amostras

Pastas de cimento

As pastas de cimento com fator água/aglomerante igual ou inferior a 0,20 e sem aditivo hiperplastificante foram conformadas com aplicação de pressão. Nesse caso, as pastas foram colocadas em moldes metálicos de área de seção transversal de 25 x 25 mm e comprimidas por um pistão também metálico até a saída de água no molde. Isso foi realizado, pois, a aplicação de pressão confinante nesses casos removem as bolhas de ar. Além disso, o excesso de água eliminado sugere uma homogeneidade da pasta dentro do molde (RICHARD e CHEYREZY, 1995). As pastas de cimento com fator água/aglomerante superior a 0,20 ou com a utilização de aditivo hiperplastificante foram moldadas diretamente em moldes poliméricos sem aplicação de pressão, devido à consistência das pastas. Após a conformação, as pastas foram cobertas com plástico filme para evitar a perda de água. As pastas de cimento moldadas sem aditivo hiperplastificante foram mantidas no molde por 24 horas, ao passo que, as pastas com aditivo ficaram nos moldes por 48 horas. Posteriormente, as pastas foram levadas para tratamento em autoclave.

Concreto com traço de UHPC

A sequência de mistura do concreto com traço de UHPC foi a mesma utilizada para os concretos de pós reativos nos trabalhos de Tam e Tam (2012) e Ahmad, Zubair e Maslehuddin (2015). Nesse caso, primeiramente, os materiais secos foram misturados, em baixa rotação (140 rpm) por 3 minutos. Logo em seguida, metade do volume de água e aditivo hiperplastificante foi adicionada e foi realizada a mistura com alta rotação (285 rpm), por mais 3 minutos. Por fim, o restante de água e aditivo foi adicionado e a mistura foi finalizada com alta rotação por mais 7 minutos. As amostras foram conformadas em moldes cúbicos metálicos de 40x40x40 mm³, vibradas em mesa vibratória por 30 segundos e cobertas com pano úmido para evitar a evaporação de água. As amostras foram mantidas nos moldes por 24 horas após a conformação, e logo em seguida foram levadas para cura convencional em câmara úmida (UR 95%) ou para o tratamento em autoclave. Após o tratamento em autoclave, as amostras também foram mantidas em cura úmida até a idade de 7 ou 28 dias.

Preparação das amostras para avaliar a fotoatividade de filmes de TiO₂

As amostras foram conformadas em moldes cilíndricos de 25 mm de diâmetro e com 50 mm de altura e recobertas com pano úmido para evitar perda de água. A desenforma aconteceu após 48 horas, e logo em seguida as pastas ficaram em câmara úmida com umidade relativa de 95%, por 7 dias. Posteriormente, as pastas foram cortadas em discos com espessura de 5 mm, secas a 60°C por 24 horas e recobertas, por *spin-coating*, com solução de TiO₂ obtida pela síntese sol-gel.

A solução de dióxido de titânio foi preparada pela síntese sol-gel, com precursor tetraisopropóxido de ortotitanato (TIPT). A concentração da solução em água deionizada foi de 0,24 M e foi formada uma solução polimérica de TiO₂. Na literatura, é realizado tratamento térmico da solução polimérica para a cristalização do TiO₂ em anatásio, e esses cristais são depositados na superfície das amostras para a formação dos filmes de TiO₂ (QUAGLIARINI *et al.*, 2012; GRAZIANI *et al.*, 2014). No entanto,

nesse trabalho a solução amorfa do TiO₂ foi depositada diretamente na superfície das pastas de cimento.

O recobrimento foi realizado pela técnica *spin-coating*. Nesse caso, 300 µl de solução polimérica de TiO₂ foi depositada na superfície das amostras que foram posteriormente rotacionadas com velocidade de 5400 rpm durante 30 segundos. Foram realizados filmes com 1, 2, 3 e 5 camadas de solução de TiO₂ e entre a deposição de cada uma das camadas, as amostras foram levadas ao forno a 60°C por 10 minutos. No entanto, após a aplicação de todas as camadas, as amostras foram secas a 60°C por 24 horas. Após esse procedimento, metade das amostras foi levada a cura normal em câmara úmida por sete dias, ao passo que, a outra metade foi submetida a tratamento em autoclave e depois foram mantidas em cura úmida até a idade de sete dias. Durante todo o tempo de cura, as amostras foram isoladas da luz UV. Além disso, antes das análises, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24 horas e durante esse processo elas não estiveram em contato com radiação UV.

3.2.3 Técnicas de caracterização e experimentos

Massa específica

A massa específica foi determinada com o frasco de *Le Chatelier* e os líquidos utilizados foram o querosene para a massa específica do cimento Portland CPV e água deionizada para os demais materiais. O frasco de *Le Chatelier* foi preenchido com o líquido até a altura indicada e posteriormente, o frasco foi colocado imerso em água durante 30 minutos para a equalização da temperatura ambiente, próxima a 25°C, com a temperatura do líquido. Uma quantidade de massa conhecida foi adicionada dentro do recipiente e a massa específica foi determinada pela razão entre a massa do material pelo volume de líquido deslocado, conforme Equação 3.1.

$$\rho = \frac{m}{V}$$

3.1

Onde:

ρ – Massa específica (g.cm^{-3});

m – Massa (g) da material;

V – Volume determinado por meio do experimento (cm^3).

Difração de raios X

As características mineralógicas das amostras foram determinadas por meio da técnica de difração de raios X. As amostras foram analisadas no Difratorômetro Philips-Panalytical modelo Empyrean, do DEMET - UFMG, utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ com comprimento de onda de $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, tempo de contagem de 3 segundos e medição de ângulo a cada $0,03^\circ$. O software M.A.U.D. foi empregado para a remoção do ruído de fundo das difrações e para conferir a localização dos picos de intensidade de difração. A identificação dos picos foi feita por meio das cartas do *International Centre for Diffraction Data* – ICDD.

Distribuição granulométrica

A distribuição granulométrica foi obtida por meio da técnica de granulometria a laser com o equipamento CILAS 1064, com teoria de Mie, via úmida e sem a utilização de agente dispersante no laboratório de caracterização de sólidos do DEMET - UFMG.

Dureza dinâmica

Seções polidas e paralelas foram preparadas para o ensaio de dureza dinâmica. Além disso, as duas faces das amostras apresentou superfícies paralelas e com espessura variando entre 4 – 8 mm. Para isto, as amostras foram embutidas a frio com resina acrílica em molde circular com 25 mm de diâmetro. Após a secagem da resina, as amostras foram cortadas com o auxílio de um disco diamantado com baixa rotação de corte (300 rpm). Em seguida as amostras foram lixadas com lixas de carbeto de silício de #400, #600 e #1200 e polidas em panos com partículas de diamante com tamanho de

9 μm , 3 μm e 1 μm . Entre cada uma das etapas do polimento e após o corte, as amostras foram levadas ao banho ultrassônico com álcool etílico absoluto. Em nenhuma etapa de lixamento e polimento as amostras entraram em contato com água para evitar possível hidratação dos compostos anidros e a lixiviação do hidróxido de cálcio.

O ensaio de ultra-microdureza foi realizado no ultra-microdurômetro DUH 211 da *Shimadzu*, no laboratório de Ensaios Mecânicos II do DEMET, UFMG. Foi utilizado penetrador *Berkovich*, com regime de carregamento-descarregamento, carga de carregamento de $5 \text{ mN}\cdot\text{s}^{-1}$ e com carga máxima de 50 mN. Os valores de dureza e módulo de indentação foram fornecidos pelo próprio software do equipamento. Foram realizadas 50 marcas de indentação, espaçadas a 50 μm . Todos os dados provenientes das curvas de indentação irregulares não foram utilizados para o cálculo dos valores médios. Após ser realizado o ensaio de ultra-microdureza, as marcas de indentação foram categorizadas no MEV-BSE. Do total das 50 marcas, pelo menos 25 estiveram localizadas no C-S-H.

Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para a visualização, caracterização e análise das fases anidras e hidratadas do cimento e foi realizada no Centro de microscopia da UFMG. O microscópio utilizado foi o FEG – Quanta 200 FEI, com distância de trabalho de 10,0 mm e tensão de aceleração de 15 kV para as imagens de elétrons retroespalhados e EDS e 5 kV para as imagens com elétrons secundários. Os detectores de elétrons retroespalhados foram utilizados para a identificação dos diferentes compostos pelo tom de cinza e elétrons secundários para a análise da morfologia dos compostos. Para tornar a amostra condutora, uma camada de carbono com 15 nanômetros de espessura foi depositada na superfície por meio da evaporação de carbono.

A segmentação de imagens das micrografias de MEV-BSE foi realizada por meio do software *ImageJ*. A segmentação foi binária e as linhas de divisão (*threshold*) de cada uma das regiões foram escolhidas manualmente. Para esse procedimento foi utilizado o

histograma em escala de cinza e as linhas de divisão foram posicionada nos valores mais baixos dos vales de cada pico do histograma. A Figura 3.2 é um desenho esquemático da localização das linhas de divisão de cada uma das fases. Assim, as partículas anidras correspondem às regiões mais claras das imagens, ao passo que os tons de cinzas mais escuros coincidem com os produtos hidratados como o C-S-H. O hidróxido de cálcio por ser um cristal é caracterizado por apresentar morfologia mais lisa, assim como tom de cinza homogêneo e coloração intermediária ao C-S-H e as partículas anidras.

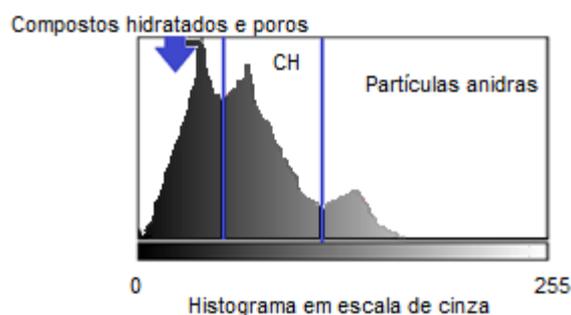


Figura 3.2 – Histograma em escala de cinza e escolha das linhas de divisão. (GARCIA, 2015)

Os mapas de composição química do cálcio, silício e alumínio foram gerados por meio de espectroscopia de raios X e cada elemento foi representado por uma das cores primárias do sistema RGB. Nesse caso, o cálcio, silício e alumínio foram atribuídos às cores azul, verde e vermelha, respectivamente. As cores primárias foram utilizadas para permitir uma melhor combinação das cores quando as imagens fossem processadas juntas.

FTIR

As medidas foram realizadas no espectrômetro FTIR, modelo IRAffinity-1 da Shimadzu, na faixa do infravermelho médio com comprimento de ondas de 4000 cm^{-1} e 600 cm^{-1} , com resolução espectral de 4 cm^{-1} , no Laboratório de biocombustíveis da UFMG. As medidas foram realizadas em triplicatas.

Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados em corpos de provas cúbicos de 40 x 40 x 40 mm, nas idades de 7 ou 28 dias e os resultados médios foram expressos como a média aritmética de quatro corpos de provas.

Porosidade

A porosidade total e a porosidade aberta foram calculadas pelo princípio de Arquimedes, conforme Equação 3.2 e Equação 3.3, respectivamente. A massa seca foi determinada por meio da secagem das amostras em estufa a 60°C até a constância de massa. Para determinar a massa úmida, as amostras foram colocadas imersas em água e foi aplicado vácuo até a pressão de aproximadamente -600 mmHg. A densidade teórica foi calculada como a média ponderada da massa específica de cada material sólido utilizado na mistura do UHPC e foi de 2,78 g.cm⁻³. Para a caracterização da microestrutura foram utilizadas DRX e imagens de MEV-SE.

$$P_T = 100 \times \left[1 - \left(\frac{m_s}{\rho(m_u - m_{sub})} \right) \right] \quad 3.2$$

$$P_A = 100 \times \left(\frac{m_u - m_s}{m_u - m_{sub}} \right) \quad 3.3$$

Onde:

P_T – Porosidade total (%);

P_A – Porosidade aberta (%);

m_s – Massa seca (g);

m_{sub} – Massa submersa (g);

m_u – Massa úmida (g);

ρ – Densidade teórica dos corpos de provas (g.cm⁻³).

Avaliação da variação do ângulo de contato estático

A determinação da atividade fotoinduzida dos filmes foi determinada por meio do ângulo de contato estático. Neste caso, foram feitas medidas em gotas de 3 µl de água deionizada depositadas na superfície das amostras. Os resultados foram apresentados como a média de três gotas em cada amostra e como uma média aritmética de três amostras diferentes. As medições foram realizadas com as amostras expostas à luz UV com potência de 27 W nos tempos de exposição à luz UV de 0, 1, 2, 3, 6, 24 e 48 horas. A distância da superfície das amostras até as luzes UV foi de 50 mm.

Degradação do corante Rodamina B

A atividade fotocatalítica dos filmes foi determinada por meio da degradação do corante Rodamina B. Esse corante foi escolhido por causa da sua coloração vermelha, o que permite a obtenção de um bom contraste com a cor cinza das pastas de cimento. A solução de Rodamina B de 1×10^{-4} M foi preparada com água deionizada e foi aplicada uma quantidade de $1,56 \times 10^{-4}$ mols.m⁻² na superfície de cada amostra. Essas foram as mesmas concentrações adotadas no trabalho de Mendonza *et al.* (2015). As amostras foram secas durante 24 horas em estufa e logo em seguida foram realizadas as medidas da variação da cor nos tempos de 0, 1, 2, 3, 6, 24, 48 e 72 horas de exposição à luz UV. É conveniente lembrar que, antes do experimento as amostras não entraram em contato com a radiação UV.

As imagens das amostras com corante foram obtidas por meio de um microscópio digital, da marca Dino Lite modelo AM2111. Para que todas as amostras apresentassem os mesmos tons, saturação e brilho, as fotos das amostras foram tiradas com um padrão de cores referências. Para a análise semi-quantitativa da degradação do corante Rodamina B, foi avaliada a perda da cor rosa em função do tempo de exposição à luz UV, devido à diminuição do número de pixels com tons avermelhados. Nesse caso, o número total de pixels avermelhados da amostra sem exposição à luz UV foi considerado como sendo 0% de degradação. Para realizar a análise semi-quantitativa, foi determinado o número de pixels de uma imagem binária gerada por meio da

segmentação de imagens considerando os tons de vermelhos. Para a realização da segmentação de imagens foi considerado os tons, a saturação e a brilho nessa ordem. Primeiramente, os tons de vermelhos foram fixados com os valores de 0-20 e 200-255 com saturação de 240 e luminosidade de 120 na matriz de cores. Nesse caso, as tonalidades variaram de laranja até magenta. Posteriormente, os valores da saturação e do brilho foram estipulados como sendo as bases esquerdas dos histogramas, ou seja, as regiões em bege na Figura 3.3 que corresponde a um desenho esquemático do processo.

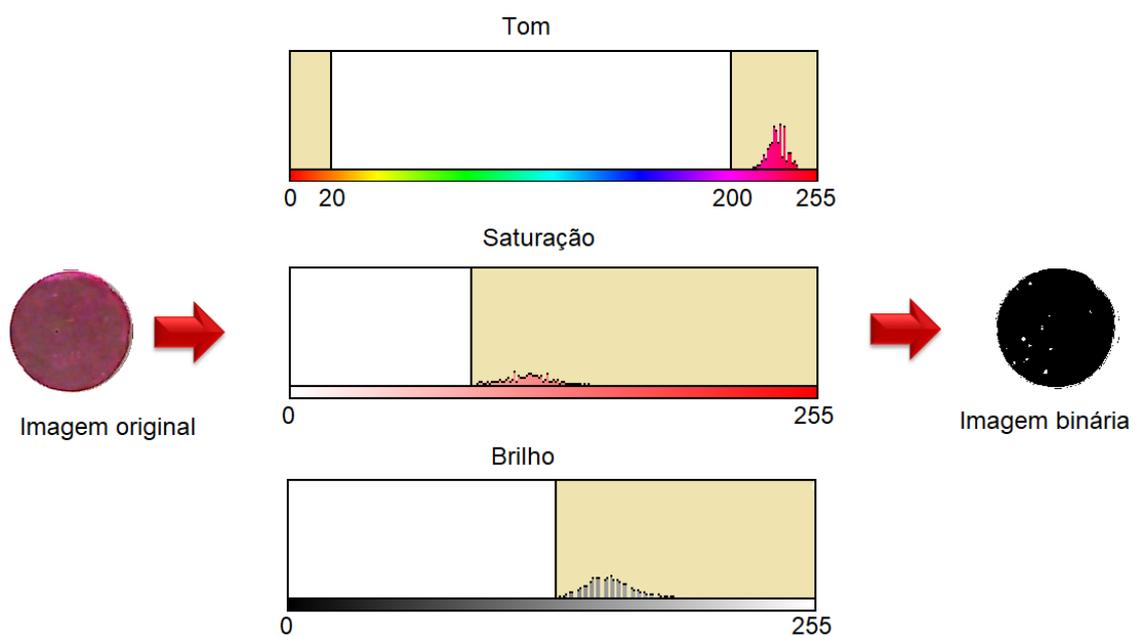


Figura 3.3 – Esquema para a determinação do número de pixels com tons avermelhados.

CAPÍTULO 4 - Caracterização das matérias primas

Na Tabela 4.1 estão apresentados os resultados da composição química dos materiais empregados nesse trabalho. O cimento Portland tipo CPV é composto predominantemente por óxidos de cálcio e silício e apresenta cerca de 7% e 4% de óxidos de alumínio e ferro, respectivamente. Além disso, como o esperado, tanto a sílica ativa como o quartzo moído são constituídos essencialmente por sílica. A cinza de bagaço de cana de açúcar possui cerca de 70% de sílica, 5% de alumina e 10% de óxido de ferro.

Tabela 4.1 – Composição química dos materiais utilizados.

Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI
CP-V	24,59	7,19	4,05	56,47	2,43	0,25	0,12	3,5
Sílica Ativa	94,7	0,24	0,07	0,97	1,29	0,03	0,09	2,81
Quartzo moído	96	-	-	-	-	-	-	-
CBCA	72,3	5,52	10,8	1,57	1,13	3,68	1,11	1,52

Na Tabela 4.2 está apresentada a massa específica dos materiais utilizados neste trabalho. De acordo com os resultados, o cimento Portland CPV apresenta a maior massa específica dentre todos os materiais com valor de 3,17 g.cm⁻³, ao passo que a cinza de bagaço de cana de açúcar possui a menor, com 2,05 g.cm⁻³. Além disso, tanto a areia quanto o quartzo moído apresentam praticamente a mesma massa específica, com valores de 2,65 g.cm⁻³ e 2,68 g.cm⁻³, respectivamente.

Tabela 4.2 – Massa específica dos materiais utilizados.

Material	Massa específica (g.cm ⁻³)
Cimento Portland CPV	3,17
Sílica Ativa	2,18
Quartzo moído	2,68
Areia de quartzo	2,65
Cinza de bagaço de cana de açúcar	2,05

A distribuição granulométrica dos materiais levando em consideração a frequência passante acumulada em função do diâmetro das partículas está apresentada na

Figura 4.1. A cinza de bagaço de cana de açúcar apresenta curva granulométrica com distribuição de partículas menores e com diâmetro médio de 4,3 μm , ao passo que, o cimento Portland CPV, a sílica ativa e o quartzo moído possuem diâmetros médios de 9,0 μm , 12 μm e 12,2 μm , respectivamente. Além disso, a areia apresenta diâmetro médio de 250 μm e todas as suas partículas são inferiores a 600 μm .

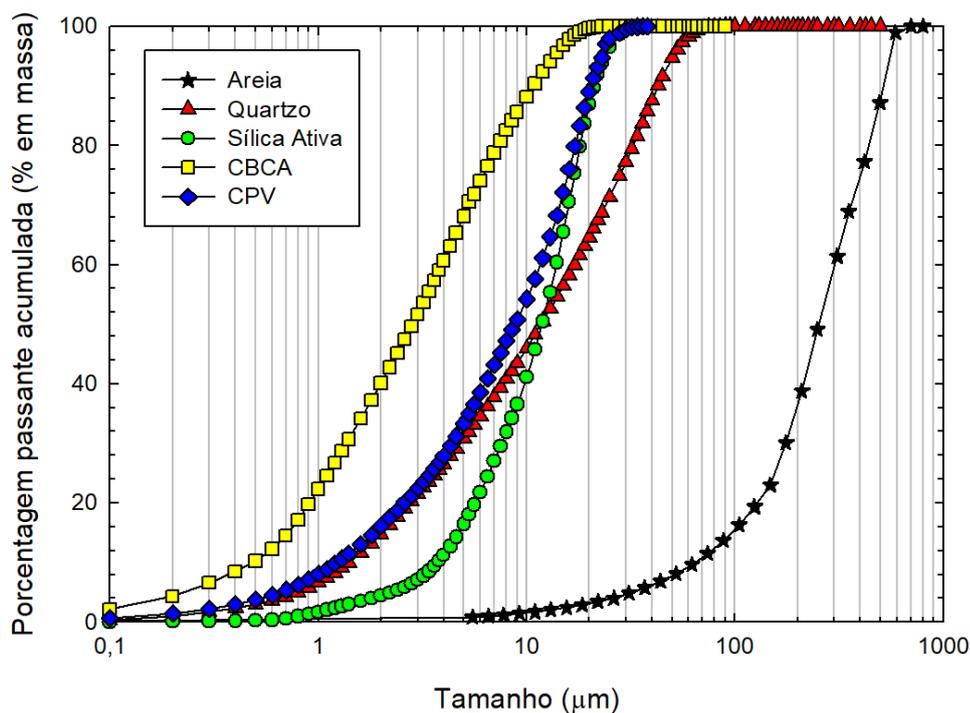


Figura 4.1 – Curvas granulométricas dos materiais utilizados.

A morfologia do cimento Portland, da sílica ativa, do quartzo moído e da cinza de bagaço de cana de açúcar foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura com detector de elétrons secundários, e os resultados estão exibidos na Figura 4.2. As partículas do cimento Portland CPV e do quartzo moído apresentam morfologia similar, com formato prismático e tamanho inferior a 50 μm . Da mesma forma, a cinza de bagaço de cana de açúcar também possui formato prismático, contudo, é possível verificar a presença de partículas menores do que as encontradas no cimento e no quartzo moído. Por outro lado, a sílica ativa se apresenta na forma de pequenas esferas com tamanho inferior a 1 μm e estas esferas estão unidas umas nas outras formando aglomerados maiores.

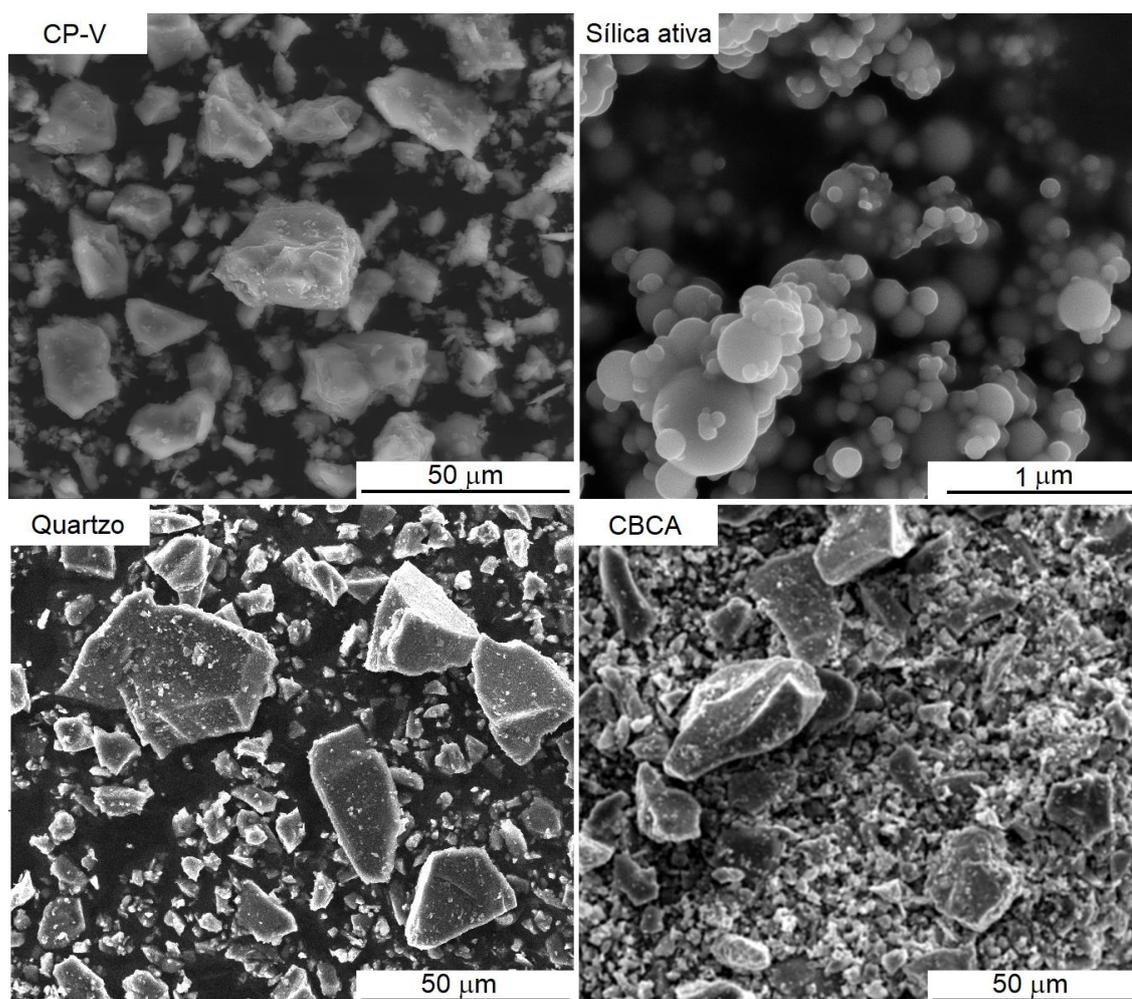


Figura 4.2 – Morfologia das partículas dos materiais utilizados obtidos por MEV-SE.

A partir dos resultados obtidos por meio da técnica de granulometria a laser e imagens de MEV-SE, é possível verificar uma grande variação no que se refere ao tamanho das partículas de sílica ativa. Na primeira técnica, o diâmetro médio foi de aproximadamente 12 μm, no entanto, as imagens de MEV sugerem que a sílica ativa é composta por partículas esféricas inferiores a 1 μm. Essa variação dos resultados pode ser explicada por causa dos aglomerados, uma vez que a sílica ativa foi fornecida como densificada e a técnica de granulometria a laser mediu o tamanho dos aglomerados.

A identificação dos compostos cristalinos presentes nos materiais foi realizada por meio de DRX e os resultados são mostrados na Figura 4.3. Todos os materiais, com exceção da sílica ativa, apresentaram padrão cristalino. Os principais compostos presentes no cimento Portland tipo CPV são fases do clínquer, alita, belita e o ferroaluminato

tetracálcico. No cimento branco são identificados picos da alita, belita e gipsita e na cinza de bagaço de cana de açúcar, picos característicos do quartzo.

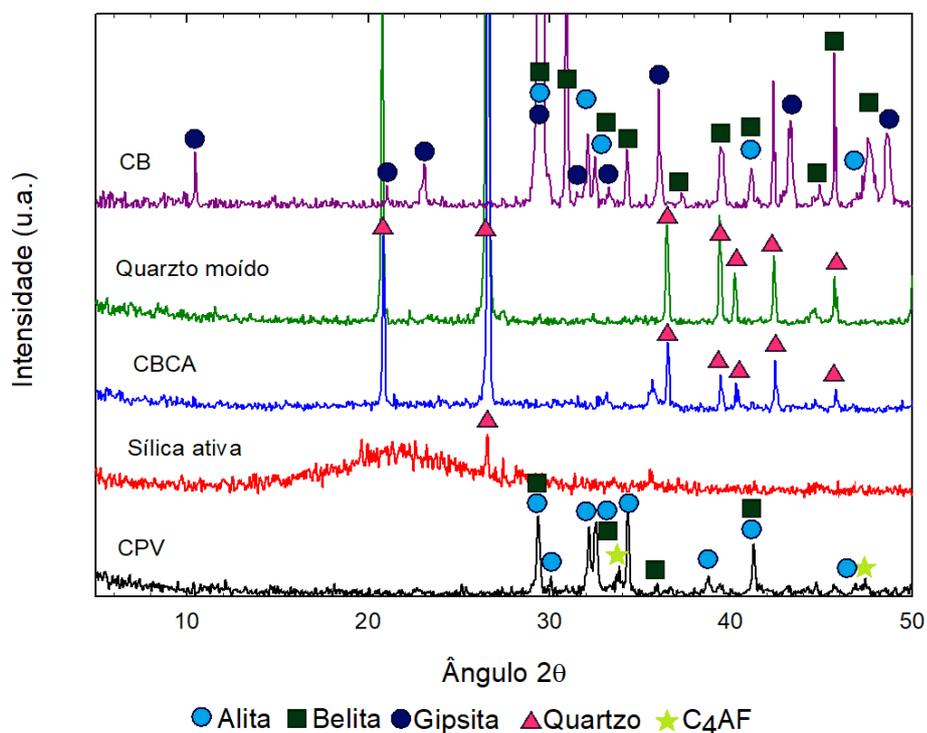


Figura 4.3 – Difratogramas do cimento CP V, sílica ativa, CBCA, quartzo moído e cimento branco.

CAPÍTULO 5 - Utilização da dureza dinâmica e imagens de MEV-BSE para a caracterização de pastas de cimento com adições minerais

Os resultados da difração de raios X para as pastas de cimento Portland com 20% de materiais cimentícios suplementares e com cura a 60°C durante 30 dias estão apresentados na Figura 5.1. É possível observar a presença de etringita, C-S-H, fases anidras e hidróxido de cálcio em todas as amostras. Além disso, os resultados sugerem a redução da intensidade dos picos de hidróxido de cálcio nas pastas de cimento moldadas com sílica ativa ou com cinza de bagaço de cana de açúcar.

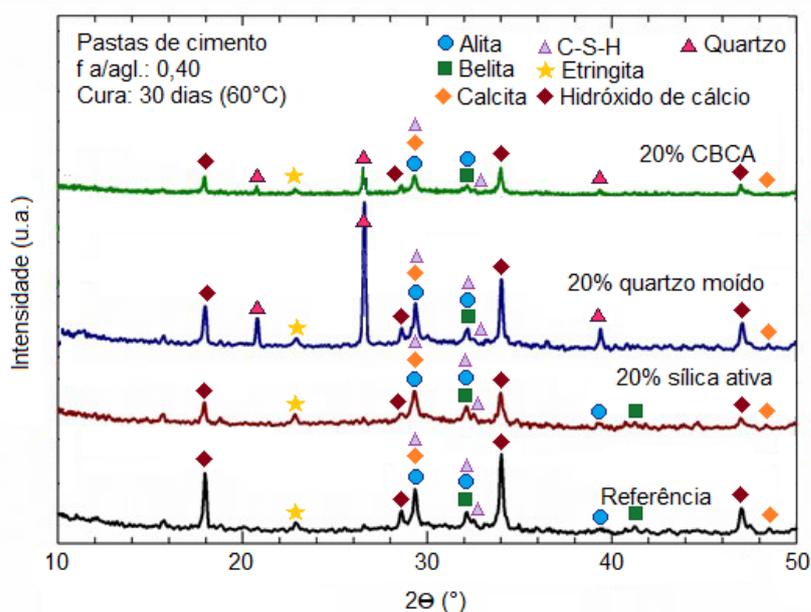


Figura 5.1 – Difratomogramas das diferentes pastas de cimento.
Adaptado (GARCIA *et al.*, 2017)

Na Figura 5.2 está apresentada a micrografia obtida por meio de MEV-BSE da pasta de cimento com 20% de sílica ativa, e o seu respectivo histograma em escala de cinza. Na imagem de elétrons retroespalhados é possível observar a presença de compostos anidros, C-S-H, hidróxido de cálcio e a presença de duas regiões com coloração uniforme. Essas duas regiões com o mesmo tom na escala de cinza foram atribuídas à sílica ativa. Com relação ao histograma em escala de cinza, este apresenta apenas dois picos, um menor localizado a direita que é representado pelos compostos anidros e um de maior intensidade localizado na região central do histograma. Devido à ausência do

pico intermediário, correspondente ao hidróxido de cálcio, a região do pico central localizada em tons de cinza maiores, ou seja, à direita, foi atribuída ao hidróxido de cálcio. Além disso, a outra parte deste pico central foi atribuída aos compostos hidratados e à sílica ativa.

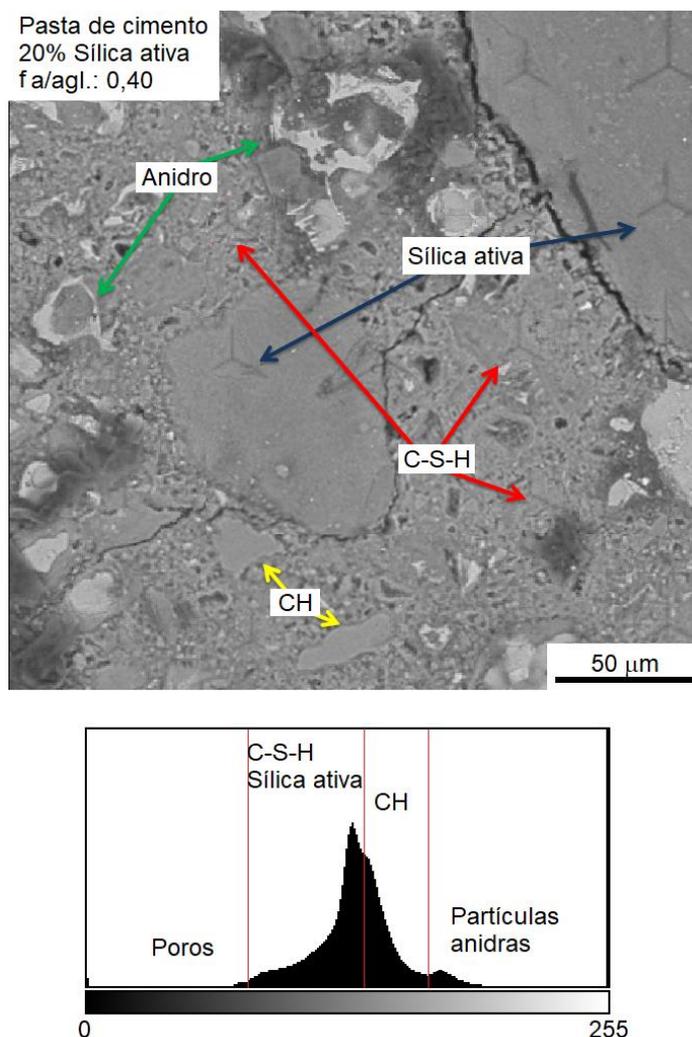


Figura 5.2 – Imagem de MEV-BSE da pasta com 20% de sílica ativa e seu respectivo histograma em escala de cinza.

Adaptado (GARCIA *et al.*, 2017)

Assim, é possível realizar a identificação das diferentes fases presentes nas pastas de cimento em imagens de MEV-BSE. Nesse caso, as partículas anidras, o hidróxido de cálcio, C-S-H e poros apresentam coloração cinza-claro, cinza, cinza-escuro e preta, respectivamente (SCRIVENER, 2004). No caso da sílica ativa, o coeficiente de retroespalhamento e número atômico médio do SiO_2 é de 0,1238 e 10,8, respectivamente. Esses resultados estão muito próximos dos valores dos compostos

hidratados do cimento e nesse caso não há contraste suficiente que permita a separação do SiO_2 e do C-S-H apenas pelo tom de cinza. Contudo, é possível realizar a identificação dos aglomerados de sílica ativa pela morfologia, uma vez que estes apresentam formato esférico, coloração uniforme e com mesmo tom em todo o composto, sugerindo homogeneidade da composição química (DIAMOND, SAHU e THAULOW, 2004). Isso não poderia ser atribuído ao C-S-H, uma vez que esse composto apresenta composição química variável e, conseqüentemente, diferentes tons na escala cinza (DIAMOND, 2004).

Sabe-se que o histograma em escala de cinza padrão para pastas de cimento apresenta três picos característicos que correspondem aos compostos hidratados, hidróxido de cálcio e partículas anidras (KJELLSE, DETWILER e GJORV, 1990; SCRIVENER, 2004). Contudo, o histograma obtido neste presente trabalho não apresentou o pico intermediário associado ao hidróxido de cálcio. Levando isso em consideração, duas hipóteses podem ser feitas. Primeiramente, poder-se-ia considerar a completa conversão do hidróxido de cálcio em C-S-H devido às reações pozolânicas. No entanto, essa hipótese foi descartada uma vez que foi verificada a presença de portlandita na imagem de MEV-BSE e na DRX. Outra provável explicação é a ampliação de 250x utilizada, uma vez que, segundo Feng, Wang e Liu (2013) a magnificação tem influência na distribuição dos tons de cinza nas imagens de elétrons retroespalhados. Nesse caso, nas imagens geradas com magnificação de 250x o pico característico do hidróxido de cálcio não é visível como nas imagens de 1000x.

De acordo com as considerações expostas anteriormente, foi realizada a segmentação de imagens, a partir das imagens de MEV-BSE, para as pastas de cimento (Figura 5.3). É possível observar a presença de partículas anidras, hidróxido de cálcio e C-S-H em todas as amostras. Contudo, não foi possível observar a variação da quantidade de hidróxido devido à presença de materiais pozolânicos. Além disso, partículas de quartzo também estão presentes nas pastas moldadas com 20% de quartzo moído ou nas pastas com cinza de bagaço de cana de açúcar. Outra observação se refere ao tamanho das partículas de sílica ativa, cujas dimensões estão maiores do que 100 μm , além da presença de trincas ao redor do aglomerado de sílica.

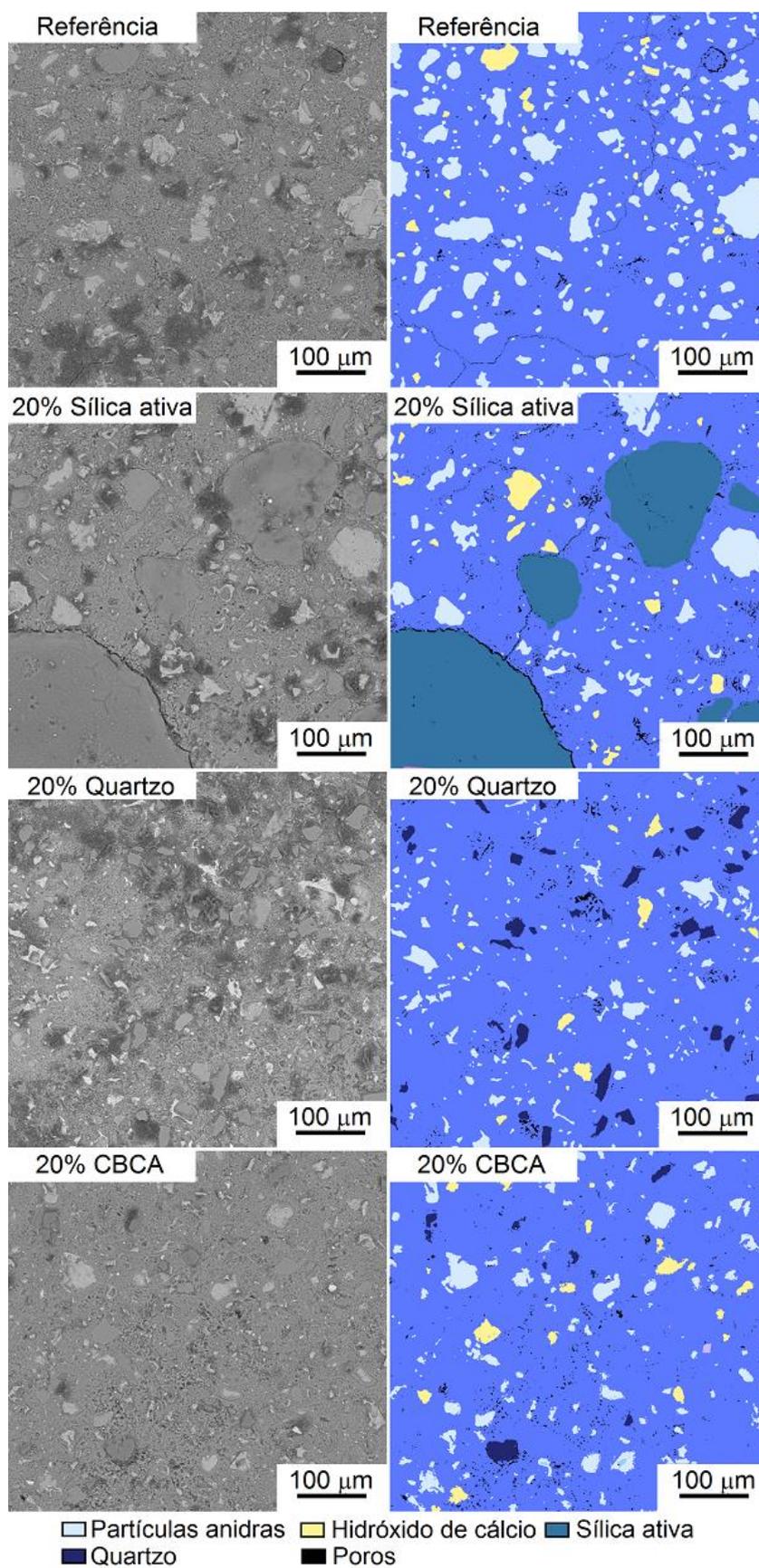


Figura 5.3 – Imagens de MEV-BSE e segmentação de imagens das pastas de cimento.

A partir das imagens de MEV-BSE e suas respectivas segmentações de imagem foi possível determinar a dureza de cada um dos diferentes compostos presentes nas pastas de cimento. Nesse caso, as curvas da dureza dinâmica média das partículas anidras, do hidróxido de cálcio, do C-S-H, da sílica ativa e do quartzo estão apresentadas na Figura 5.4. O quartzo moído e as partículas anidras possuem os menores valores de profundidade, ao passo que o hidróxido de cálcio apresenta profundidade intermediária. Além disso, tanto a sílica ativa como o C-S-H possuem profundidades mais altas. Na Tabela 5.1 são mostrados os valores das médias de dureza e do módulo de elasticidade de cada uma dos compostos do cimento Portland hidratado. As considerações são as mesmas observadas nas curvas de indentação, ou seja, o quartzo apresenta dureza maior seguida pelas partículas anidras, hidróxido de cálcio, C-S-H e por fim a sílica ativa aglomerada. Os resultados do C-S-H variam muito pouco de uma amostra para outra. Além disso, o módulo de elasticidade apresentou a mesma tendência da dureza.

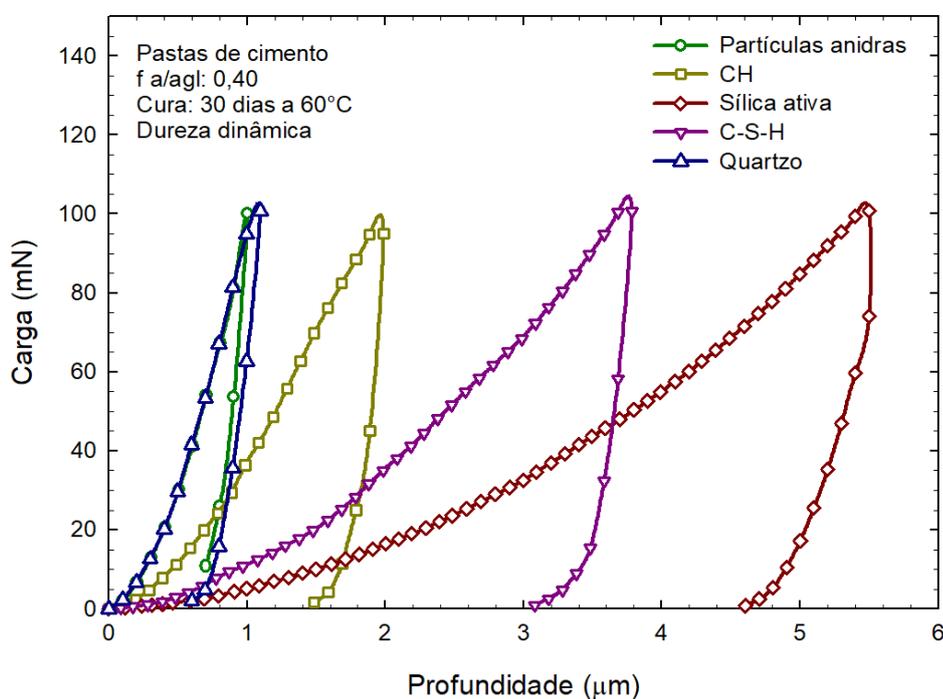


Figura 5.4 – Curvas de carregamento e descarregamento dos principais compostos presentes nas pastas. (GARCIA *et al.*, 2017)

Tabela 5.1 – Média dos valores de dureza para as diferentes fases das pastas de cimento.

Fase	Dureza (GPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)
Quartzo	3,01	43,5
Partículas anidras	2,93 ± 0,49	68,8 ± 2,43
CH	0,92	27,0
Sílica ativa	0,14 ± 0,08	8,1 ± 1,74
C-S-H (Referência)	0,27 ± 0,04	18,2 ± 2,17
C-S-H (20% de sílica ativa)	0,31 ± 0,06	18,5 ± 3,73
C-S-H (20% de quartzo)	0,27 ± 0,05	17,0 ± 4,21
C-S-H (20% de CBCA)	0,30 ± 0,07	17,2 ± 2,25

Adaptado (GARCIA *et al.*, 2017)

A partir dos resultados da DRX foi possível observar a diminuição dos picos de hidróxido de cálcio devido à utilização de materiais ricos em silício nas pastas de cimento, principalmente nas pastas com sílica ativa ou com cinza de bagaço de cana de açúcar. Isso sugere que está acontecendo reações pozolânicas. Contudo, de acordo com as imagens de MEV-BSE e com a segmentação de imagens não foi possível observar a variação da quantidade de hidróxido devido à presença de materiais pozolânicos. Isso pode ter acontecido por causa das regiões escolhidas nas imagens de MEV-BSE. Essas regiões foram escolhidas de maneira aleatória e apenas para representar as fases presentes nas pastas de cimento. Para realizar análises quantitativas de pastas de cimento por meio da análise de imagens é necessário o processamento de pelo menos 30 imagens (MOURET, RINGOT e BASCOUL, 2001).

De acordo com os resultados provenientes das imagens de MEV-BSE e da ultra-microdureza, as partículas de sílica ativa se agregaram e formaram aglomerados com tamanho superior a 100 μm , além da presença de trincas ao redor desses compostos. De acordo com Diamond, Sahu e Thaulow (2004) partículas de sílica ativa muito grandes prejudicam as propriedades das pastas de cimento devido às reações similares às reações álcalis agregados e conseqüentemente são formadas trincas ao redor dos aglomerados de sílica ativa. Além disso, a sílica ativa apresentou os menores valores de dureza e módulo de elasticidade em comparação com os outros compostos analisado.

Esses valores mais baixos poderiam estar associados à falta de adesão entre as partículas por causa da formação dos aglomerados.

Os valores de dureza e do módulo de elasticidade encontrados nesse trabalho foram menores do que os valores da literatura. Em média, geralmente as durezas das partículas anidras e do C-S-H estão próximas de 9,0 GPa e de 0,88-1,43 GPa, respectivamente (HUGHES e TRTIK, 2004; MONDAL, SHAH e MARKS, 2007). Uma provável explicação para isso é por causa da carga de indentação utilizada que foi cerca de 10 vezes maior do que as cargas utilizadas na literatura. De acordo com Pelisser, Gleize e Mikowski (2012), a dureza tende a ser maior com cargas de indentação menores. Portanto, embora não seja possível comparar os valores de dureza de maneira numérica com os resultados da literatura, a mesma tendência de dureza e módulo de elasticidade foi encontrada neste trabalho. Assim, os valores de dureza em ordem decrescente para as pastas de cimento são: quartzo, partículas anidras, hidróxido de cálcio, C-S-H e por fim a sílica ativa.

Em resumo, a combinação da técnica de dureza dinâmica com as imagens de MEV-BSE permitiu correlacionar os diferentes constituintes das pastas de cimento de acordo com as fases de indentação. Contudo, no caso da sílica ativa e do quartzo moído é necessário levar em consideração a morfologia juntamente com o tom e a homogeneidade na escala de cinza. Portanto, o quartzo moído é caracterizado por apresentar partículas irregulares e com superfície lisa, ao passo que a sílica ativa se apresenta na forma de grandes aglomerados esféricos. Além disso, verificou-se que cada uma dessas fases pode ser categorizada também pela análise das curvas de carga em função da profundidade. Assim, a utilização dessas técnicas permite identificar as mudanças da microestrutura e podem ser empregadas para a caracterização de pastas de cimento com cura em autoclave.

CAPÍTULO 6 - Influência da utilização de materiais ricos em silício na microestrutura e dureza de pastas de cimento Portland com tratamento em autoclave

6.1 Influência da sílica ativa e do quartzo moído

Os difratogramas das pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20 e com tratamento em autoclave estão apresentados na Figura 6.1 para as pastas com sílica ativa e na Figura 6.2 para as pastas com quartzo moído. É possível observar a presença de C-S-H, calcita e partículas anidras em todas as amostras. Além disso, indícios da formação de α -C₂SH estão presentes nas pastas de cimento com 0% e 5% de sílica ativa e nas pastas com 0% e 5% de quartzo moído. Traços de tobermorita e xonotlita foram encontrados nas pastas de cimento com 25% de quartzo moído, ao passo que, nenhum pico característico do quartzo foi encontrado na pasta moldada com 5% de quartzo moído.

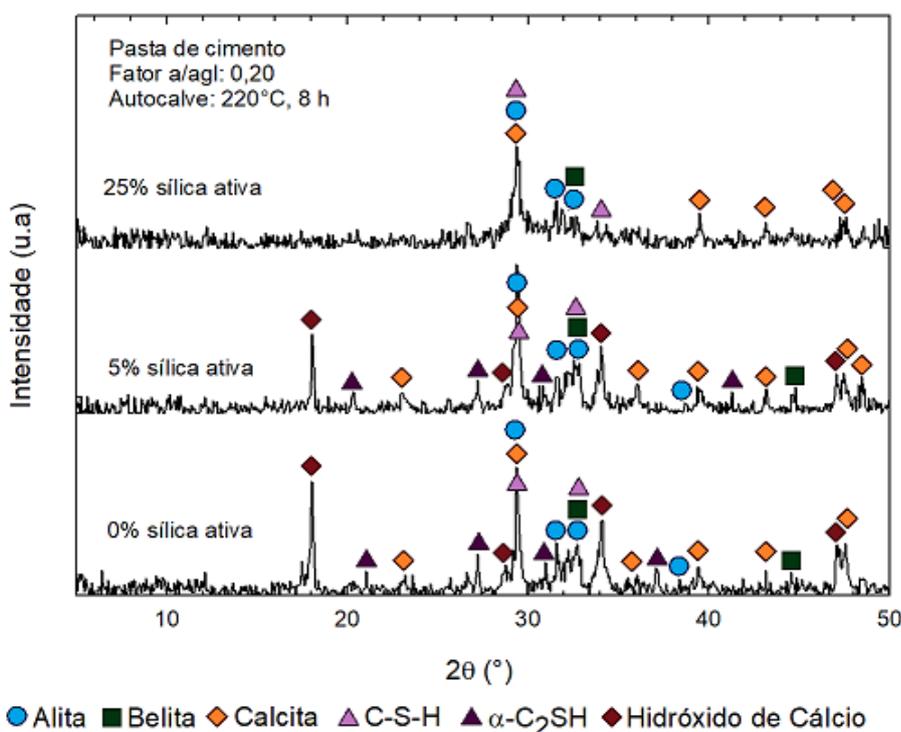


Figura 6.1 – Difratogramas das pastas de cimento com tratamento em autoclave e com 0%, 5% ou 25% de sílica ativa.

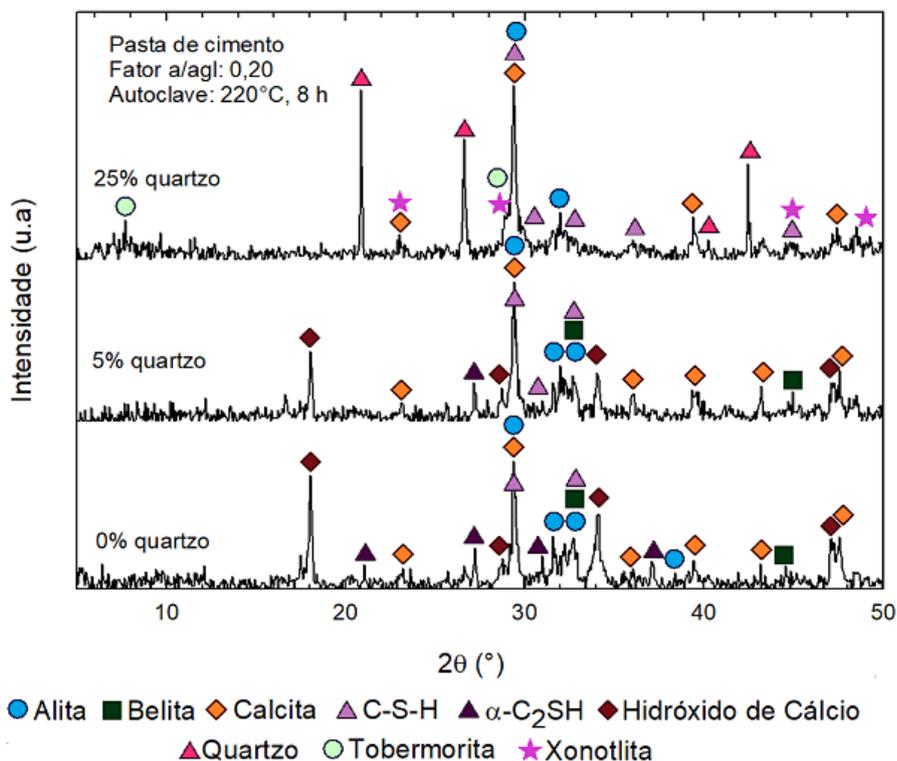


Figura 6.2 – Difratogramas das pastas de cimento com tratamento em autoclave e com 0%, 5% ou 25% de quartzo moído.

Devido aos indícios da formação de cristais de silicato de cálcio hidratado e a ausência de α -C₂SH, foi analisada a microestrutura das pastas de cimento com 25% de sílica ativa e nas pastas com 25% de quartzo moído (Figura 6.3). A partir das micrografias obtidas por meio de MEV-BSE é possível verificar a presença de partículas anidras, C-S-H e poros nas duas pastas. Além disso, a amostra feita com sílica ativa apresentou microestrutura menos densa, devido à presença de maior quantidade de poros. Essas considerações são observadas com mais facilidade na segmentação de imagens. Os triângulos verdes correspondem às marcas de indentação e do total de 25 marcas, pelo menos 10 estão localizadas no C-S-H. Além disso, é possível observar a presença de indentações nas partículas anidras e entre interfaces.

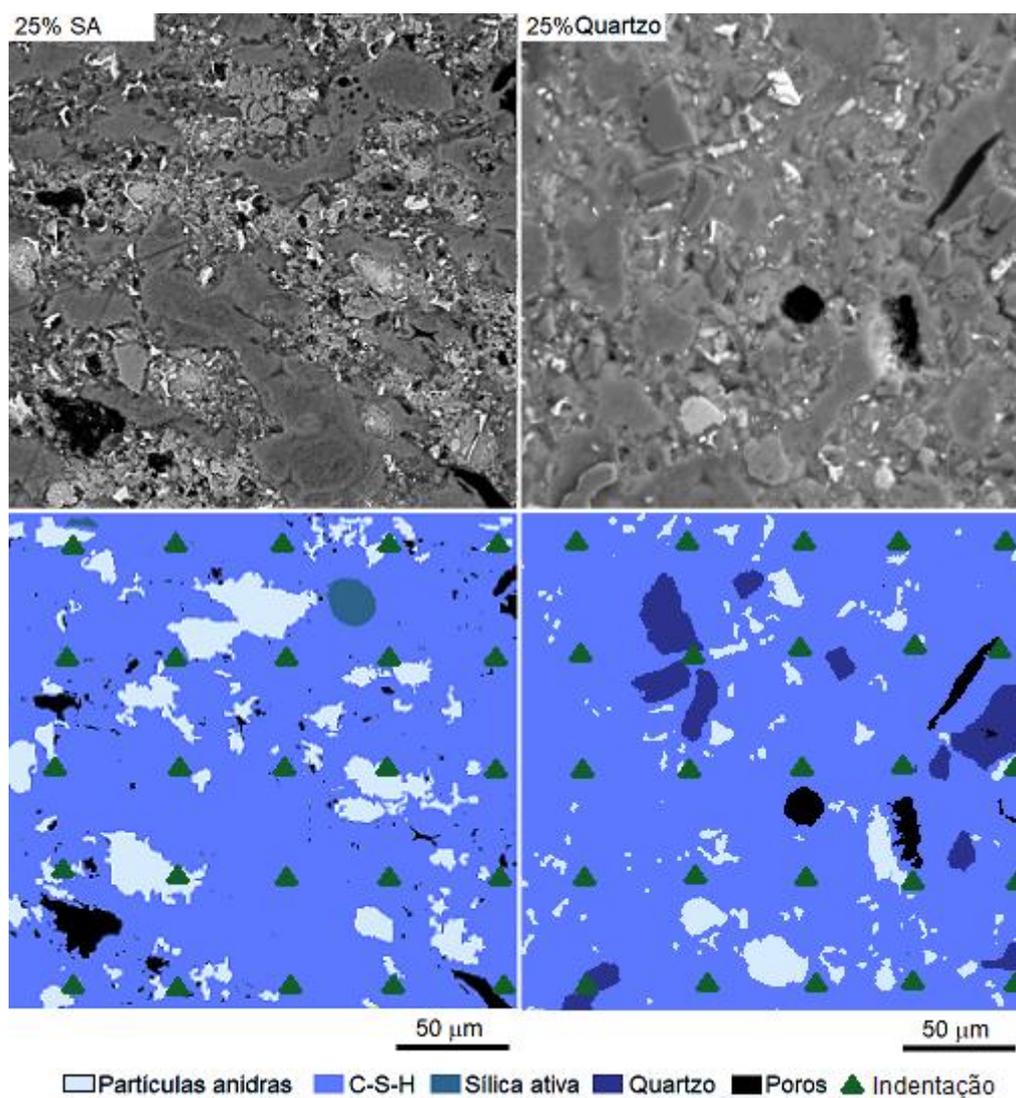


Figura 6.3 – Imagens de MEV-BSE e segmentação de imagens das pastas de cimento com 25% de sílica ativa e das pastas com 25% de quartzo moído com tratamento em autoclave.

A partir das marcas de indentação da Figura 6.3 e com os dados da dureza dinâmica, os valores médios da dureza e do módulo de elasticidade do C-S-H estão apresentados na Tabela 6.1. Na Tabela 6.1 também são mostrados os resultados das amostras com cura normal. A dureza e o módulo de elasticidade da amostra referência são praticamente iguais tanto com cura normal tanto com tratamento em autoclave. Contudo, é possível perceber um aumento considerável da dureza e do módulo de elasticidade nas amostras moldadas com sílica ativa e nas pastas com quartzo moído depois do tratamento em autoclave.

Tabela 6.1 – Dados de dureza e módulo de elasticidade do C-S-H das pastas de cimento.

Amostra	Cura normal		Tratamento em autoclave	
	Dureza (GPa)	E (GPa)	Dureza (GPa)	E (GPa)
Referência	0,33 ± 0,06	16,75 ± 2,39	0,35 ± 0,11*	16,80 ± 2,70*
25% de sílica ativa	0,31 ± 0,08	11,19 ± 3,95	0,86 ± 0,08	28,66 ± 2,98
25% de quartzo moído	0,28 ± 0,06	15,95 ± 4,43	0,96 ± 0,13	35,25 ± 4,11

*(GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

De acordo com os resultados, o teor de 5% de sílica ativa ou 5% de quartzo moído não é suficiente para evitar a produção de α -C₂SH e nem de permitir a formação de fases cristalinas de silicato de cálcio hidratado. A formação do α -C₂SH é considerada prejudicial, uma vez que aumenta a porosidade e diminui a resistência à compressão das pastas de cimento (MELLER *et al.*, 2007). Além disso, a inexistência dos picos característicos de quartzo na amostra moldada com 5% de quartzo moído sugere uma possível reação química e/ou pozolânica, assim como a ausência do hidróxido de cálcio na amostra com 25% de quartzo moído. Isso pode ser explicado, pois, embora o quartzo moído seja considerado um material inerte na temperatura ambiente, sobre condições hidrotermais e com temperaturas superiores a 170°C ele pode se tornar reativo (ARABI *et al.*, 2015).

Os valores elevados dos desvios padrão da dureza e do módulo de elasticidade podem ser explicados devido à heterogeneidade do C-S-H, uma vez que esse composto não apresenta nem fórmula química e nem morfologia definidas (RICHARDSON, 2008). Sabe-se que a relação Ca/Si afeta diretamente as propriedades mecânicas do C-S-H formado, e de acordo com Meller *et al.* (2007), o C-S-H com baixa relação Ca/Si tende a ser mais resistente mecanicamente. Isso explicaria o aumento da dureza nas amostras confeccionadas com sílica ativa e nas amostras com quartzo moído. Contudo, a dureza da amostra com quartzo moído e tratamento em autoclave foi maior do que a dureza da amostra com sílica ativa nas mesmas condições. Isso pode ter acontecido por causa da formação de cristais de xonotlita.

Resumindo, 5% de sílica ativa ou quartzo moído não foram suficientes para evitar a formação de α -C₂SH. Ao mesmo tempo, traços de xonotlita e tobermorita foram

identificados apenas na amostra com 25% de quartzo moído. Além disso, o tratamento em autoclave aumentou a dureza e o módulo de elasticidade do C-S-H. Por causa dessas considerações, decidiu-se avaliar a variação da dureza e da microestrutura de pastas de cimento moldadas com teores de quartzo moído variando de 0 a 50% como substituição parcial da massa de cimento, fator água/aglomerante de 0,20 e com tratamento em autoclave.

6.2 Influência do teor de quartzo moído

Os difratogramas das pastas de cimento confeccionadas com diferentes teores de quartzo moído como substituição da massa de cimento Portland estão apresentados na Figura 6.4. Os resultados mostram que C-S-H, calcita e partículas anidras do cimento estão presentes em todas as amostras. Além disso, é possível observar picos de hidróxido de cálcio e picos de um dos compostos de sulfoaluminato de cálcio hidratado apenas na amostra sem adição de quartzo moído. Ao mesmo tempo, traços da fase α -C₂SH são identificados nas pastas de cimento preparadas com 0% e 10% de quartzo moído, assim como, a ausência dos picos principais de quartzo nas amostras confeccionadas com 10% e 20%. Além disso, é possível observar a redução do pico a aproximadamente 29° – referente às partículas anidras, C-S-H e calcita – simultaneamente ao aumento do pico a 28,8° à medida que a quantidade de quartzo moído foi aumentada. É conveniente lembrar que o pico com 2θ de aproximadamente 28,8° é característico da tobermorita e da xonotlita. No entanto, na ausência do pico principal da tobermorita a 7,8°, os picos de 28,8° e 49,3° foram atribuídos exclusivamente a xonotlita. Assim sendo, indícios da formação de xonotlita são observados nas amostras com quantidade superior a 20% de quartzo moído, ao passo que, traços de tobermorita são encontrados nas pastas com quantidade de quartzo moído de 40% e 50%.

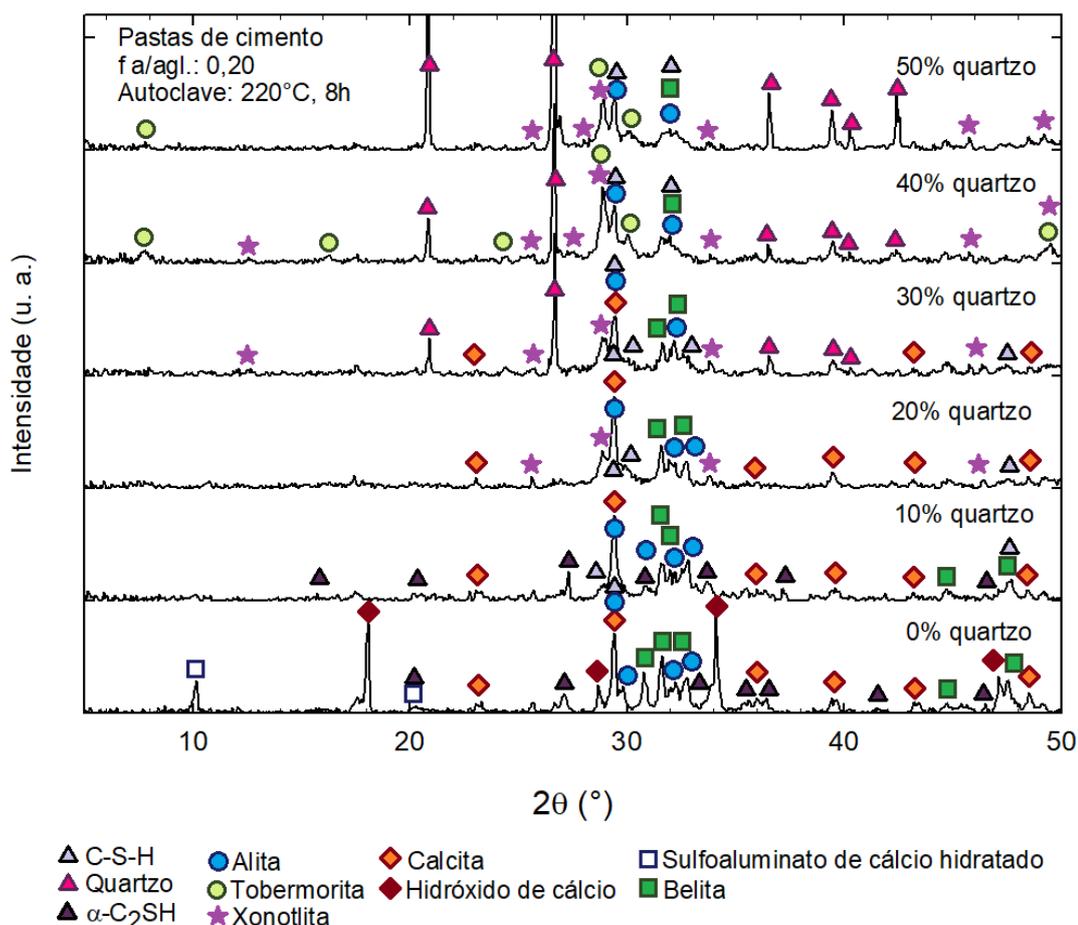


Figura 6.4 – Difratomogramas para as pastas de cimento preparadas com fator água/aglomerante de 0,20 e diferentes quantidades de substituição de cimento por quartzo moído. Adaptado (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Os resultados da FTIR estão apresentados na Figura 6.5 e é possível observar a presença de hidróxido de cálcio por causa da vibração de estiramento do grupo OH na banda localizada a 3643 cm^{-1} na pasta de cimento sem adição de quartzo moído. Nessa amostra também é observada vibrações na banda centrada em 1130 cm^{-1} . Segundo Puertas *et al.* (2005) a vibração em 1120 cm^{-1} é característica dos grupos sulfatos. A identificação da calcita foi possível devido às vibrações de estiramento $\nu_3(\text{CO}_3)^{2-}$ na banda entre $1360\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, do pico com vibração fora do plano $\nu_2(\text{CO}_3)^{2-}$ a 875 cm^{-1} e por causa da vibração angular no plano em $\nu_1(\text{CO}_3)^{2-}$ a 702 cm^{-1} . Além disso, todas as amostras apresentam uma banda centrada com comprimento de onda em aproximadamente 970 cm^{-1} característica da vibração de estiramento (Si-O) das cadeias de silicatos com unidades de Q^2 o que sugere a formação de C-S-H. A banda com comprimento de ondas a 970 cm^{-1} também é característica do quartzo, contudo, o pico duplo acentuado típico a 800 cm^{-1} só foi identificado na amostra moldada com 50% de

quartzo moído. Ao mesmo tempo, a vibração de estiramento (Si-O) das cadeias de silicatos com unidades de Q^3 a 1202 cm^{-1} é indícios da formação de silicato de cálcio hidratado cristalino. Indícios da formação de xonotlita são observados devido às vibrações do Si-O-Si em 1074 cm^{-1} , ao passo que indícios da tobermorita acontecem devido à vibração de Si-O-Si em $1054\text{-}1069\text{ cm}^{-1}$. Assim, traços de xonotlita foram identificados nas amostras com 30% e 40% quartzo moído. Contudo, o pico com comprimento de ondas a 3611 cm^{-1} que é característico da vibração do CaO-H na xonotlita não foi encontrado em nenhuma amostra. Traços de tobermorita foram encontrados na amostra com 50% de quartzo moído.

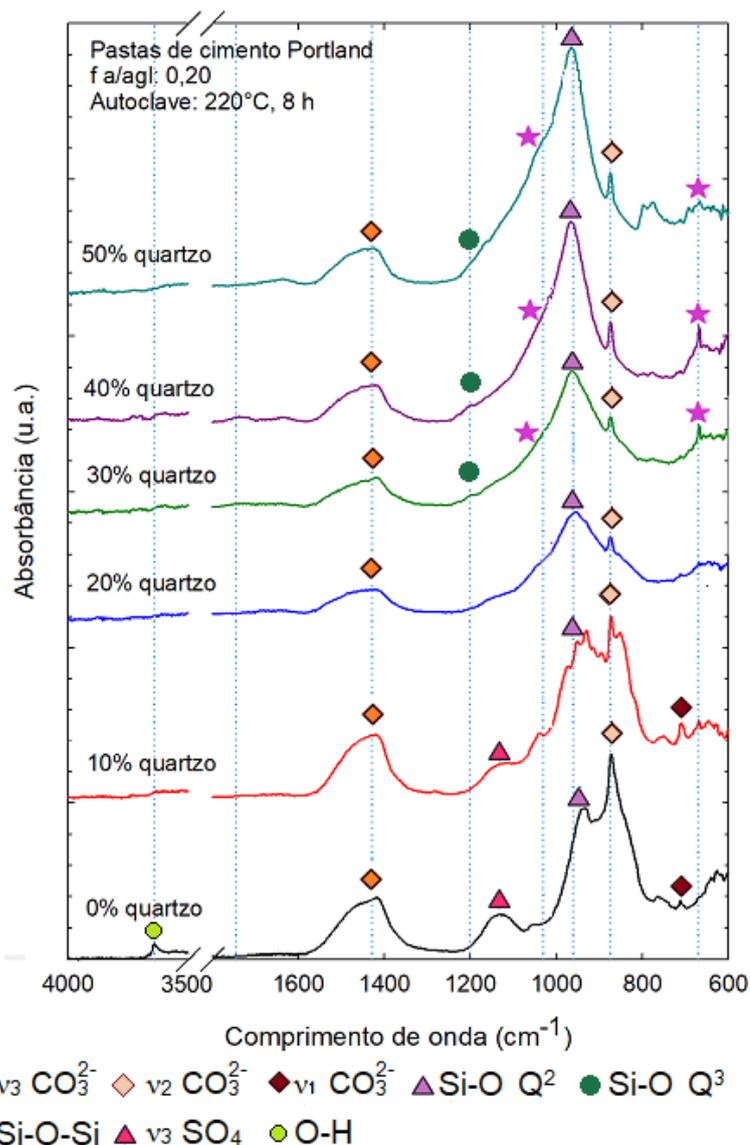


Figura 6.5 – Espectros FTIR das pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20 e diferentes quantidades de quartzo moído como substituição parcial da massa de cimento Portland. Adaptado: (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Na Figura 6.6 são mostrados os mapas de composição química das pastas de cimento moldadas com diferentes quantidades de quartzo moído, juntamente com o padrão de cor referência utilizado. Para salientar, a cor azul corresponde ao cálcio, verde ao silício, e vermelho ao alumínio. Assim, as regiões com coloração azul-esverdeada foram atribuídas ao C-S-H. Comparando os mapas das diferentes amostras é possível observar uma redução dos tons de azuis e um aumento dos tons de verdes nas regiões correspondentes ao C-S-H à medida que a quantidade de quartzo moído foi aumentada. Portanto, a pasta de cimento feita sem quartzo moído apresenta predominância da cor azul, ao passo que, a amostra com 50% de quartzo moído possui coloração mais esverdeada. Além disso, as partículas verdes ricas em silício, ou seja, o quartzo, quase não são identificadas nas pastas de cimento com 10% e 20% de quartzo moído.

Imagens representativas da seção fraturada das amostras obtidas por meio de MEV-SE estão apresentadas na Figura 6.7. Cristais com formato de placas prismáticas características do hidróxido de cálcio estão presentes apenas na amostra sem adição de quartzo moído. Além disso, a microestrutura das pastas de cimento com teor de quartzo moído superior a 20% é mais densa e compacta do que a microestrutura das pastas com teor de 0% e 10%. A presença da tobermorita e da xonotlita é identificada nas pastas com teor de quartzo superior a 20% e parece que essas fases cristalinas têm tendência de se formarem nos poros e nos vazios. Contudo, embora seja possível identificar a tobermorita e a xonotlita considerando suas morfologias, às vezes essa distinção entre elas não é tão simples, uma vez que elas podem coexistir. Contudo, geralmente a tobermorita se apresenta na forma de placas e a xonotlita na forma de finas agulhas.

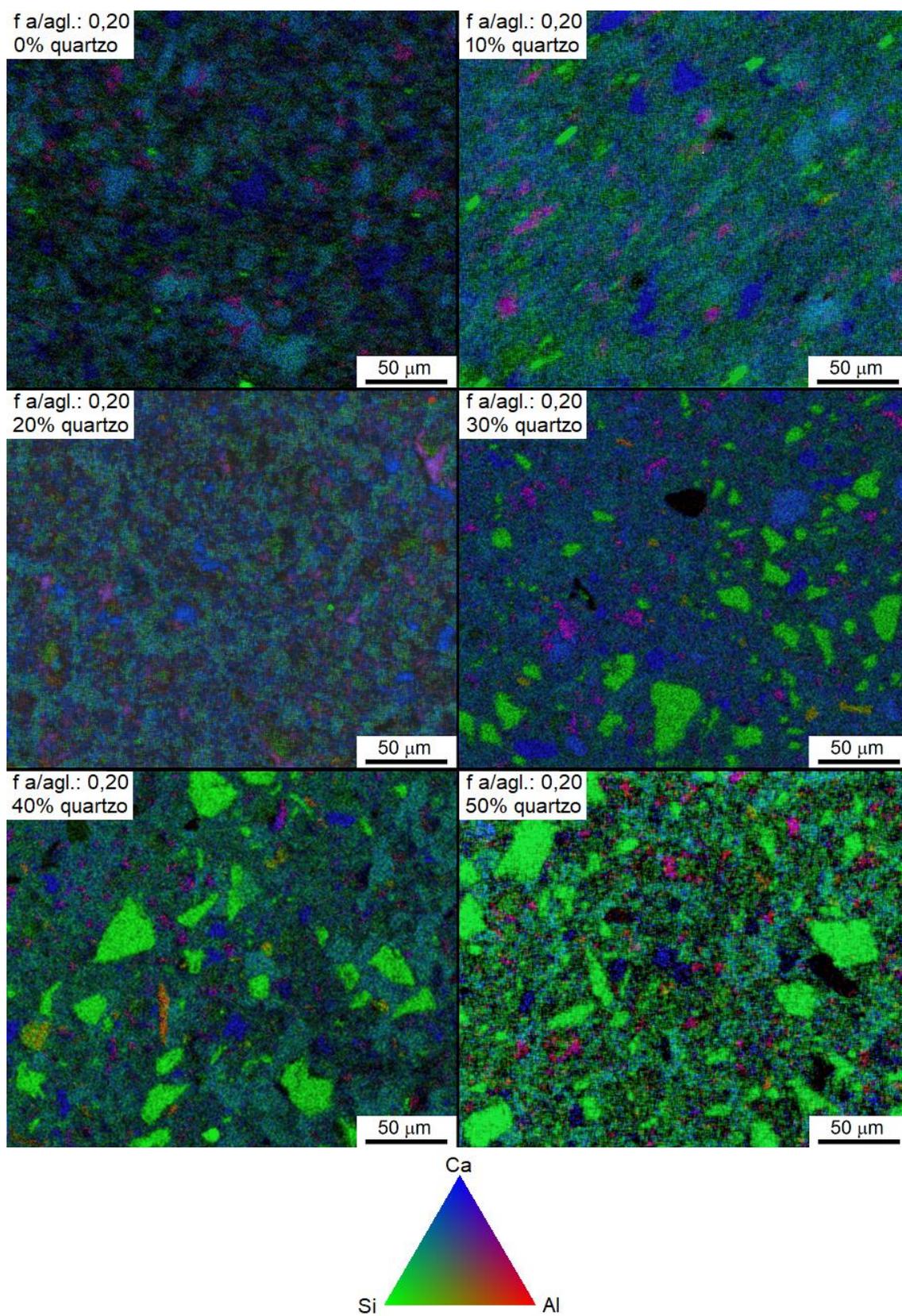


Figura 6.6 – Mapas de composição química das pastas de cimento com diferentes quantidades de quartzo moído e fator água/aglomerante de 0,20. (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

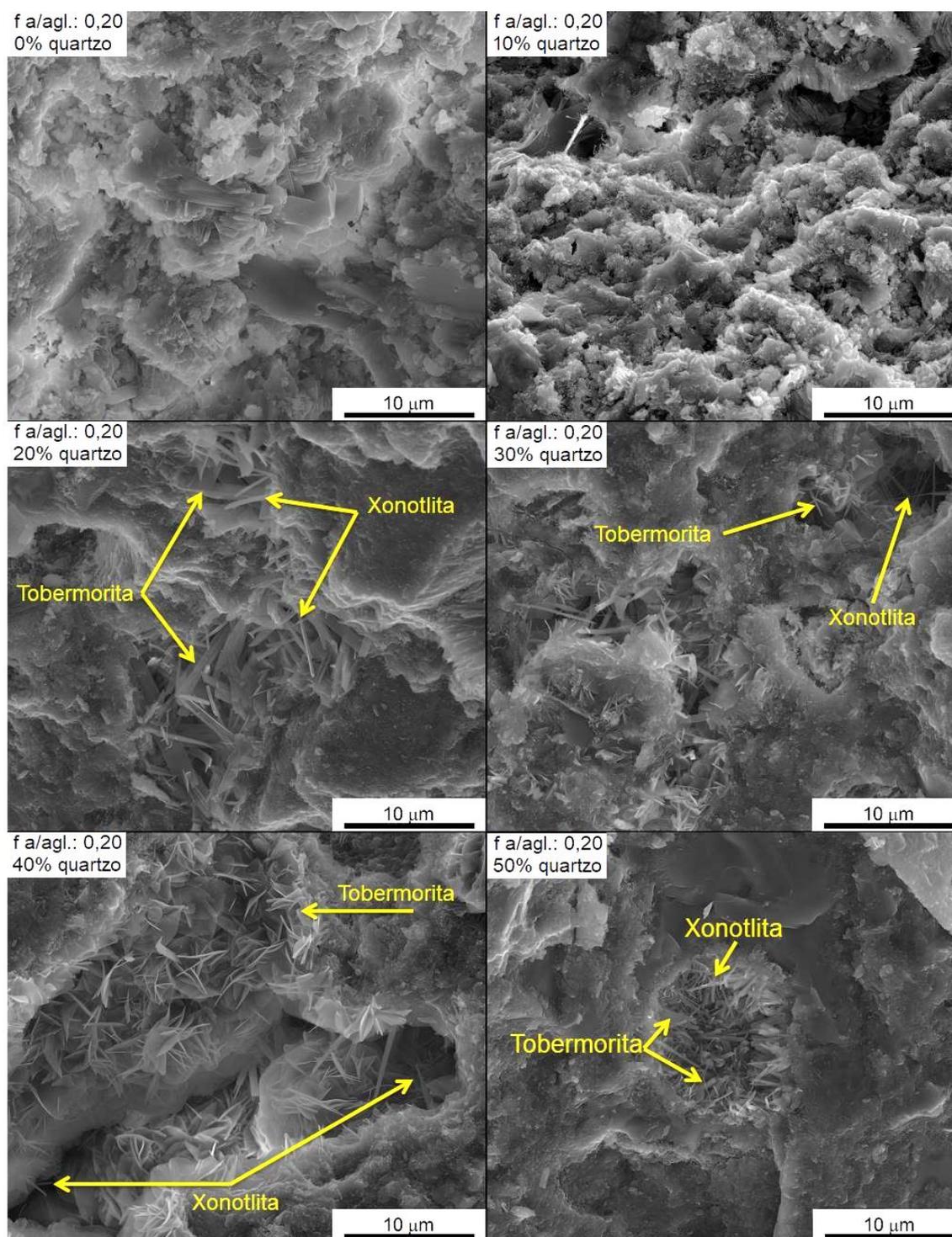


Figura 6.7 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com diferentes teores de quartzo moído e fator água/aglomerante de 0,20. (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

As variações da média da dureza e do módulo de elasticidade do C-S-H em função da quantidade de quartzo moído estão apresentadas na Figura 6.8. É possível observar que, tanto a dureza como o módulo de elasticidade apresentam valores máximos nas pastas

com 30%-40% de quartzo moído. Além disso, os resultados da pasta com 50% de quartzo são equivalentes aos da pasta com 20%. Os valores mais baixos foram obtidos nas amostras preparadas com 0% e 10% de quartzo moído.

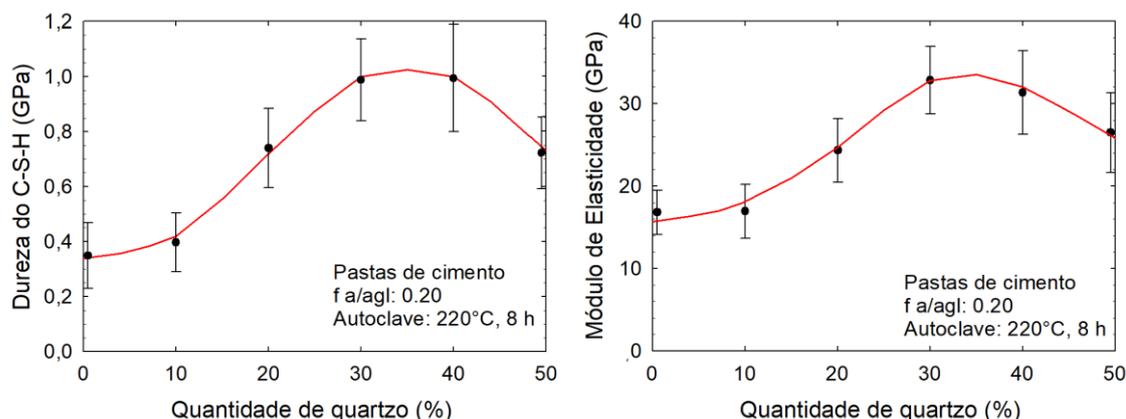


Figura 6.8 – Dureza e módulo de elasticidade das pastas de cimento em função da quantidade de quartzo (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Comparando os resultados de todas as técnicas em conjunto, a ausência da etringita em todas as amostras se deve ao fato desse composto ser instável em temperaturas superiores a 80°C (CASTELLOTE *et al.*, 2004). Além disso, sabe-se que o tratamento térmico de compostos cimentícios é responsável pelo aumento das cinéticas das reações pozolânicas e de hidratação do cimento (CHEYREZY, MARET e FROUIN, 1995). Assim, embora o quartzo moído seja considerado um material inerte na temperatura ambiente ele se tornou reativo em condições hidrotermais. Contudo, para que isso aconteça é necessário que o quartzo se apresente na forma de um material fino e que a temperatura de tratamento térmico varie entre 170°C- 220°C (CRENNAN, EL-HEMALY e TAYLOR, 1977; GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018). Isso explicaria o porquê da ausência de quartzo nas amostras moldadas com 10% e 20% de quartzo moído. Ao mesmo tempo, outro indício da reatividade do quartzo foi a ausência do α -C₂SH nas amostras com quantidade de quartzo superior a 20%, uma vez que para evitar a formação dessa fase rica em cálcio é necessária a adição de materiais ricos em silício (MELLER *et al.*, 2007).

Além disso, de acordo com os resultados de DRX e FTIR há evidências da formação de cristais de silicato de cálcio hidratado nas pastas de cimento. Nesse caso foram

encontrados indícios da formação de xonotlita nas amostras com quantidade de quartzo superior a 20% e indícios de tobermorita apenas nas amostras com 40% e 50% de quartzo. Contudo, nas imagens de MEV-SE foi possível observar a presença de tobermorita e xonotlita em todas as pastas com quantidade de quartzo moído superior a 20%. Com relação ao mapa de composição química, a coloração esverdeada ao redor das partículas de quartzo e a formação de C-S-H com coloração mais verde sugere o aumento da quantidade de silício disponível na matriz cimentícia. Isso sugere que o quartzo moído reagiu e formou C-S-H com relação Ca/Si menor.

Com relação às propriedades mecânicas do C-S-H, a quantidade de quartzo moído influenciou fortemente a dureza e o módulo de elasticidades das pastas de cimento com tratamento em autoclave. O aumento da dureza pode estar relacionado com a formação de C-S-H com relação Ca/Si menor e por causa da formação de tobermorita e xonotlita. No caso, as amostras sem adição de quartzo moído ou com 10% exibiram os menores valores de dureza e do módulo de elasticidade. Além disso, os melhores resultados foram observados nas pastas com 30-40% de quartzo moído. Essas considerações poderiam sugerir que a tobermorita e a xonotlita são mais duras do que o α -C₂SH, uma vez que a amostras com quantidade de 20% de quartzo apresenta valores de dureza intermediários entre as amostras 0%-10% e 30-40%. Contudo, de acordo com Yazici, Deniz e Baradan (2013) existe uma quantidade ótima de silicato de cálcio hidratado amorfo e cristalino para a obtenção das melhores resistências mecânicas. Em outras palavras, a completa conversão de C-S-H amorfo em cristais não é considerado benéfico. Além disso, vale a pena lembrar que a dureza apresenta uma relação linear com a resistência à compressão das pastas de cimento (IGARASHI, BENTUR e MINDESS, 1996).

Como abordado anteriormente, as propriedades mecânicas do C-S-H encontradas nesse trabalho são menores do que os valores de dureza e módulo de elasticidade da literatura. Uma provável explicação para isso é por causa da carga de indentação utilizada. Contudo, de acordo com os resultados da seção anterior (Tabela 6.1) a dureza do C-S-H nas pastas com cura normal variou entre 0,28-0,33 GPa. Portanto, o tratamento em autoclave aumentou consideravelmente a dureza do C-S-H. Isso está de acordo com o

enunciado de que a formação de C-S-H com relação Ca/Si menor melhora as propriedades mecânicas. Isso também está de acordo com os trabalhos de Meller *et al.* (2007) e Tam e Tam (2012), no qual, as melhores propriedades mecânicas foram observadas nas amostras com a formação de xonotlita e tobermorita, ao passo que as menores foram encontradas nas amostras com a presença de α -C₂SH.

Em resumo, uma quantidade mínima de 20% de quartzo moído é necessária para prevenir a formação de α -C₂SH, e para permitir a formação de tobermorita e xonotlita em pastas de cimento com tratamento em autoclave. Além disso, todo o quartzo moído foi consumido nas amostras preparadas com 10% e 20% de quartzo moído. Cristais de tobermorita só foram identificados na DRX nas pastas com teores de quartzo moído superior a 40%. Por fim, os melhores valores de dureza e módulo de elasticidade foram obtidos nas pastas de cimento preparadas com teor de quartzo moído variando entre 30-40%. Além disso, embora se saiba que o aumento da quantidade de água nas pastas de cimento é responsável pelo aumento da porosidade e conseqüentemente redução da resistência à compressão e da durabilidade, decidiu-se avaliar a influência do fator água/aglomerante na formação de cristais de silicato de cálcio hidratado e na dureza das pastas de cimento. Nesse caso, o teor de quartzo foi mantido fixo de 30% e o fator água/aglomerante variou de 0,1 a 1,0.

6.3 Influência do fator água/aglomerante na microestrutura e na dureza de pastas de cimento com quartzo moído

Na Figura 6.9 estão apresentados os difratogramas das pastas de cimento moldadas com 30% de quartzo moído e com diferentes fatores água/aglomerante. A presença de C-S-H e de partículas anidras é observada em todas as amostras. Além disso, à medida que o fator água/aglomerante aumentou, os picos das partículas anidras e do quartzo diminuíram, enquanto os picos da tobermorita e da xonotlita aumentaram. Portanto, traços de xonotlita são encontrados em todas as amostras e indícios da tobermorita são observados nas amostras com fator água/aglomerante de 0,1 ou superior a 0,4.

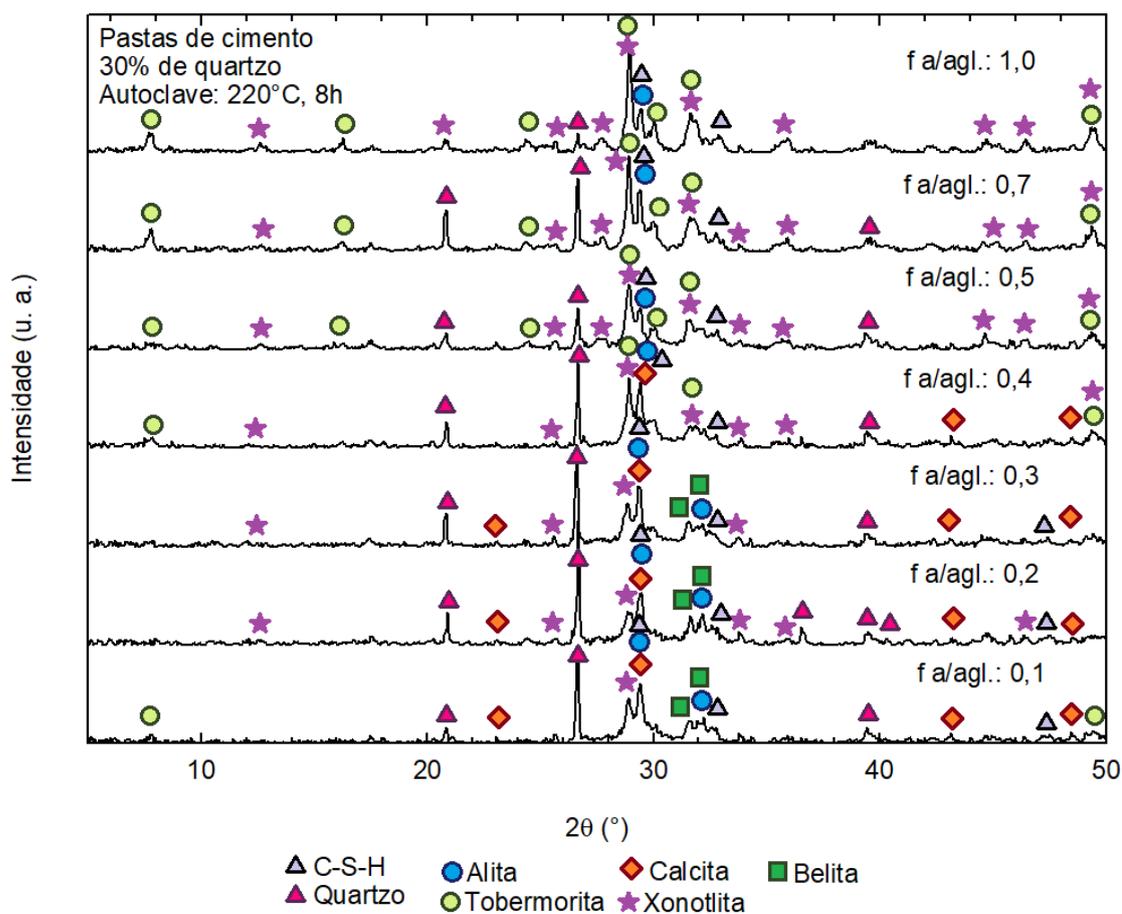


Figura 6.9 – Difratomogramas das pastas de cimento com 30% de quartzo moído, diferentes fatores água/aglomerante e tratamento em autoclave.
Adaptado: (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Os resultados da FTIR obtidos para as amostras com diferentes fatores água/aglomerante estão apresentados na Figura 6.10. Os resultados sugerem a ausência do hidróxido de cálcio em todas as amostras, uma vez que, não foram encontradas vibrações de estiramento do grupo O-H na banda centrada com comprimento de onda de 3643 cm^{-1} . Além disso, é possível observar a presença de carbonato de cálcio em todas as amostras devido às vibrações de estiramento ν_3 $(\text{CO}_3)^{2-}$ na banda entre $1360\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$, do pico com vibração fora do plano ν_2 $(\text{CO}_3)^{2-}$ a 875 cm^{-1} e por causa da vibração angular no plano em ν_1 $(\text{CO}_3)^{2-}$ a 702 cm^{-1} . Índícios de presença de cadeias de silicato com unidades Q^2 e Q^3 também estão presentes em todas as amostras. As deformações observadas a 1054 cm^{-1} sugerem a formação de tobermorita ao passo que a 1202 cm^{-1} é característica da xonotlita.

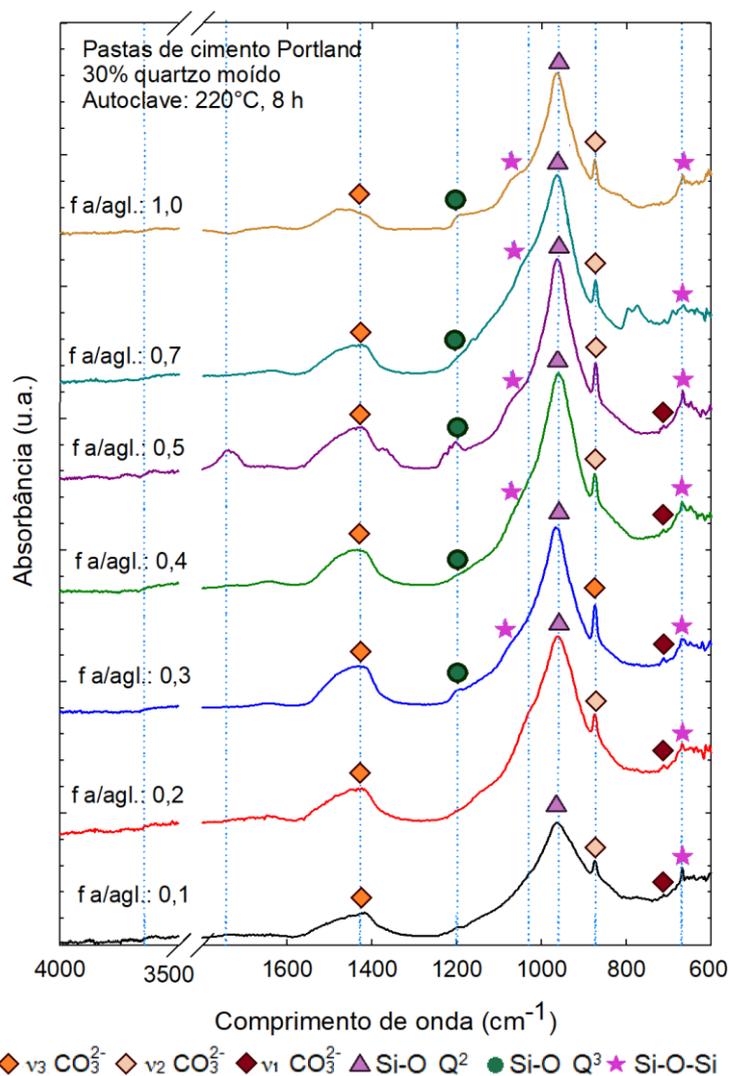


Figura 6.10 – Espectros FTIR das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fator água/aglomerante.
Adaptado: (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Os resultados obtidos pelos mapas de composição química estão apresentados na Figura 6.11. Existe a predominância da coloração azul-esverdeada em todas as amostras, e assim como discutido anteriormente, essa região foi atribuída ao C-S-H. Além disso, à medida que o fator água/aglomerante aumentou, o C-S-H apresentou coloração mais esverdeada. Também é possível observar a diminuição das partículas anidras e do quartzo moído com o aumento do fator água/aglomerante. Outra observação é que a microestrutura da amostra com fator água/aglomerante 1,0 é mais escura, e isso pode ser atribuído devido à presença de uma estrutura mais porosa.

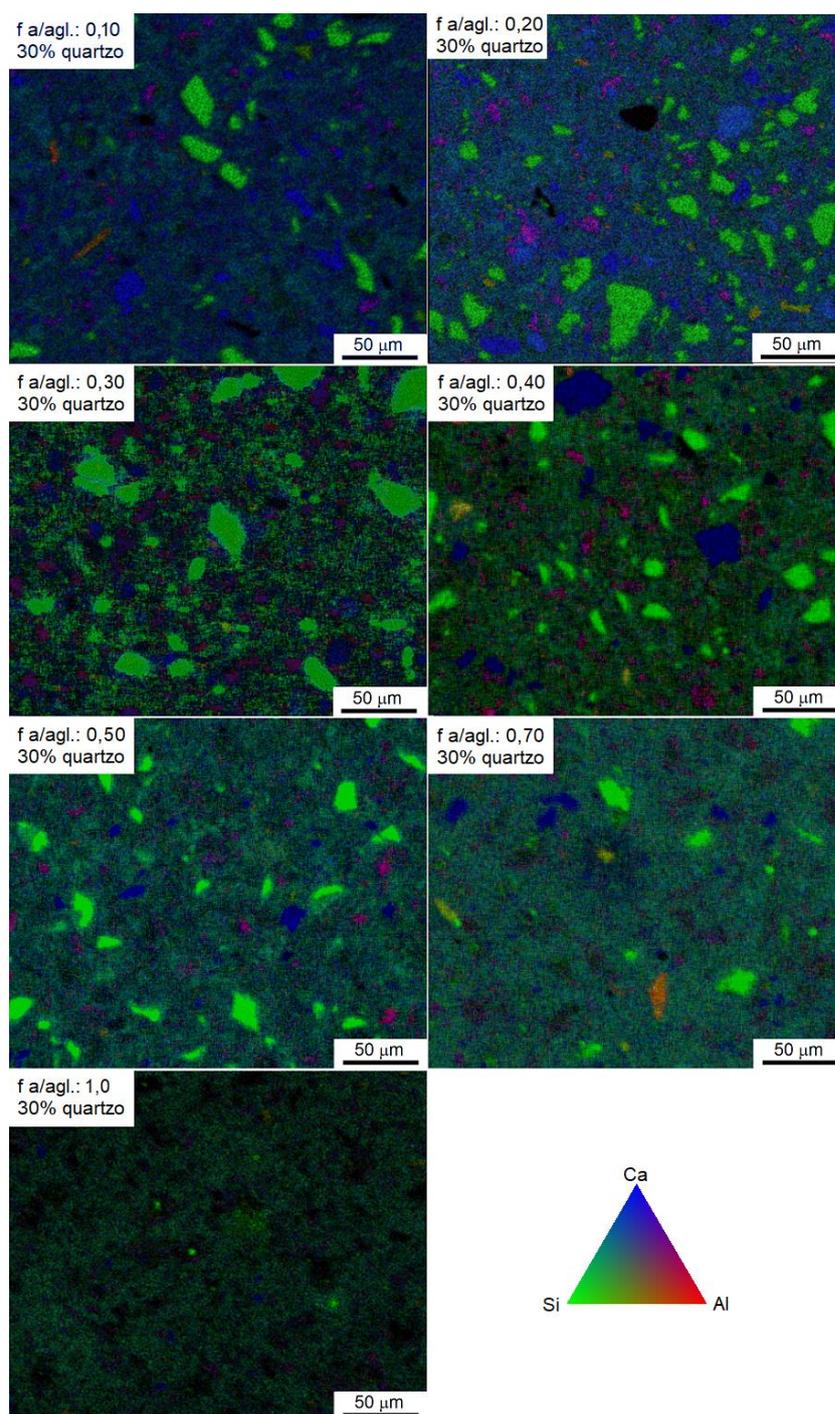


Figura 6.11 – Mapas de composição química das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante.
Adaptado(GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Na Figura 6.12 estão apresentadas micrografias representativas da seção fraturada das pastas de cimento com diferentes fatores água/aglomerante. À medida que o fator água/aglomerante aumentou, a microestrutura ficou menos densa. Além disso, cristais com morfologia similares a tobermorita e a xonotlita são encontrados em todas as

amostras. Contudo, cristais de tobermorita são identificados mais facilmente nas imagens das pastas com relação água/aglomerante de 0,40 e 0,50, ao passo que, a xonotlita é identificada com mais facilidade na amostra com fator água/aglomerante de 0,70. Ademais, é possível observar que além do formato característico de placas, a tobermorita também foi encontrada com morfologia lamelar, fibrosa e alongada.

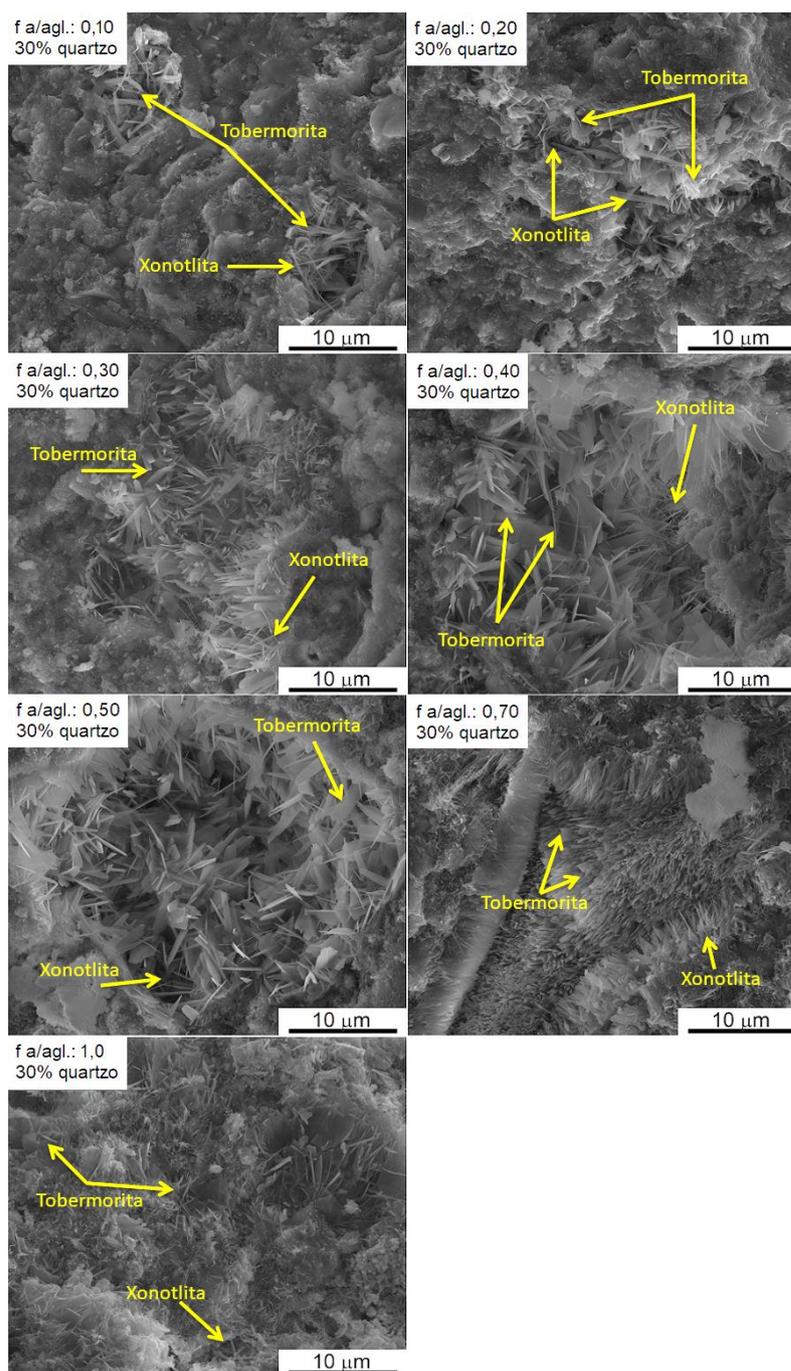


Figura 6.12 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante. (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Na Figura 6.13 estão apresentadas imagens representativas do hidróxido de cálcio, tobermorita e xonotlita observados em diferentes amostras e com ampliações mais altas. Essas imagens também incluem amostras da seção anterior. O hidróxido de cálcio é formado como incrustações densas e compactas e com formatos prismáticos, observados na amostra sem adição de quartzo moído. A amostra com 40% de quartzo moído e com fator água/aglomerante de 0,20 apresentou tobermorita como pequenas placas cristalinas e com morfologia de cristais alongados. Além disso, a tobermorita com formato lamelar é observada na amostra com fator água/aglomerante de 0,30 e 0,40 e com 30% de quartzo, assim como a presença de xonotlita.

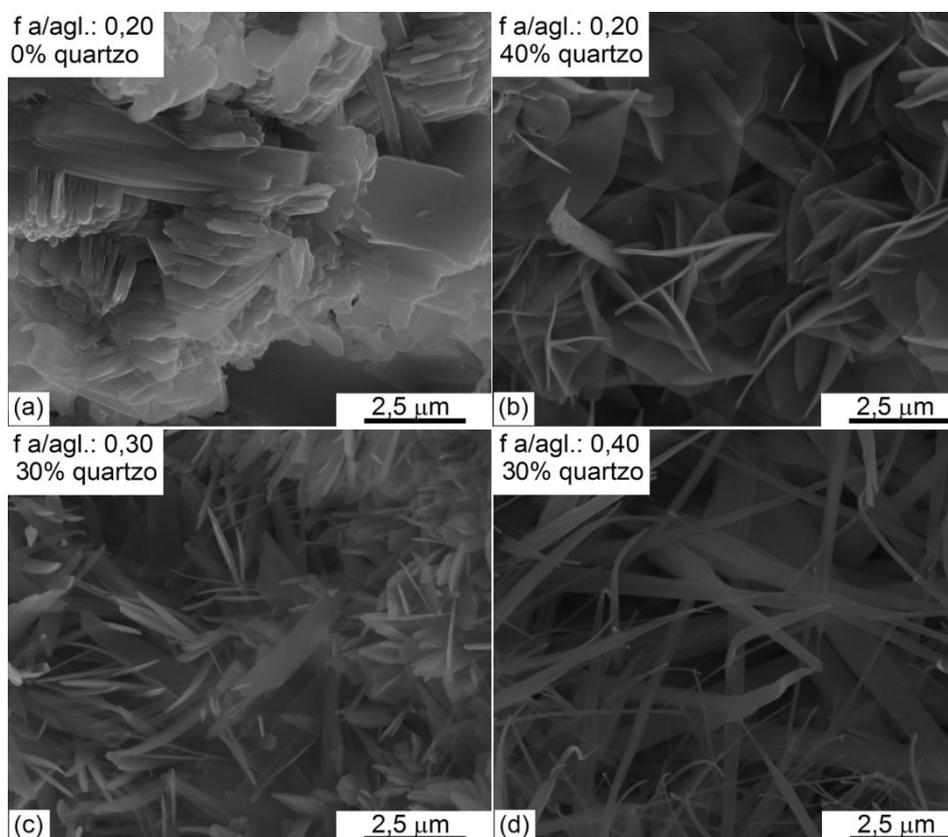


Figura 6.13 – Imagens do (a) hidróxido de cálcio, (b) tobermorita em formato de placa, (c) tobermorita com formato de placas e fibrosas e xonotlita e (d) agulhas de xonotlita. (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

A variação das propriedades mecânicas do C-S-H em função da quantidade de água para as amostras moldadas com 30% de quartzo moído está apresentada na Figura 6.14. É possível observar que os valores mais elevados de dureza e do módulo de elasticidade são encontrados na amostra com fator água/aglomerante de 0,20 e a partir desse ponto,

os valores diminuíram. Além disso, a dureza da pasta com fator água/aglomerante de 0,10 foi inferior à dureza e o módulo de elasticidade da amostra com 0,30.

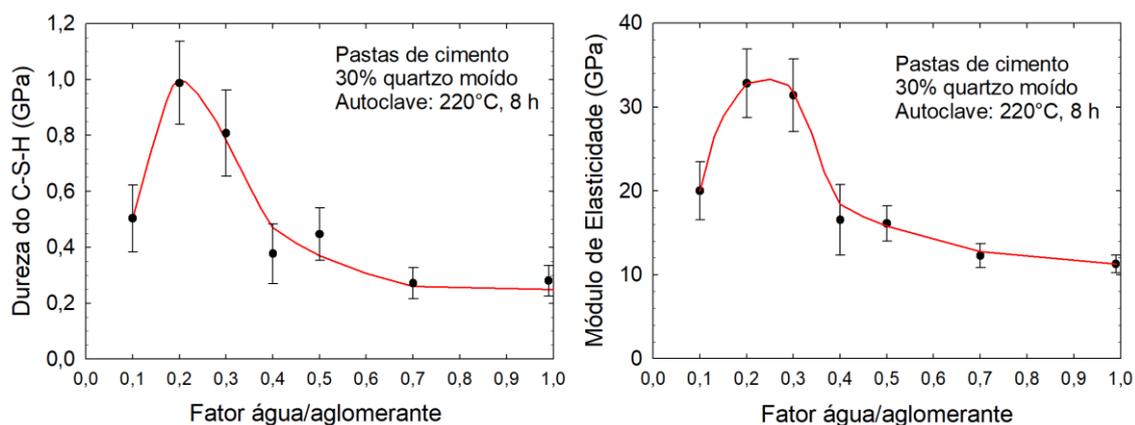


Figura 6.14 – Dureza e módulo de elasticidade das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e diferentes fatores água/aglomerante. (GARCIA, WANG e FIGUEIREDO, 2018)

Os resultados provenientes da DRX, FTIR e da EDS mostraram que a reatividade do quartzo moído também é influenciada pelo fator água/aglomerante. Assim, é possível observar a redução do quartzo moído à medida que a quantidade de água foi aumentada. Além disso, os valores de dureza e do módulo de elasticidade também diminuíram devido ao aumento da quantidade de água. Essa tendência pode ser atribuída ao aumento da porosidade e a formação de uma microestrutura menos densa.

Uma possível explicação para as diferentes morfologias da tobermorita é a substituição do cálcio por alumínio ou por alumínio-sulfato nas cadeias de silicato (MAEDA, ABE e ISHIDA, 2011). De acordo com Arabi *et al.* (2015), impurezas como sulfatos e aluminatos contribuem para a formação de tobermorita. Por causa disso, decidiu-se avaliar a influência da cinza de bagaço de cana de açúcar e do cimento branco para a formação de tobermorita. A cinza por possuir alumínio em sua composição química, diferentemente da sílica ativa e do quartzo moído.

6.4 Pastas de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar ou cimento branco

Os difratogramas das pastas de cimento moldadas com fator água/aglomerante de 0,20 e com 30% de cinza de bagaço de cana de açúcar e CPV e para a pasta com 30% de quartzo moído e cimento Portland branco estão apresentados na Figura 6.15. Partículas anidras, C-S-H, quartzo e calcita são observados nas duas amostras, além da presença dos picos correspondentes a tobermorita e a xonotlita.

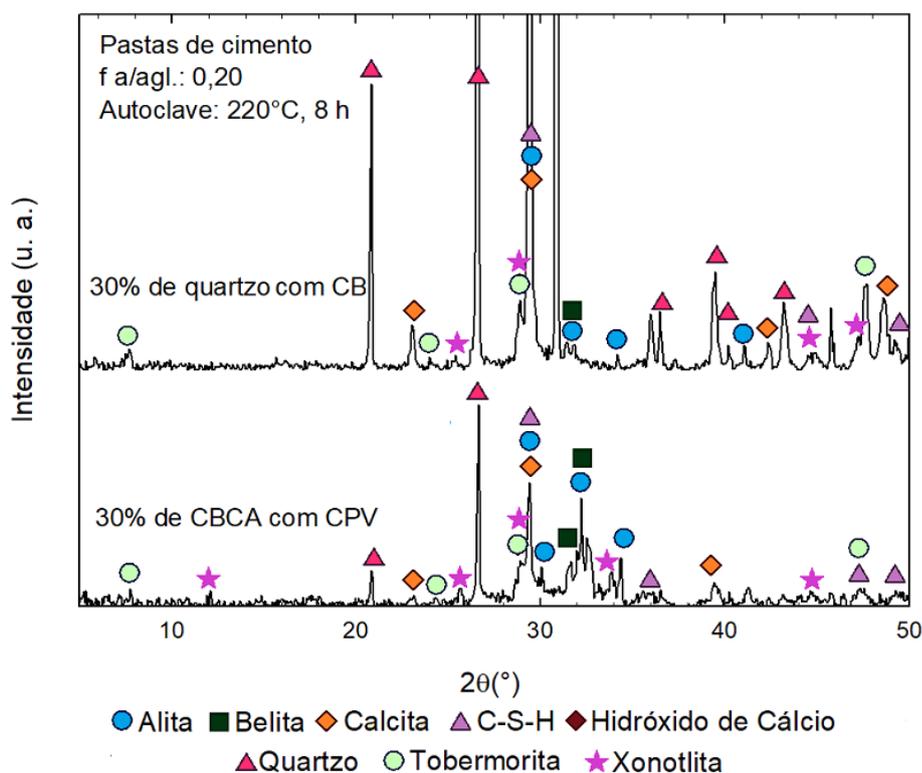


Figura 6.15 – Difratogramas das pastas de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar e com cimento branco.

Os resultados da FTIR estão apresentados na Figura 6.16 e é possível observar a presença de calcita por causa das vibrações em $1360\text{-}1570\text{ cm}^{-1}$ e 875 cm^{-1} . A banda com comprimento de onda de 970 cm^{-1} é característica das vibrações de estiramento do Si-O, e isso sugere a formação de cadeias de silicato com unidade Q^2 , ou seja, C-S-H amorfo. Além disso, essa banda também pode ser um indicativo da presença de quartzo. Traços de tobermorita foram identificados devido as vibrações presentes a 1054 cm^{-1} .

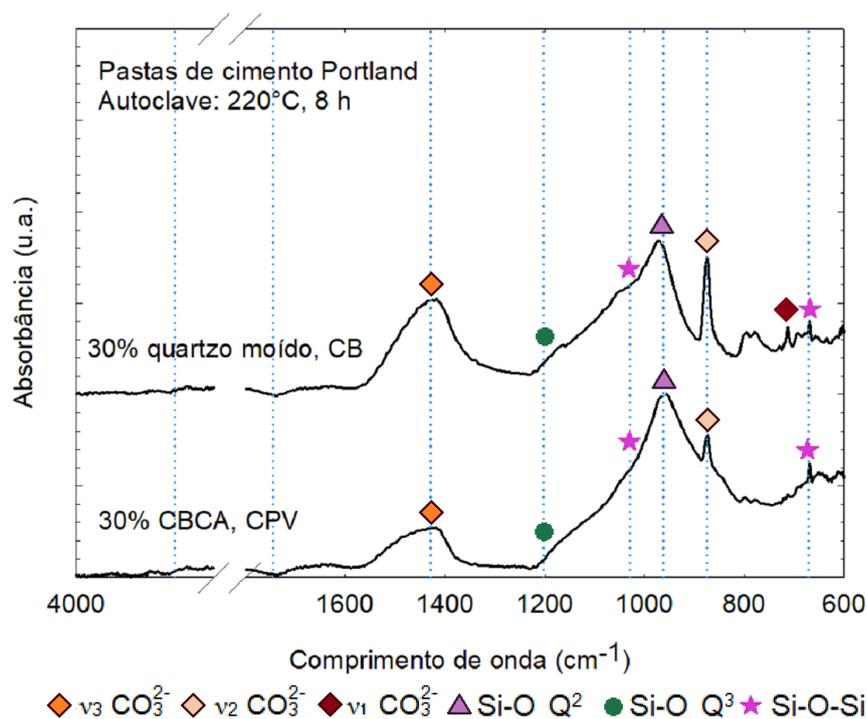


Figura 6.16 – Espectros FTIR das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco.

Os mapas de composição química para os elementos cálcio, silício e alumínio estão apresentados na Figura 6.17. De acordo com os resultados, é possível observar a presença de regiões azul-esverdeadas atribuídas ao C-S-H. A amostra com cinza de bagaço de cana de açúcar apresenta coloração mais esverdeada, ao passo que, a pasta preparada com 30% de quartzo moído e cimento branco apresenta várias partículas grandes e azuladas. Essas partículas azuladas, com predominância do cálcio em relação ao silício foram atribuídas às fases anidras e ao carbonato de cálcio. Além disso, a amostra com cimento branco apresentou poucas regiões correspondentes ao C-S-H e é possível perceber a presença de partículas ricas em alumínio nas duas amostras.

Imagens representativas das seções fraturadas das pastas de cimento obtidas por meio de MEV-SE estão apresentadas na Figura 6.18. A microestrutura da amostra preparada com cinza de bagaço de cana de açúcar é mais densa do que a microestrutura das amostras com cimento branco. No entanto, é possível observar que a parcela hidratada nas pastas de cimento branco é composta predominantemente por cristais de tobermorita e de xonotlita.

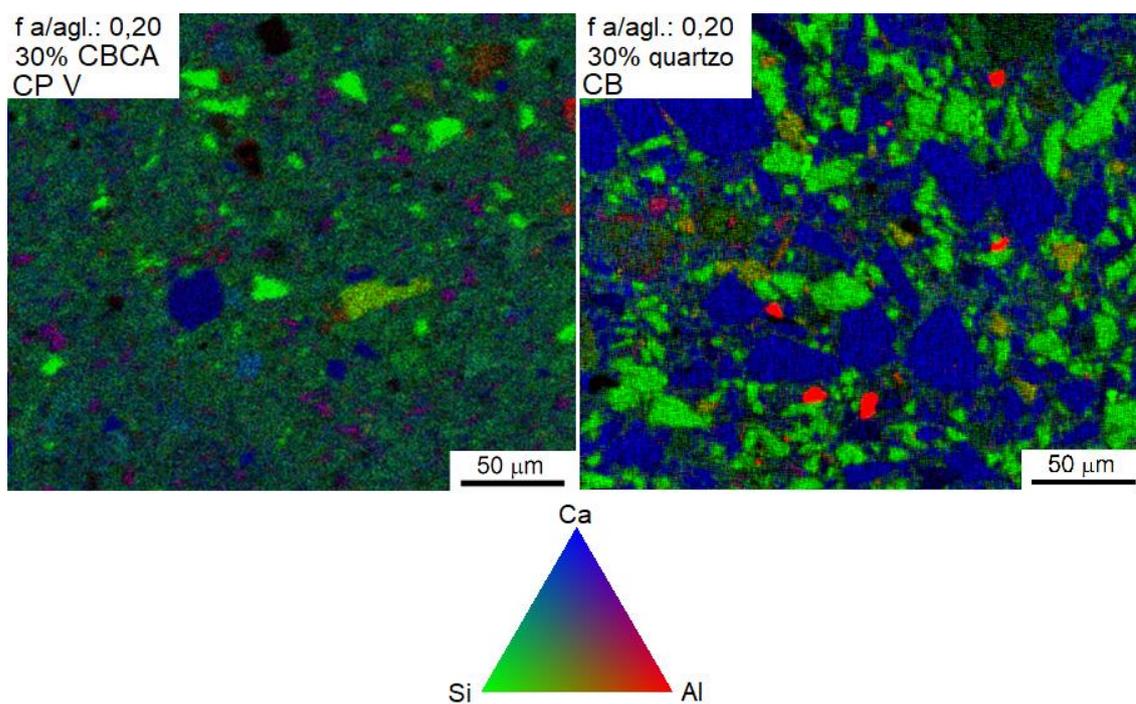


Figura 6.17 – Mapas de composição química das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco.

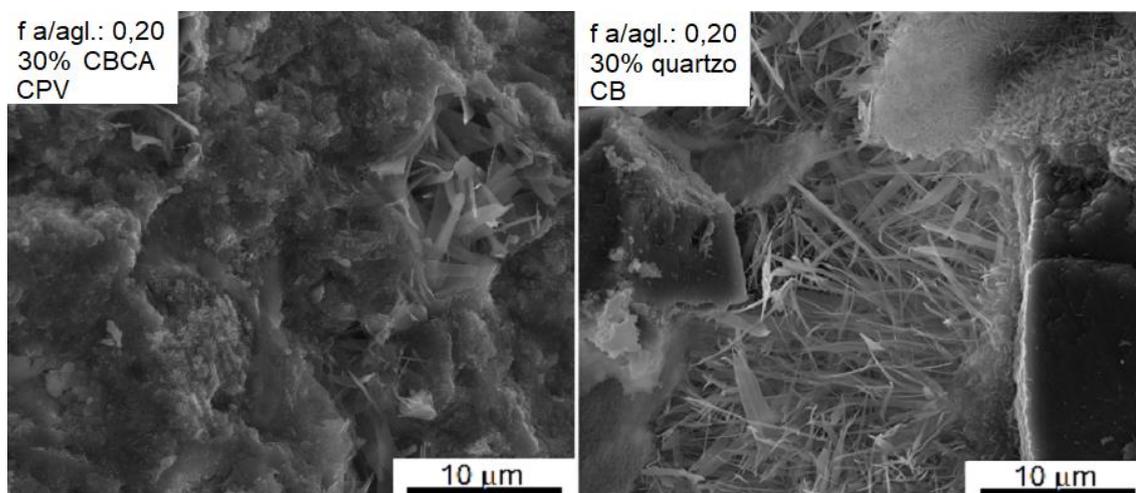


Figura 6.18 – Imagens de elétrons secundários das pastas de cimento com CBCA e com cimento branco.

As médias da dureza e do módulo de elasticidade do C-S-H para a amostra com cinza de bagaço de cana de açúcar foi de $0,89 \pm 0,11$ GPa e $30,79 \pm 4,41$ GPa, respectivamente. Não foram realizadas medições de dureza dinâmica na pasta de cimento branco, devido às dificuldades de preparação dessas amostras, além de poucas regiões correspondentes ao C-S-H.

De acordo com os resultados, a região correspondente ao C-S-H nas imagens dos mapas de composição química apresentou predominância da coloração verde na pasta de cimento com cinza de bagaço de cana de açúcar. Isso sugere a formação de C-S-H com relação Ca/Si menor. Além disso, de acordo com os resultados de fluorescência de raios X (Tabela 4.1), a cinza é composta por 72,3% de sílica e nesse caso, portanto, a pasta de cimento com 30% de cinza de bagaço de cana de açúcar apresentaria aproximadamente 20% de silício disponível a mais na matriz cimentícia. Assim, mesmo com uma quantidade de silício disponível menor do que as amostras moldadas com 30% de quartzo moído, foi possível observar a presença de tobermorita na pasta com cinza de bagaço de cana de açúcar. É conveniente lembrar que a formação de tobermorita em pastas de cimento com quartzo só aconteceu com teores de quartzo moído superior a 40% em substituição da massa do cimento. Isso poderia ser explicado devido ao alumínio presente na cinza, pois, de acordo com Arabi *et al.* (2015) a presença de sulfatos e aluminatos contribuem para a formação da tobermorita.

Além disso, nas imagens do mapa de composição do cimento branco foi possível observar um grande número de partículas ricas em alumínio. Isso poderia explicar a formação de tobermorita nessa amostra, uma vez que, para pastas preparadas nas mesmas condições, mas com CPV, não foi observada a formação de tobermorita na DRX. Assim, foi possível observar que os cristais de tobermorita se formam mais facilmente nas amostras com cinza de bagaço de cana de açúcar e nas pastas com cimento branco.

CAPÍTULO 7 – Influência do tratamento em autoclave nas propriedades de um concreto com traço de ultra-alto-desempenho - UHPC

7.1 Determinação do traço

Os resultados obtidos por meio do método dos mínimos quadrados (MMQ) com os dados do modelo modificado de Andreasen e Andersen estão apresentados na Figura 7.1. As curvas foram plotadas levando em consideração a quantidade de 0%, 10% ou 25% de sílica ativa como adição em relação à massa do cimento. É possível observar que todas as curvas partem de um valor máximo de MMQ quando a relação areia/cimento é zero. Além disso, à medida que a relação areia/cimento aumentou o MMQ diminuiu até um valor mínimo. Nesse caso, os valores mínimos de MMQ foram praticamente os mesmos nas três amostras, no entanto, esse valor mínimo apresentou relação areia/cimento de 0,75, 0,75 e 1,0 para as misturas com 0%, 10% e 25% de sílica ativa, respectivamente.

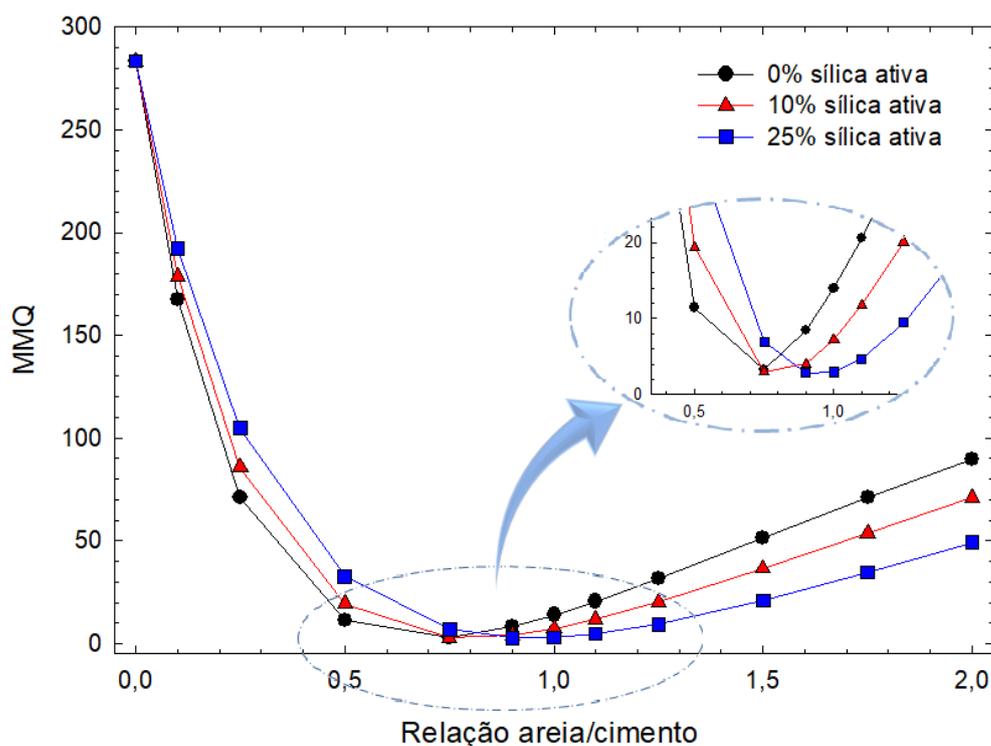


Figura 7.1 – Método dos mínimos quadrados em função da relação areia/cimento para misturas com diferentes quantidades de sílica ativa.

Posteriormente, o mesmo procedimento foi realizado para o quartzo moído, porém nesse caso, a mistura foi composta por uma quantidade fixa de sílica ativa de 25%. Assim, os resultados do MMQ em função da relação areia/cimento para as misturas com diferentes quantidades de quartzo moído estão apresentadas na Figura 7.2. As curvas apresentaram as mesmas tendências observadas na Figura 7.1, no qual ambas as curvas apresentam valores máximos de MMQ e esses valores diminuem à medida que é adicionada areia até um valor mínimo. Além disso, o valor mínimo de MMQ para as quatro curvas são bem próximos, apenas a relação areia/cimento é 1,0; 1,1; 1,0 e 1,25, para as misturas com 0%, 10%, 20% e 45% de quartzo, respectivamente.

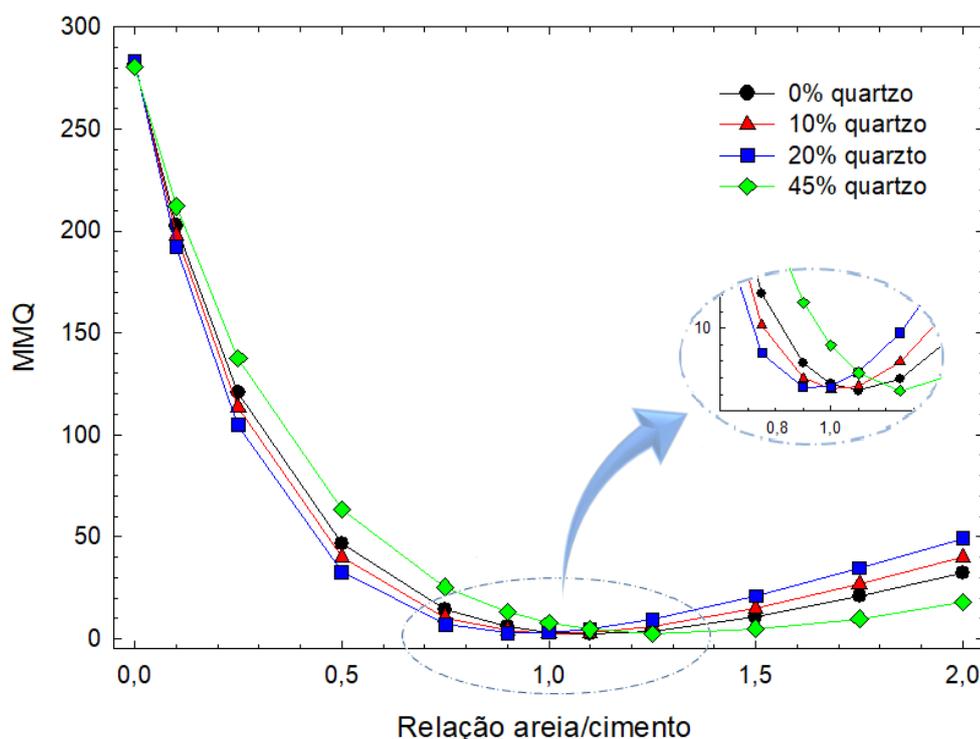


Figura 7.2 – Método dos mínimos quadrados em função da relação areia/cimento para misturas com diferentes quantidades de quartzo moído e teor fixo de 25% de sílica ativa.

Na Figura 7.3 está apresentada a curva padrão obtida pelo modelo modificado de Andreasen e Andersen e as curvas das misturas com 25% de sílica ativa e com 0%, 10%, 20% ou 45% de quartzo moído como adição da massa de cimento. A quantidade de areia foi escolhida de acordo com o melhor valor do MMQ da Figura 7.2. Portanto, as misturas com 0%, 10%, 20% e 45% de quartzo moído apresentaram relação areia/cimento de 1,0; 1,1; 1,0 e 1,25, respectivamente. Na Figura 7.3 também estão

plotadas as distribuição das partículas do cimento e das partículas de areia. Com exceção das curvas do cimento e da areia, todas as curvas apresentam a mesma tendência, como o esperado, pois os valores do MMQ foram praticamente os mesmos. No entanto, é possível observar um afastamento das curvas das misturas com a curva do modelo modificado de Andreasen e Andersen nas regiões com granulometria variando entre 0,25–10 μm e entre 10–100 μm .

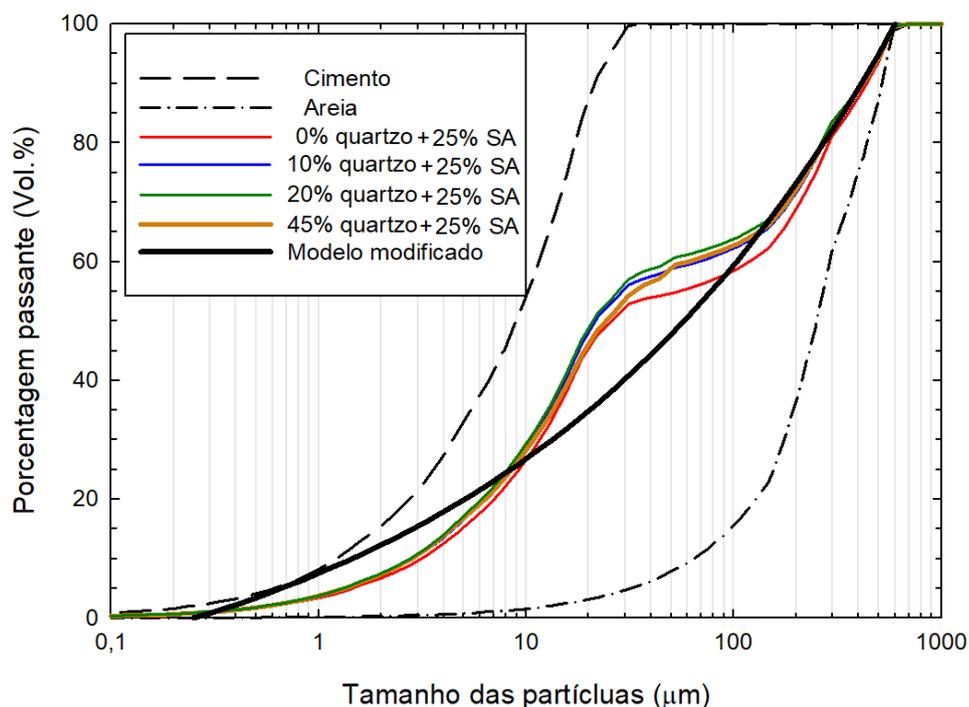


Figura 7.3 – Distribuição das partículas de cimento e areia, curva referência do modelo modificado de Andreasen e Andersen e a distribuição das misturas escolhidas.

De acordo com os resultados das curvas do fator de empacotamento, é possível observar que os valores mínimos do MMQ foram praticamente os mesmos para todas as misturas, independentemente das diferentes quantidades de sílica ativa ou das diferentes quantidades de quartzo moído. Isso pode ter acontecido, pois, de acordo com as curvas de distribuição granulométricas dos materiais, o cimento Portland CPV, a sílica ativa e o quartzo moído apresentam distribuições granulométricas similares. Além disso, o afastamento das curvas em relação à curva padrão aconteceu devido à presença de um grande número de partículas na faixa granulométrica de 10-100 μm . Esse problema pode ser resolvido por meio da redução do volume de partículas nessa faixa

granulométrica. No entanto, essa é a faixa de distribuição das partículas de cimento, sílica ativa e quartzo moído. Além disso, o empacotamento também poderia ter sido melhorado pela utilização de partículas menores do que as partículas do cimento. No entanto, a sílica ativa empregada nesse trabalho estava na forma de aglomerados e com tamanho aproximado ao das partículas do cimento.

Assim, qualquer uma das misturas com valores mínimos do MMQ poderia ser empregada neste trabalho, contudo, além do fator de empacotamento, outras considerações também foram analisadas para a escolha do traço. Uma vez que os concretos foram submetidos a tratamento em autoclave, os traços com 0% e 10% de sílica ativa foram descartados. Isso, pois, sabe-se que os concretos que sofrem tratamento térmico não podem ser confeccionados sem adição de materiais ricos em silício, por causa da formação de α -C₂SH (MELLER *et al.*, 2007). Além disso, de acordo com Reda, Shrive e Gillott (1999) é necessária a adição de pelo menos 18% de sílica ativa para reagir com todo o hidróxido de cálcio proveniente da hidratação do cimento e formar mais C-S-H adicional.

A decisão da utilização do quartzo moído partiu da ideia de que as melhores propriedades mecânicas de concretos submetidos a tratamento em autoclave são obtidas devido à formação de tobermorita e xonotlita (TAM e TAM, 2012; PENG *et al.*, 2018). Além disso, de acordo com os resultados da seção anterior e com Meller *et al.* (2007), a xonotlita tende a se formar na presença de quartzo moído ao invés da sílica ativa. Como não foi verificada uma variação muito grande dos valores mínimos obtidos pelo MMQ devido às diferentes quantidades de quartzo moído na mistura, decidiu-se manter o teor de adição de silício em 45%. Esse teor de 45% foi estipulado para manter a relação Ca/Si do cimento, da sílica ativa e do quartzo moído de aproximadamente 0,83. Nesse caso, é favorecida tanto a formação de tobermorita como de xonotlita. Assim, como o teor de sílica ativa escolhido foi de 25%, o teor de quartzo moído foi de 20%.

De acordo com os resultados da Figura 7.2, para a mistura com 25% de sílica ativa e 20% de quartzo moído o melhor fator de empacotamento é obtido quando a relação areia/cimento é de 1,0. Assim, o traço escolhido nesse trabalho foi de 1:0,25:1:0,2 de

cimento, sílica ativa, areia e quartzo moído. Por fim, a escolha da quantidade de aditivo hiperplastificante em função do fator água/aglomerante foi estipulada por meio do ensaio de consistência *flow table* (Figura 7.4). O valor de abatimento foi fixado para estar entre 180 – 220 mm e nesse caso, as quantidades de aditivo de 0,25%, 0,5%, 1,0%, 1,5% e 2% em massa de aglomerante para os concretos com fator água/aglomerante de 0,4, 0,35, 0,30, 0,25 e 0,20 atenderam a esse requisito.

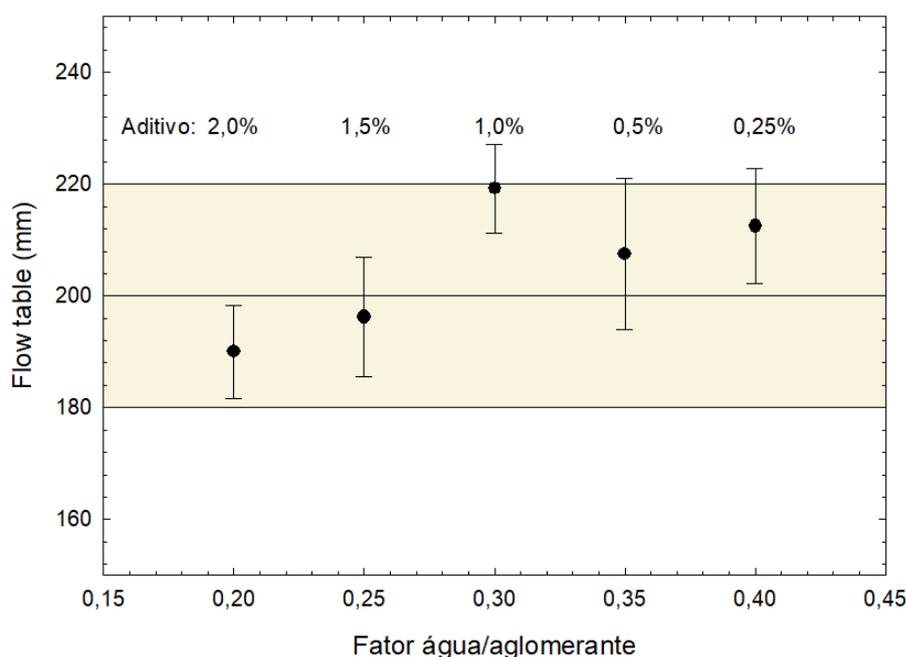


Figura 7.4 – Consistência do concreto em função da quantidade de aditivo e do fator água/cimento.

7.2 Propriedades mecânicas

Os resultados da resistência à compressão para os concretos com diferentes fatores água/aglomerante e com cura normal ou tratamento em autoclave estão apresentados na Figura 7.5. De acordo com os resultados, é possível observar que a resistência à compressão dos concretos com tratamento em autoclave apresentou valor máximo com fator água/aglomerante de 0,30, próximo a 125 MPa aos 28 dias. No caso das amostras com fator água/aglomerante igual ou inferior a 0,30, é possível observar que o tratamento em autoclave melhorou a resistência à compressão. Contudo, a resistência à compressão não apresentou grandes mudanças devido ao tratamento térmico nos concretos com fator água/aglomerante de 0,35 e 0,40. Nesses dois casos é possível

observar que os resultados foram praticamente os mesmos, tanto com cura normal como com tratamento em autoclave.

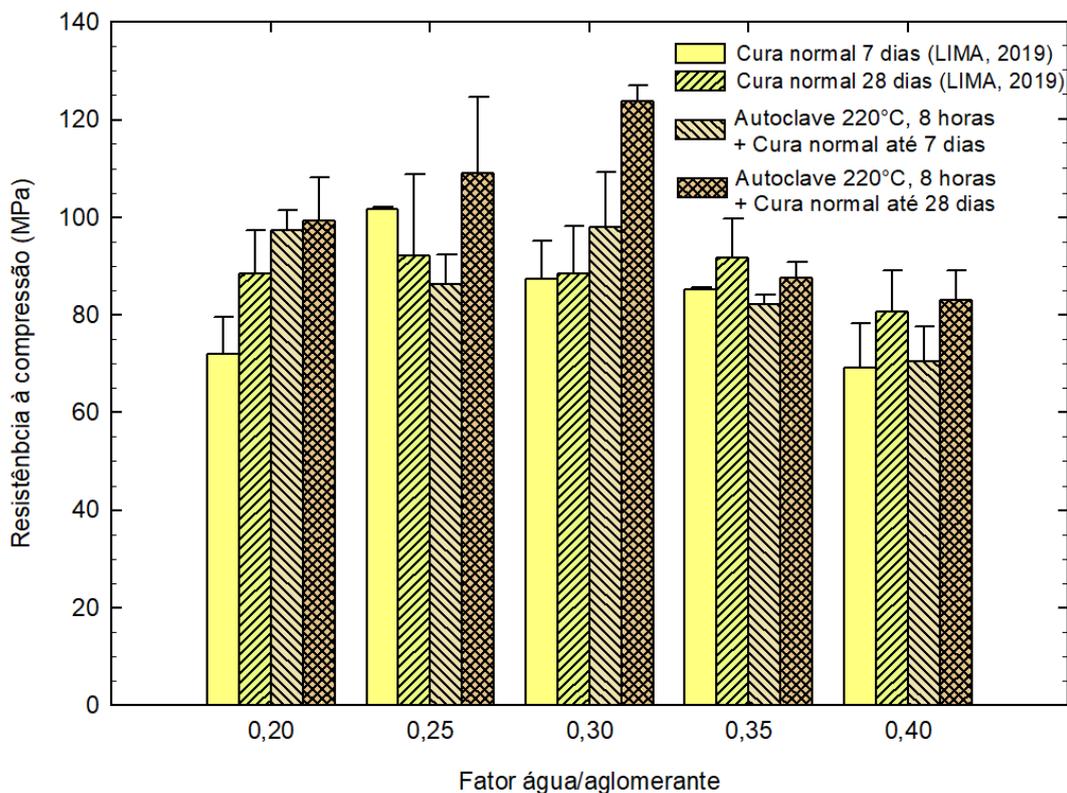


Figura 7.5 – Resistência à compressão das amostras com cura normal e cura em autoclave.

Os resultados da porosidade total (P_T) e da porosidade aberta (P_A) para os concretos estão apresentados na Figura 7.6 e é possível observar que tanto a P_T como a P_A tende a diminuir aos 28 dias. Além disso, para os concretos com fator água/aglomerante de 0,40 e 0,35, as duas porosidades foram maiores nas amostras com tratamento em autoclave. Ademais, nas amostras com fator água/aglomerante de 0,30, 0,35 e 0,40 a P_T diminuiu com a redução da quantidade de água. Porém, com fatores água/aglomerante inferiores a 0,30 a P_T apresentou valores praticamente iguais em todas as condições. O mesmo não foi observado com a P_A , uma vez que essa porosidade aumentou devido à diminuição do fator água/aglomerante nas amostras de 0,25 e 0,20.

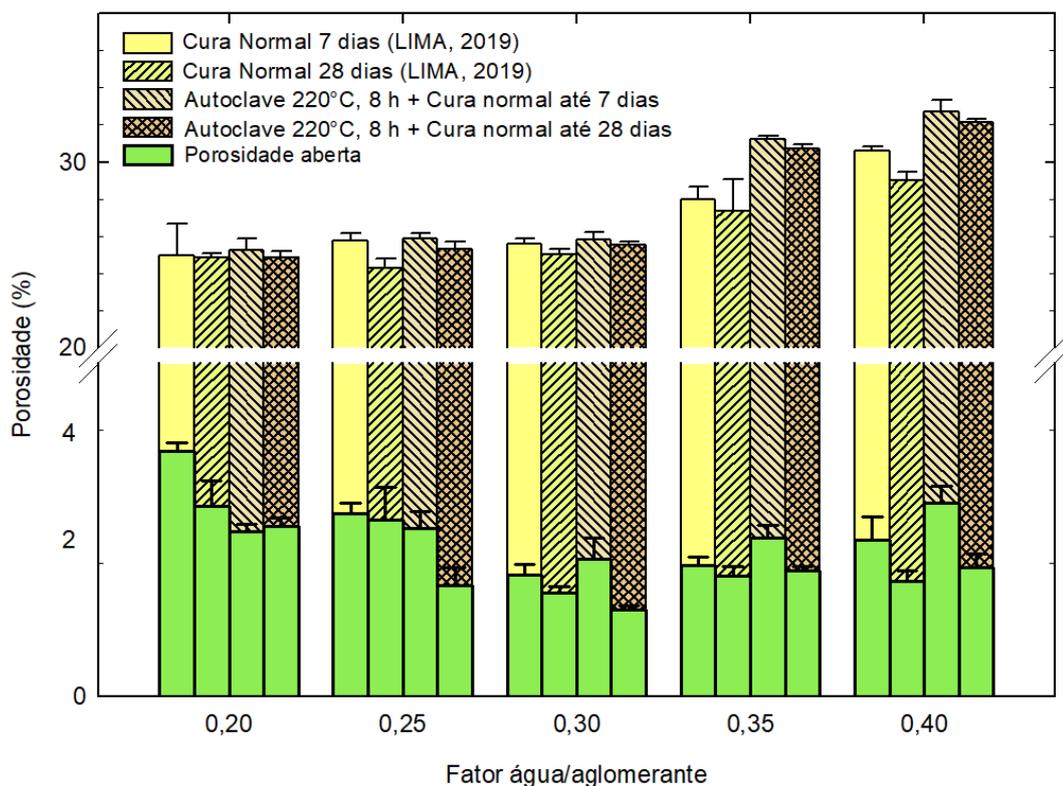


Figura 7.6 – Valores de porosidade total e porosidade aberta das amostras com cura normal e com tratamento em autoclave.

7.3 Microestrutura

Os difratogramas dos concretos moldados com diferentes fatores água/aglomerante e com tratamento em autoclave estão apresentados na Figura 7.7. A presença de picos característicos do quartzo, calcita, partículas anidras e C-S-H é observada em todas as amostras. Além disso, não são identificados picos de hidróxido de cálcio e nem de etringita em nenhuma amostra. Ademais, picos de tobermorita são encontrados apenas nos concretos com fator água/aglomerante igual ou superior a 0,30, ao passo que a xonolita é observada apenas nos concretos com fator água/aglomerante de 0,35 e 0,40.

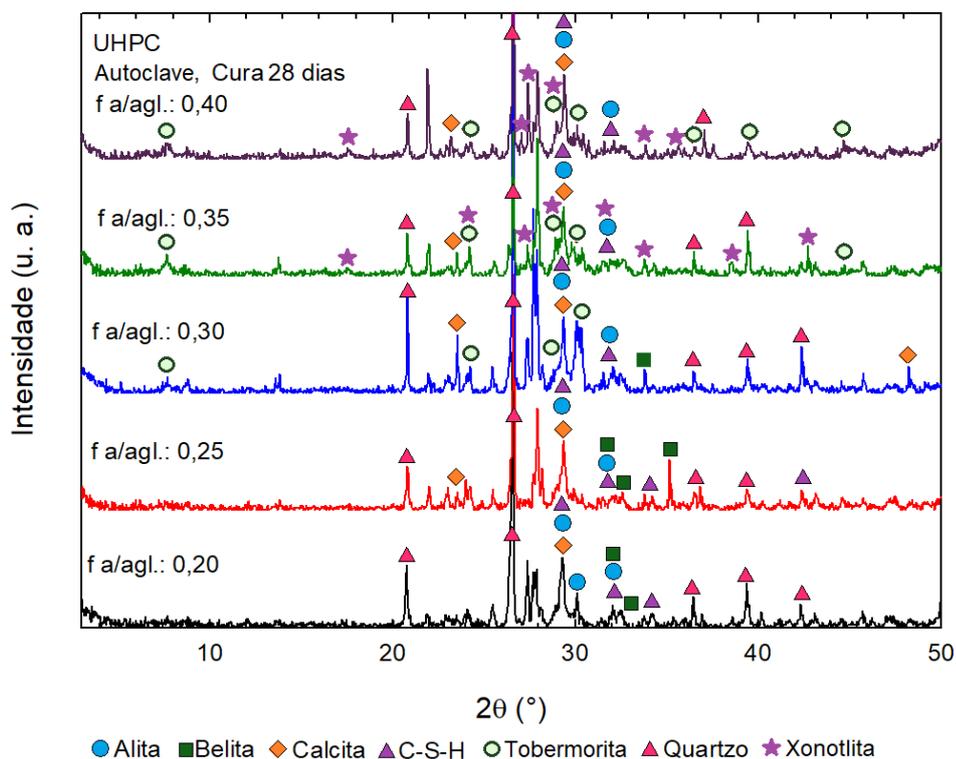


Figura 7.7 – Difratoogramas do concreto com diferentes fatores água/aglomerante e tratamento em autoclave.

Imagens de MEV-SE com baixa ampliação e representativas da microestrutura dos concretos com tratamento em autoclave estão apresentadas na Figura 7.8. De acordo com as imagens, é possível observar a presença de partículas de areia em todas as amostras, assim como a presença de poros. Além disso, é possível observar a presença de regiões esféricas presentes em todas as amostras. Na Figura 7.9 são apresentados dois desses aglomerados com magnificação maior. Foi possível observar a presença de uma grande quantidade de estruturas com formato de placas e com formato alongado, (Figura 7.9 (a)) em todas as amostras. Esses cristais alongados foram atribuídos à tobermorita. Na Figura 7.9 (b) foi encontrado um tipo particular de estrutura, composta por finas placas unidas formando aglomerados esféricos com tamanho aproximado de 10 μm . Contudo, esse tipo de estrutura só foi observado na amostra com fator água/aglomerante de 0,30 e tratamento em autoclave.

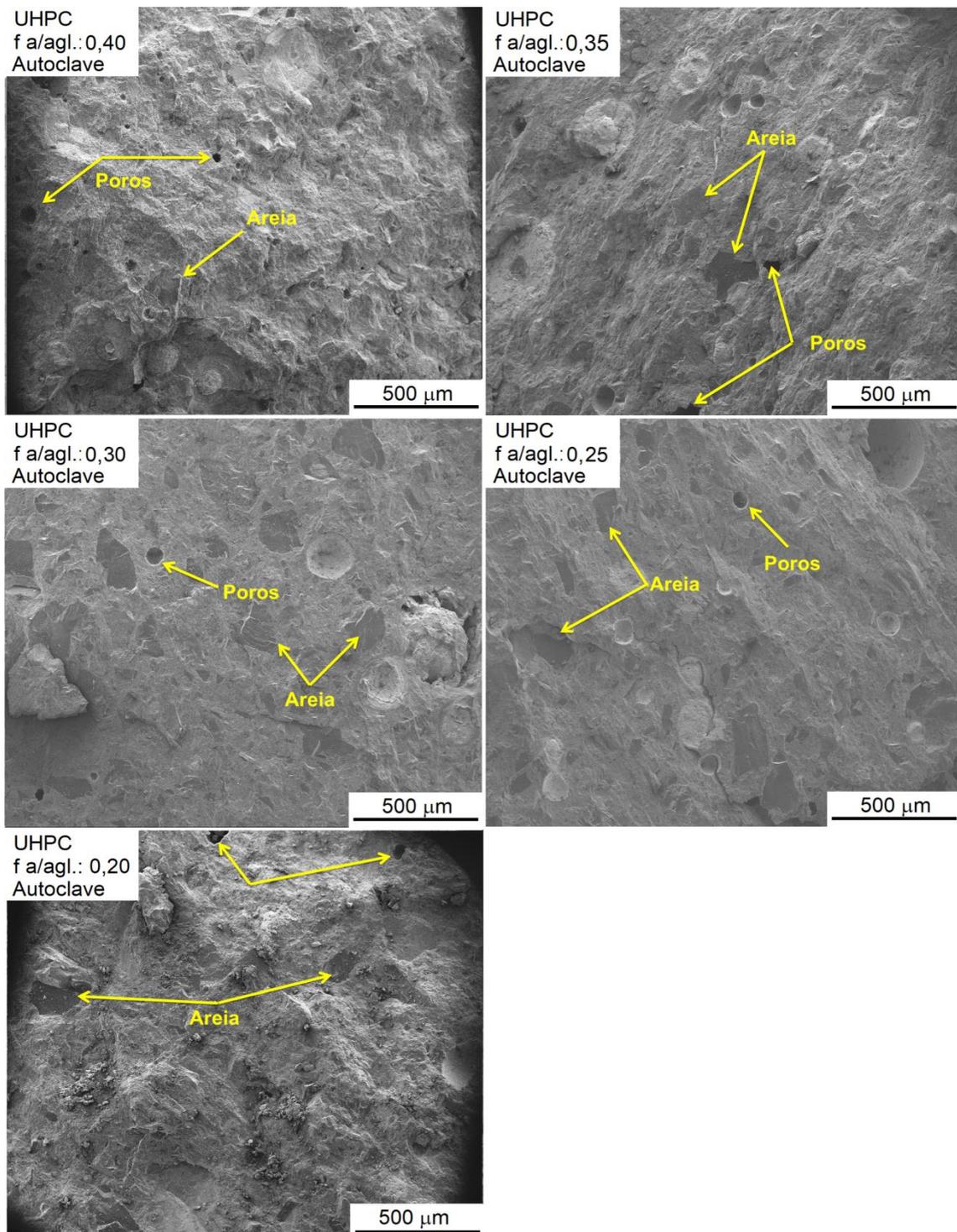


Figura 7.8 – Microestrutura representativa dos concretos com tratamento em autoclave.

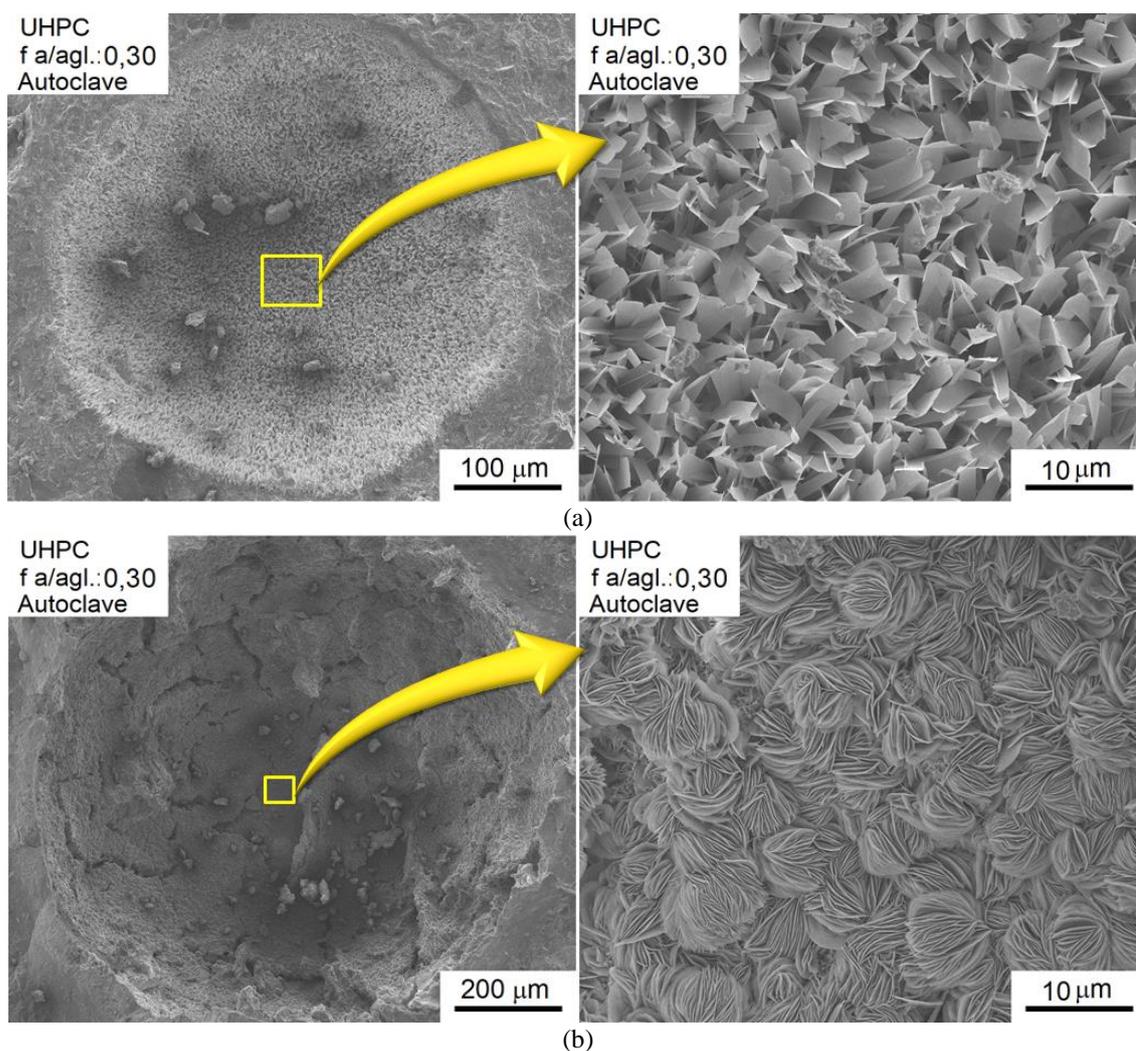


Figura 7.9 – Cristais de (a) tobermorita e (b) cristais em formato de placas formando estruturas esféricas.

Na Figura 7.10 estão apresentadas imagens representativas da amostra com ampliação de 2500x nas regiões com cristais de silicato de cálcio hidratado das amostras com tratamento em autoclave. Cristais de tobermorita com formato de placas ou no formato de cristais alongados foram encontrados em todas as amostras. Mesmo nas amostras com fator água/aglomerante de 0,25 e 0,20. Além disso, na amostra com fator água/aglomerante de 0,30 além dos cristais de tobermorita, também foram encontrados placas regulares formando aglomerados esféricos. No entanto, esses compostos com essa morfologia esférica foram encontrados apenas na amostra com fator água/aglomerante de 0,30.

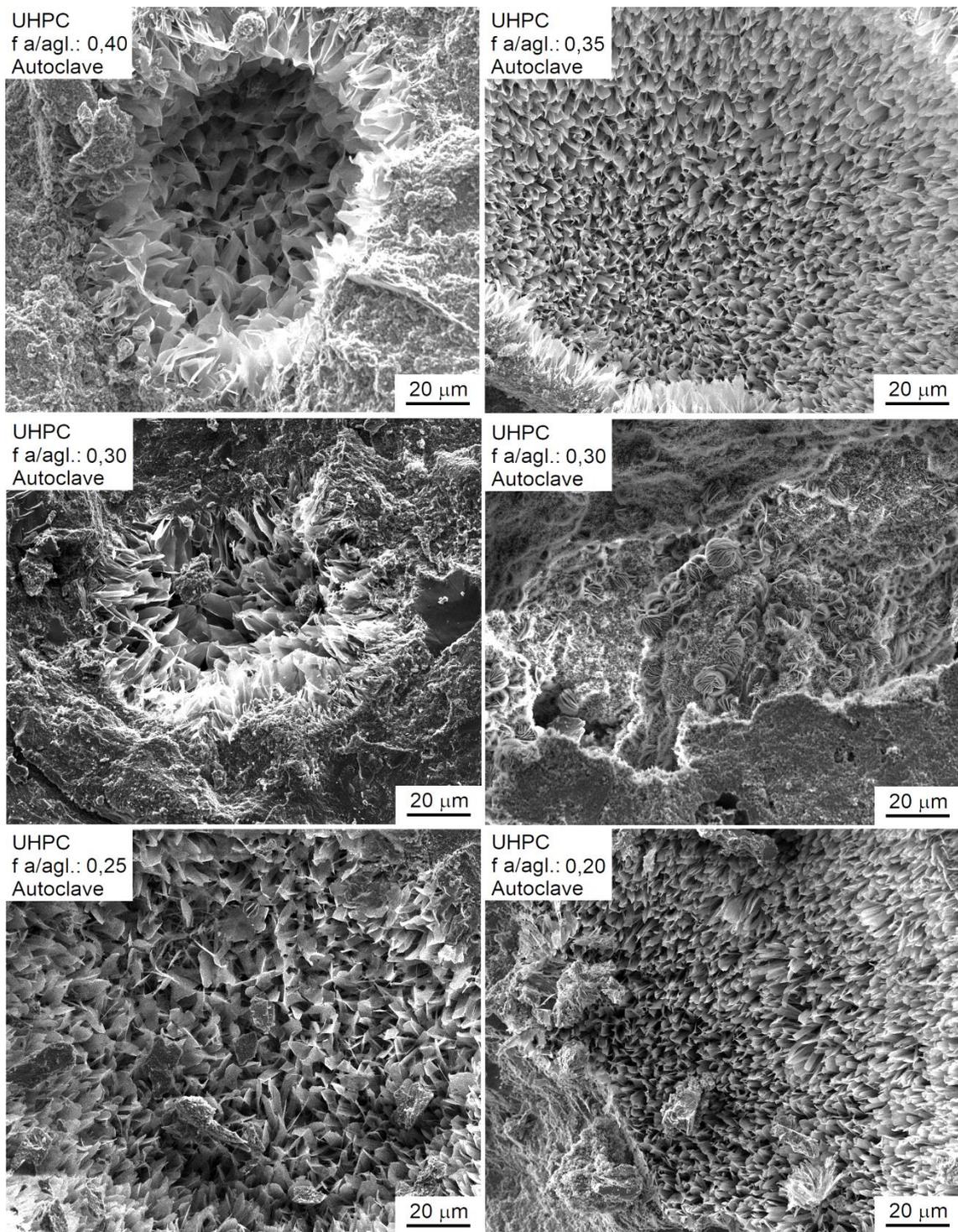


Figura 7.10 – Imagens representativas com ampliação de 2500x dos concretos com diferentes quantidade de água e com tratamento em autoclave.

7.4 Discussão dos resultados

De acordo com os resultados, a maior resistência à compressão foi encontrada no concreto com fator água/aglomerante de 0,30 e tratamento em autoclave. Isso não era esperado, pois, é sabido que as propriedades mecânicas tendem a aumentar com a diminuição da quantidade de água por causa da redução da porosidade (SHI *et al.*, 2015). Contudo, a porosidade total das amostras com fator água/aglomerante de 0,30, 0,25 e 0,20 foi praticamente igual. Uma explicação para a porosidade total não ter diminuído nas amostras com fator água/aglomerante de 0,25 e 0,20 pode estar associada à trabalhabilidade. Isso porque as propriedades do concreto endurecido são influenciadas pelo comportamento reológico do concreto fresco, uma vez que está associado à capacidade do concreto em escoar e eliminar bolhas de ar devido à vibração (WALLEVIK, 2009; WALLEVIK e WALLEVIK, 2011).

Para descrever o comportamento reológico do concreto, pelo menos duas grandezas físicas precisam ser mensuradas, e essas são a tensão de escoamento e a viscosidade plástica. No entanto, a maioria dos equipamentos utilizados para avaliar a fluidez dos concretos determina apenas um desses dois parâmetros. No caso do ensaio de consistência na *flow table* o parâmetro determinado é a tensão de escoamento (WALLEVIK, 2006). De acordo com Arora *et al.* (2018), dois concretos podem apresentar o mesmo valor de abatimento no ensaio de consistência na *flow table*, mas possuírem viscosidade plástica totalmente diferente. Ainda de acordo com esses autores, a tensão de escoamento é influenciada pelas forças entre as partículas que dependem do tamanho das partículas e do fator de empacotamento. Por outro lado, a viscosidade é influenciada pela fricção e pelo contato da superfície dos materiais. No caso, os concretos que foram moldados com maior quantidade de água podem ter apresentado menor viscosidade plástica, pois, a maior quantidade de água diminui a fricção entre as partículas do concreto por causa da redução da superfície de contato. Isso explicaria porque a P_T não foi menor nas amostras com fator água/aglomerante de 0,25 e 0,20, pois quando a viscosidade é alta a mistura pode apresentar aspecto mais viscoso, o que dificulta a sua moldagem e a eliminação de bolhas de ar do concreto (FERRARIS,

1999). Além disso, isso também poderia explicar o motivo da porosidade aberta ser maior.

Portanto, a constância da porosidade total nas amostras com fator água/aglomerante igual ou inferior a 0,30 e o aumento da porosidade aberta nas amostras com fator água/aglomerante de 0,25 e 0,20 poderiam explicar o porquê dessas duas amostras não terem apresentado resistência à compressão maior do que as amostras com 0,30 de água. Além disso, também não foram encontrados cristais de silicato de cálcio hidratados na DRX dessas duas amostras. Isso também pode ter comprometido os valores de resistência à compressão, uma vez que a formação de tobermorita e xonotlita podem melhorar as propriedades mecânicas (PENG *et al.*, 2018).

Se forem comparados os resultados da resistência à compressão e da porosidade dos concretos com fator água/aglomerante de 0,40 e 0,35, é possível observar que a resistência à compressão não aumentou devido ao tratamento térmico. No entanto, a porosidade total foi maior nas amostras com tratamento em autoclave e nesse caso era esperado que a resistência à compressão fosse menor. Uma provável explicação para isso é as características das zonas de transição, uma vez que o tratamento em autoclave melhora a zona de transição (YOO e BANTHIA, 2016). Além disso, foi possível observar a presença de cristais de silicato de cálcio hidratado nessas duas amostras. Assim, embora a P_T foi maior nas amostras com tratamento em autoclave, a presença da zona de transição mais densa e da formação de tobermorita e xonotlita fizeram com que a resistência à compressão não fosse menor.

Uma maneira indireta para determinar a durabilidade dos concretos é por meio dos resultados de porosidade. Isso, pois, quanto maior a porosidade é esperado que a permeabilidade seja maior e conseqüentemente a migração de agentes agressivos para o interior do concreto se torna mais fácil (KIM *et al.*, 2014). Assim, o concreto considerado mais durável é o concreto moldado com fator água/aglomerante de 0,30 por apresentar menores valores de porosidade total e porosidade aberta.

As estruturas com formato de placas finas formando aglomerados esféricos observados apenas na amostra com fator água/aglomerante de 0,30 e tratamento em autoclave apresenta morfologia similar a girolita observada no trabalho de Różycka, Kotwica e Małolepszy (2014). A girolita é uma das fases cristalinas do silicato de cálcio hidratado, com relação Ca/Si de 0,66 e formada com tratamento em autoclave com temperaturas próximas a 200°C. No entanto a sua formação é extremamente difícil e no trabalho de Meller *et al.* (2007) girolita só foi formada após 48 horas de tratamento em autoclave e no trabalho de Isu, Ishida e Mitsuda (1995), apenas depois de 64 horas e com temperatura de 180°C. No entanto, Baltakys e Siauciunas (2010) encontraram girolita após 8 horas de tratamento em autoclave em amostras com adição de gipsita. Assim, são necessários mais experimentos para tentar descobrir do que se tratam as estruturas esféricas observadas nas imagens de MEV-SE e se for girolita tentar explicar as condições que favoreceram a sua formação.

Resumindo, o tratamento em autoclave melhorou a resistência à compressão dos concretos moldados com fator água/aglomerante igual ou inferior a 0,30. Além disso, foi possível observar que quando as porosidades totais de dois concretos são iguais, quanto maior a porosidade aberta, menor será a resistência à compressão. Isso, pois, com o aumento da porosidade aberta os poros apresentam dimensões maiores, e nesse caso, aumentando o efeito da concentração de tensão. Além disso, há indícios de que a trabalhabilidade dos concretos com fator água/aglomerante inferior a 0,30 prejudicou a eliminação das bolhas de ar, mas isso só pode ser confirmado com estudos mais aprofundados da reologia do concreto proposto nesse trabalho. Por fim, embora a metodologia adotada é a mesma utilizada para a confecção dos concretos de ultra-alto-desempenho, os valores da resistência à compressão foram baixos. Portanto, os concretos moldados nesse trabalho não se enquadram na classe de concreto de ultra-alto-desempenho, mas podem ser classificados como concretos de alto-desempenho. Por causa disso, são necessários mais estudos para diminuir a porosidade e aumentar os valores de resistência à compressão, uma vez que a metodologia utilizada nesse trabalho foi a mesma dos UHPC. Além disso, o tratamento em autoclave não exerceu aumento considerável na resistência à compressão e na porosidade que justificasse a sua aplicação.

CAPÍTULO 8 - Avaliação da fotoatividade de filmes de TiO₂ depositado via sol-gel

8.1 Revestimento de TiO₂ com cura normal

As superfícies das pastas de cimento com cura normal e com 0% ou 30% de quartzo moído e com 0, 1 e 5 camadas de TiO₂ estão apresentadas na Figura 8.1, assim como os seus respectivos EDS. As superfícies das duas pastas sem recobrimento de TiO₂ são bastantes irregulares e apresentam partículas também irregulares. Nas amostras com revestimento de TiO₂, a presença do filme de titânia é perceptível por causa da formação de uma camada mais homogênea e lisa. Além disso, é possível observar a presença de trincas em todas as amostras com filme, no entanto, essas trincas são mais numerosas e mais espessas nas duas amostras com 5 camadas de TiO₂. A presença do filme foi confirmada por meio de análises de EDS e nesse caso, os picos de Ti são encontrados apenas nas amostras que apresentaram deposição de TiO₂. Além disso, nas pastas sem quartzo moído é possível observar um aumento considerável dos picos de Ti na amostra com cinco camadas de TiO₂. Contudo, o mesmo não aconteceu nas amostras com quartzo moído, uma vez que, a intensidade dos picos de Ti nas amostras com uma ou com cinco camadas de TiO₂ são praticamente as mesmas. Isso pode ter acontecido por causa da região escolhida para realizar o EDS. As partículas presentes na superfície dos filmes foram atribuídas ao carbonato de cálcio, devido a sua morfologia e devido à presença de apenas cálcio e oxigênio nas análises de EDS.

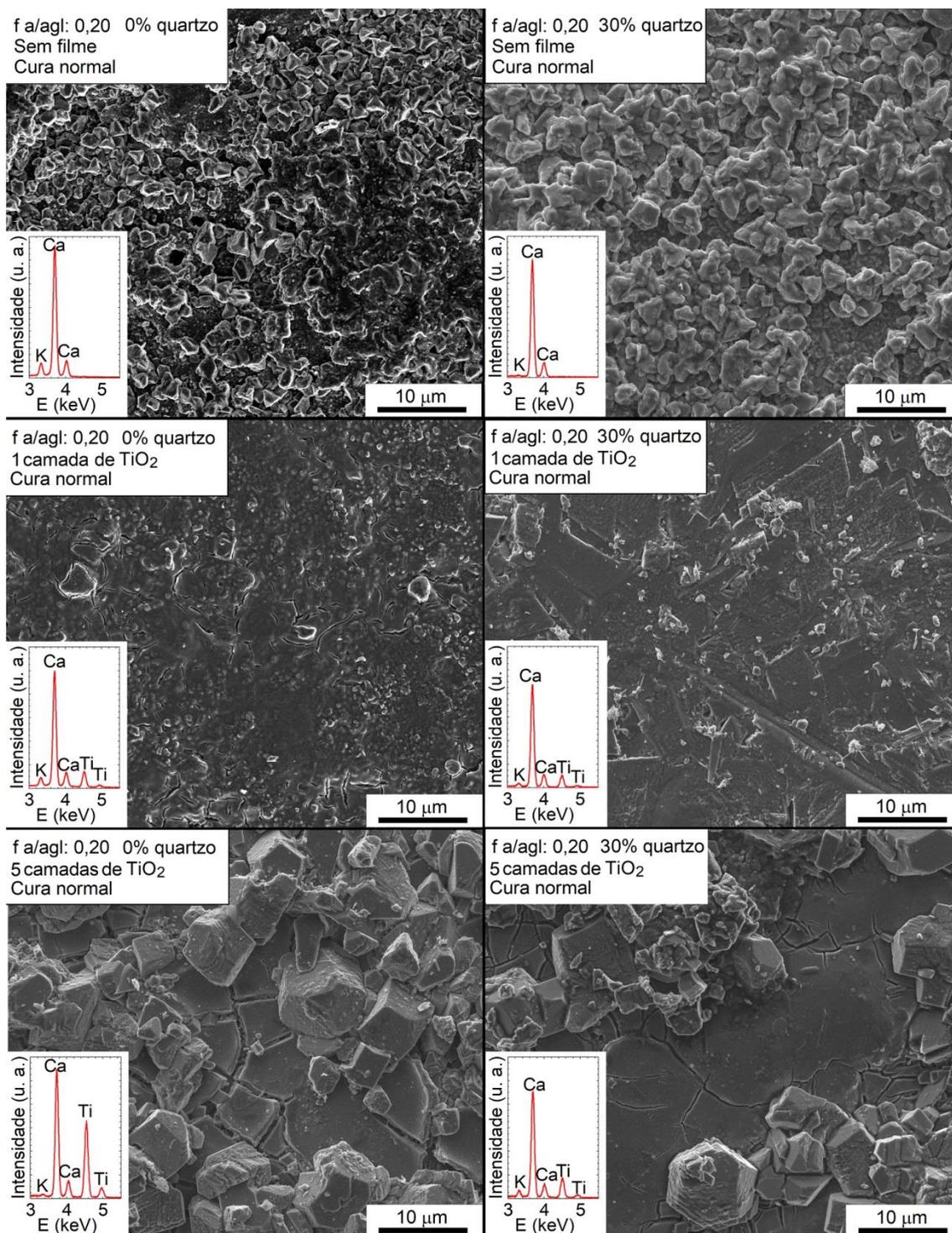
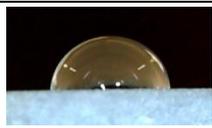
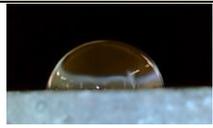
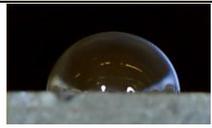
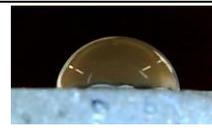
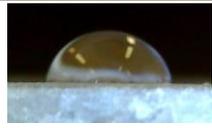
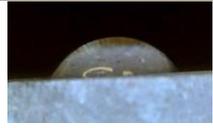
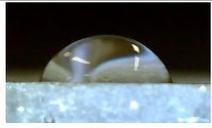
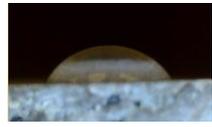
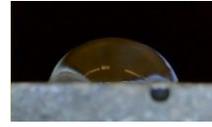
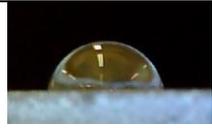
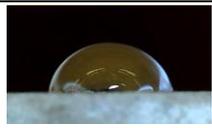
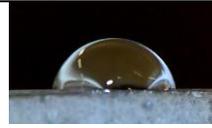
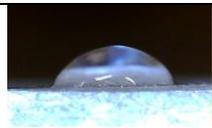
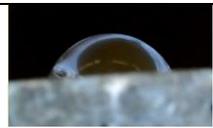
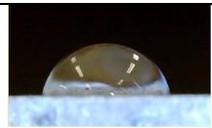
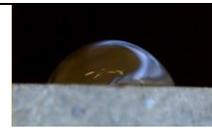
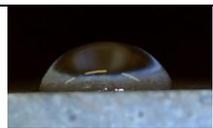
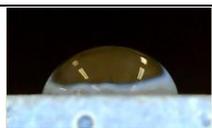
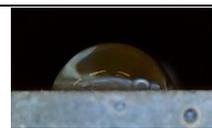


Figura 8.1 – Superfície das amostras revestidas com 0, 1 ou 5 camadas de filme de TiO₂ e cura normal.

Imagens ilustrativas das gotas de água depositadas na superfície das amostras com cura normal estão apresentadas na Figura 8.2 para as pastas (a) sem quartzo moído e (b) para as pastas com 30% de quartzo moído como substituição parcial da massa de cimento CPV. De acordo com as imagens, não foi verificada a alteração do ângulo de contato devido ao tempo de exposição à luz UV nas duas amostras sem filme. O mesmo aconteceu para as amostras com 1 ou 5 camadas de TiO_2 , independentemente do tempo. Além disso, não foi observada alteração das gotas devido à presença de quartzo moído nas pastas de cimento. Essas gotas foram utilizadas para determinar os valores dos ângulos de contato estático.

Número camadas TiO_2	Tempo de exposição à UV (horas), amostras com cura normal e sem quartzo			
	0	1	6	48
0				
1				
5				

(a)

Número camadas TiO_2	Tempo de exposição à UV (horas), amostras com cura normal e 30% de quartzo			
	0	1	6	48
0				
1				
5				

(b)

Figura 8.2 – Gotas nas pastas com cura normal e (a) sem quartzo e (b) com 30% de quartzo moído com diferentes tempos de exposição à UV.

A hidrofiliçidade das pastas de cimento com diferentes camadas de filme de TiO_2 foi determinada por meio do ângulo de contato estático e os resultados estão apresentados na Figura 8.3. O ângulo de contato para as pastas de cimento sem filme e sem exposição à luz UV é de aproximadamente 60° e 70° para as pastas com 0% e 30% de quartzo moído, respectivamente. Além disso, não é observada variação muito grande dos resultados após 48 horas de exposição à luz UV. O mesmo foi observado para as amostras com deposição de filme de TiO_2 , no entanto o ângulo de contato no tempo 0 foi de aproximadamente 50° . Além disso, não foi observada a influência do tempo de exposição à luz UV e nem do número de camadas depositadas de filme de TiO_2 nos valores do ângulo de contato.

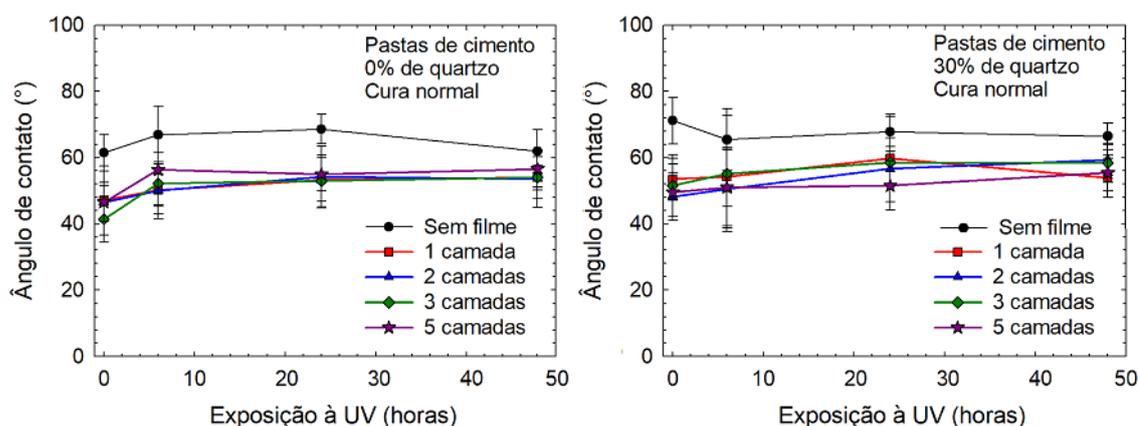


Figura 8.3 – Variação do ângulo de contato em função do tempo de exposição à luz UV.

As imagens da superfície das amostras recobertas com o corante Rodamina B e a alteração da coloração rosa com o tempo estão apresentadas na Figura 8.4 para as pastas de cimento com 0% quartzo moído e na Figura 8.5 para as pastas de cimento com 30% de quartzo moído. A coloração magenta característica da Rodamina B é facilmente identificada na superfície das amostras. Além disso, é possível observar a redução da coloração rosa a partir de 6 horas em todas as amostras e essa redução é mais perceptível a partir de 24 horas. Além disso, no tempo de 72 horas, apenas pequenas manchas de Rodamina B são visíveis em algumas amostras. Essas considerações são as mesmas tanto para as pastas sem quartzo moído, como para as pastas com 30% de quartzo moído.

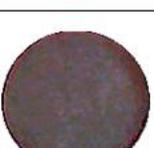
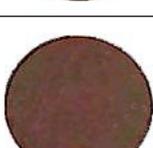
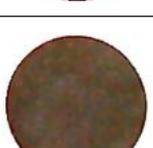
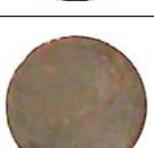
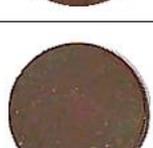
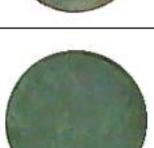
Tempo (horas)	Número de camadas de TiO ₂ , amostra com 0% de quartzo e cura normal				
	0	1	2	3	5
0					
0,5					
1					
2					
3					
6					
24					
48					
72					

Figura 8.4 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento sem quartzo moído e com cura normal.

Tempo (horas)	Número de camadas de TiO ₂ , amostra com 30% de quartzo e cura normal				
	0	1	2	3	5
0					
0,5					
1					
2					
3					
6					
24					
48					
72					

Figura 8.5 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento com 30% de quartzo moído e com cura normal.

A degradação da Rodamina B na superfície das amostras com filme de TiO_2 em função do tempo de exposição à luz UV está apresentada na Figura 8.6, no qual (a) corresponde a pasta de cimento sem quartzo moído e (b) a pasta de cimento com 30% de quartzo moído. A Rodamina B apresentou degradação em todas as amostras, no entanto, a perda da cor rosa aconteceu de maneira mais rápida nas amostras com filme de TiO_2 . Com o tempo de exposição à luz UV de 72 horas, praticamente todo o corante foi degradado em todas as amostras. Além disso, parece haver uma tendência de degradação mais rápida do corante devido ao número de camadas de TiO_2 . Apesar da fotoatividade quase nula, ou nula, nessas amostras, uma vez que não foi observada a variação do ângulo de contato estático em função do tempo de exposição à luz UV.

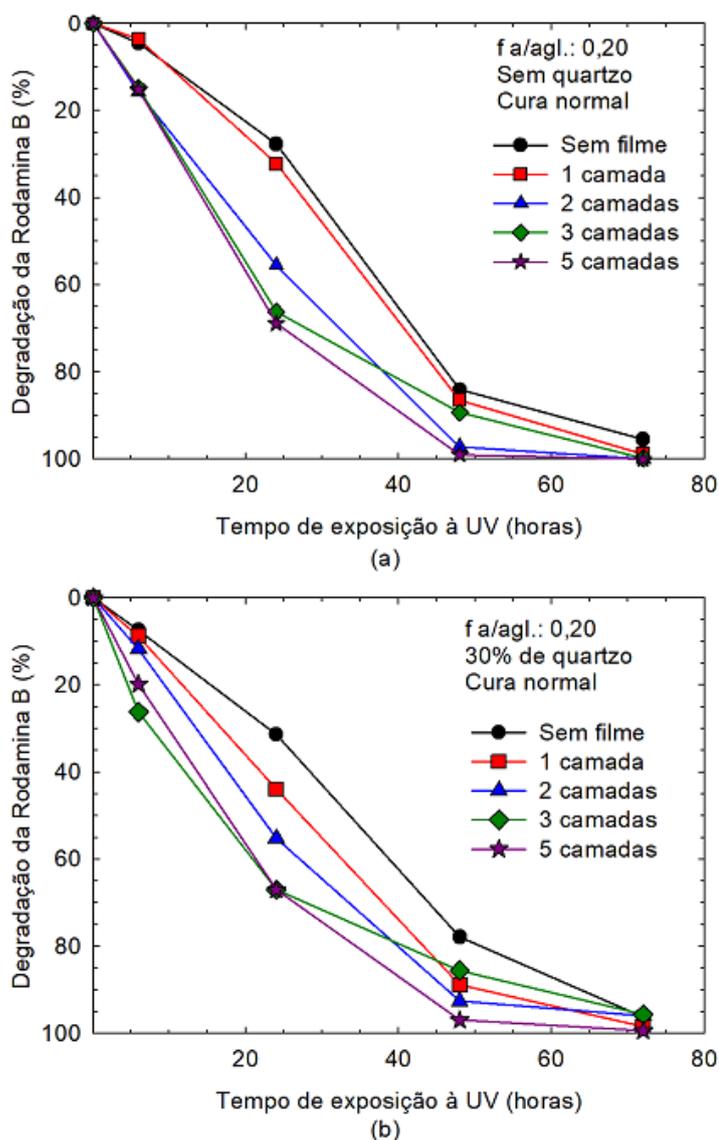


Figura 8.6 – Perda da coloração rosa da Rodamina B com o tempo de exposição à UV (a) pastas de cimento sem quartzo e (b) pastas de cimento com 30% de quartzo moído.

8.2 Revestimento de TiO_2 e com tratamento em autoclave

Os difratogramas das amostras com diferentes camadas de TiO_2 e tratamento em autoclave estão apresentados na Figura 8.7 para as pastas de cimento sem quartzo moído e na Figura 8.8 para as amostras com 30% de quartzo moído. De acordo com os resultados, C-S-H semicristalino e carbonato de cálcio foram encontrados em todas as amostras. Além disso, picos de tobermorita e indícios de xonotlita foram identificados nas pastas com quartzo moído e com 1 e 5 camadas de TiO_2 . Contudo, anatásio não foi identificado em nenhuma amostra e picos de rutilo estão presentes apenas na pasta sem quartzo moído e com cinco camadas de TiO_2 .

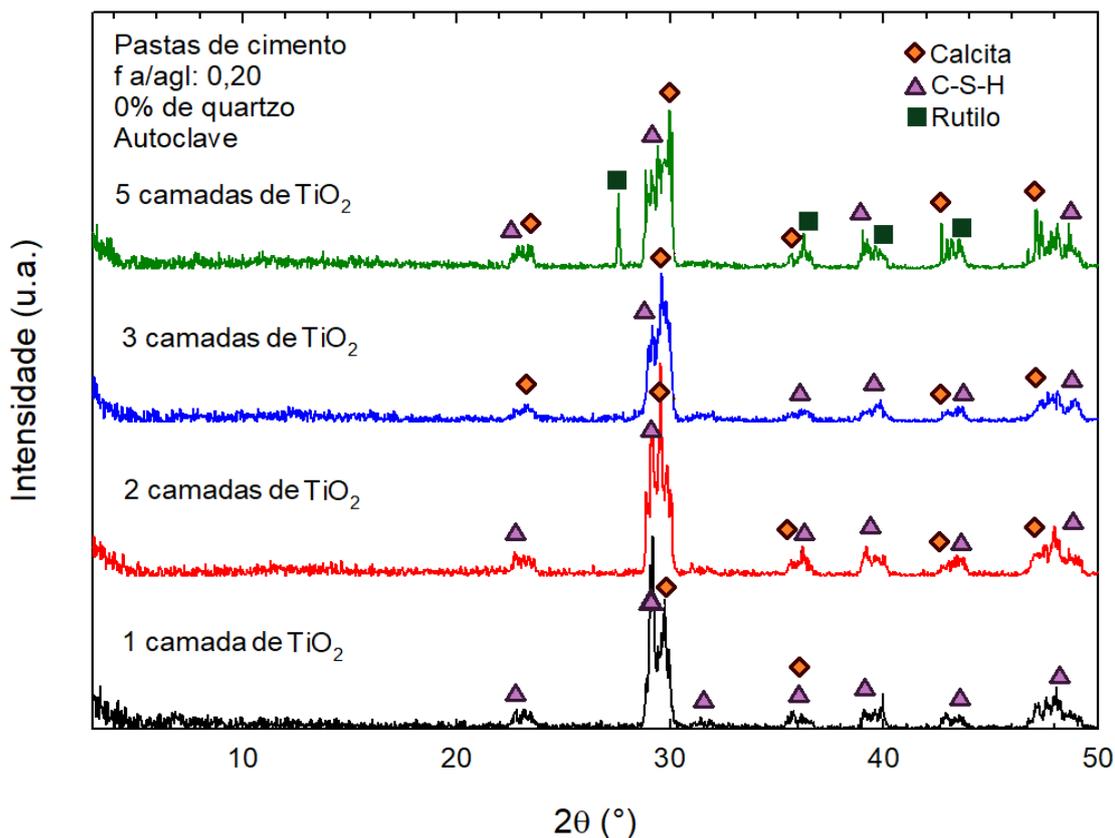


Figura 8.7 – Difratogramas das pastas de cimento sem quartzo moído e com diferentes camadas de TiO_2 .

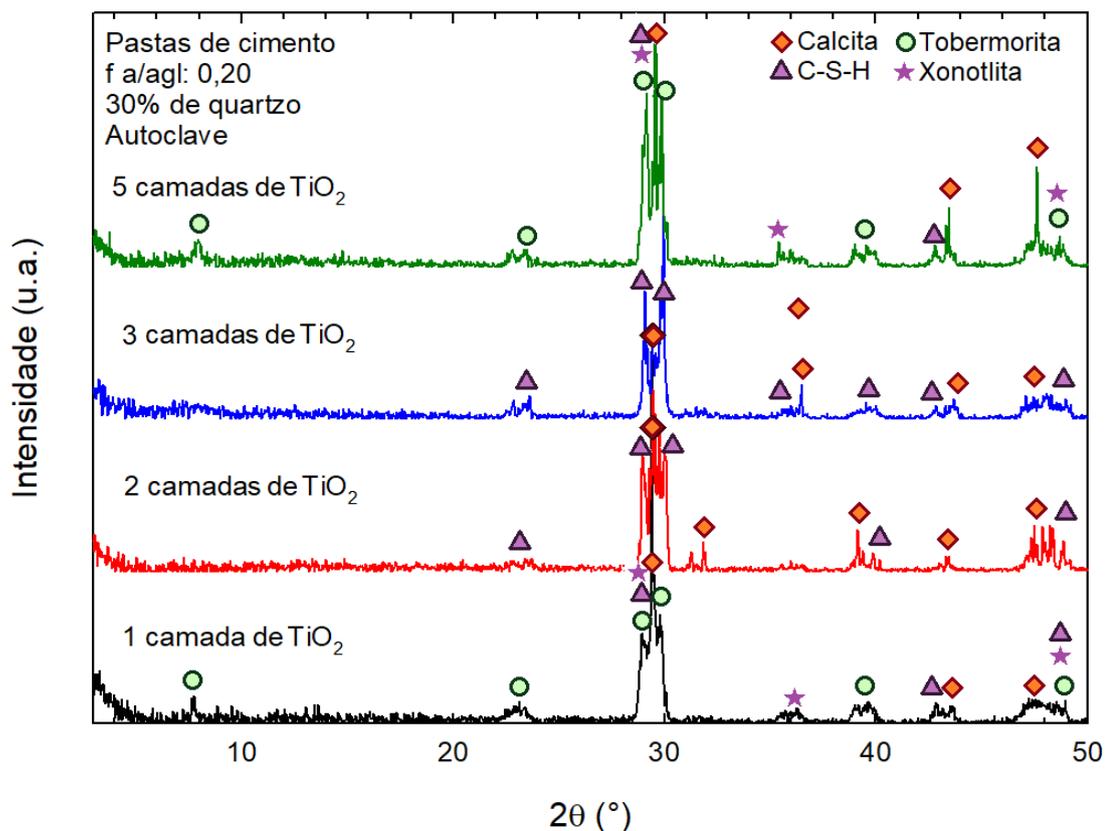


Figura 8.8 – Difratomogramas das pastas de cimento com quartzo moído e com diferentes camadas de TiO₂.

A superfície das amostras com filme de TiO₂ e com tratamento em autoclave está apresentada na Figura 8.9. É possível observar que a amostra sem quartzo moído e sem revestimento apresenta superfície mais irregular e com uma grande quantidade de vazios. No entanto, a presença do filme de titânio é observada devido à diminuição dos vazios na amostra com uma camada de TiO₂ e por causa da formação de uma camada lisa na amostra com cinco camadas de TiO₂. No caso das pastas moldadas com 30% de quartzo moído, as superfícies das amostras sem filme e com uma camada de TiO₂ são mais regulares do que as pastas sem filme. Partículas de carbonato de cálcio foram identificadas nas duas amostras com cinco camadas de TiO₂, no entanto, são encontradas em maior quantidade na pasta com 30% de quartzo moído. A presença do filme de TiO₂ foi confirmada por meio da presença dos picos de Ti nas análises de EDS.

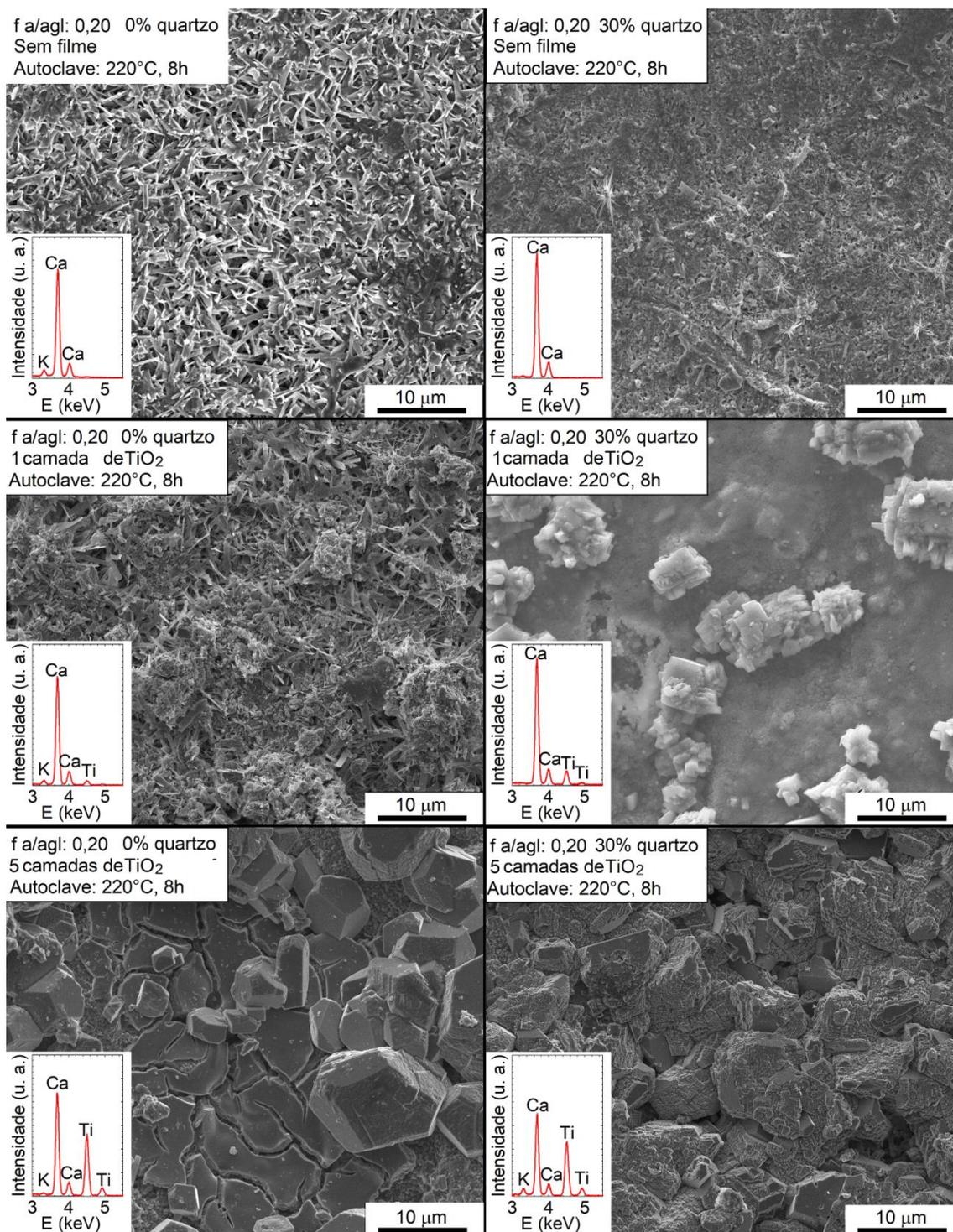
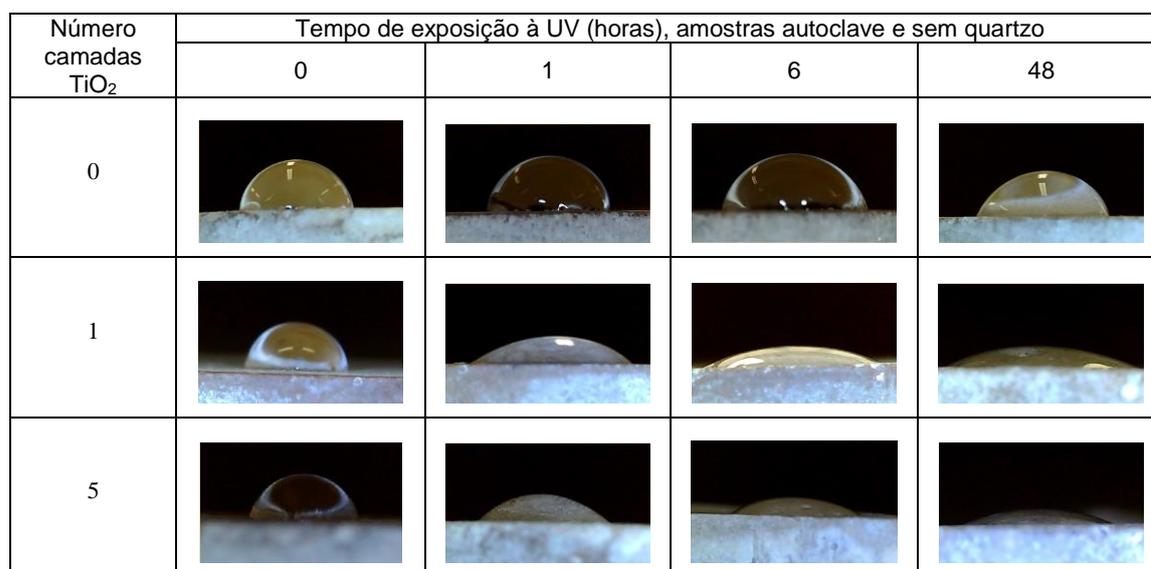


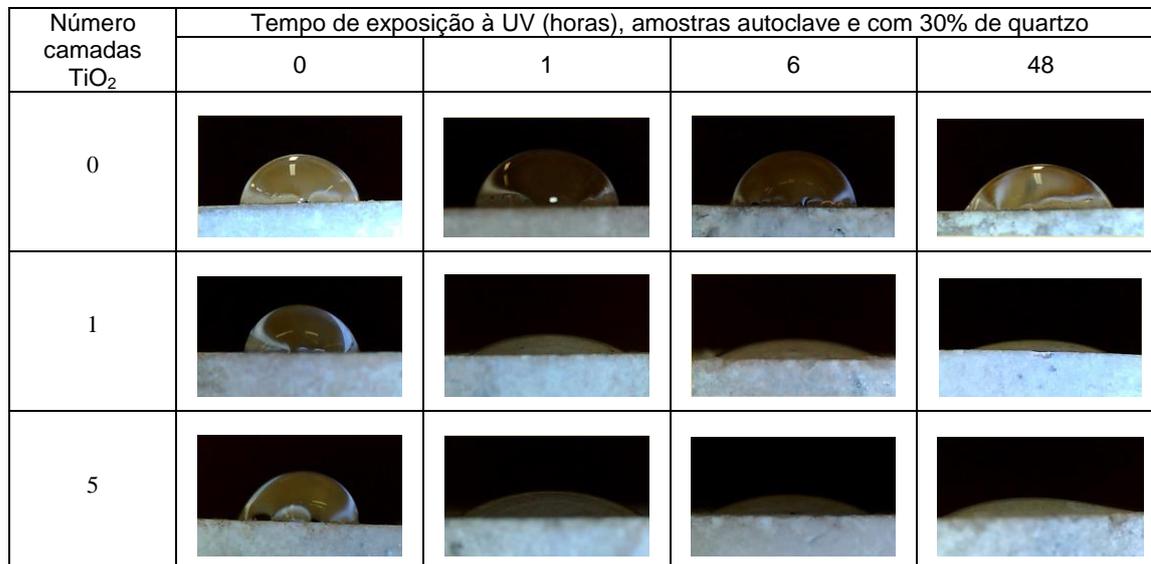
Figura 8.9 – Superfície das amostras revestidas com 0, 1 ou 5 camadas de filme de TiO₂ e com tratamento em autoclave.

Imagens ilustrativas das gotas depositadas nas superfícies das amostras com tratamento em autoclave estão apresentadas na Figura 8.10 para as pastas (a) sem quartzo moído e (b) para as pastas com 30% de quartzo moído. É possível observar que as duas amostras sem recobrimento de TiO₂ não apresentaram variações consideráveis da morfologia e

nem do ângulo de contato devido ao tempo de exposição à luz UV. No entanto, a partir de uma hora de exposição à luz UV é possível observar a redução do ângulo de contato em todas as amostras com filme de TiO_2 . Esse fenômeno foi observado tanto nas pastas sem quartzo moído como nas pastas com quartzo moído.



(a)



(b)

Figura 8.10 – Gotas na superfície das amostras após exposição à luz UV.

Para avaliar a atividade fotoinduzida das pastas de cimento recobertas com solução amorfa de TiO_2 e com tratamento em autoclave, foi considerada a variação do ângulo de contato estático com o tempo de exposição à luz UV (Figura 8.11). De acordo com os resultados, o ângulo de contato das amostras sem filme e com tratamento em autoclave

praticamente não apresentou variação após a exposição à luz UV. Contudo, o oposto foi observado nas amostras com filme de TiO_2 . Nas pastas de cimento moldadas com 30% de quartzo moído o ângulo de contato apresentou uma queda acentuada dos valores na primeira hora de exposição à luz UV e depois disso, o ângulo de contato permaneceu praticamente o mesmo. Além disso, as pastas de cimento sem quartzo moído e com filme de TiO_2 também apresentaram uma queda dos valores na primeira hora de exposição à UV, no entanto, o ângulo de contato continuou diminuindo até 24 horas e a partir disso, permaneceu o mesmo. Além disso, o número de camadas não afetou consideravelmente os valores do ângulo de contato.

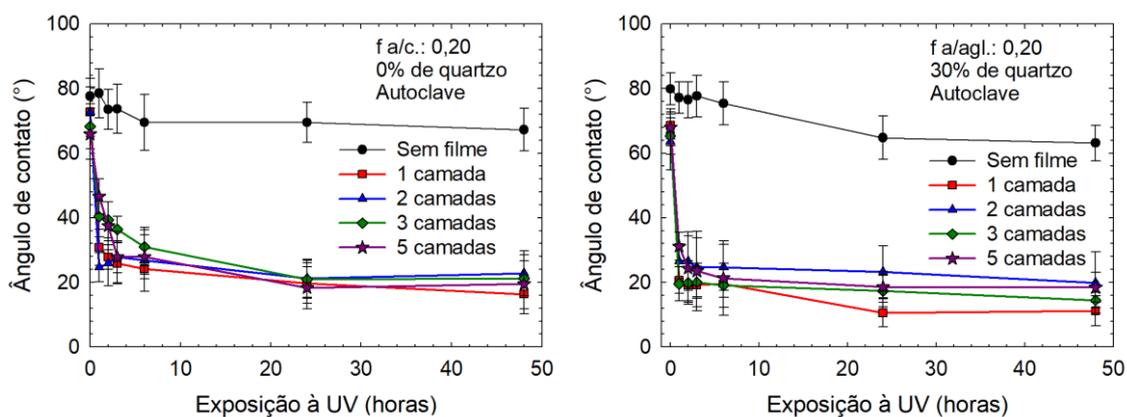


Figura 8.11 – Variação do ângulo de contato com o tempo de exposição à luz UV.

A variação da coloração rosa da Rodamina B na superfície das amostras com filme de TiO_2 e tratamento em autoclave está apresentada na Figura 8.12 para as pastas de cimento com 0% quartzo moído e na Figura 8.13 para as pastas de cimento com 30% de quartzo moído. A coloração magenta da Rodamina B é facilmente identificada na superfície das amostras. As pastas de cimento apresentaram redução mais notável da cor rosa a partir de 24 horas de exposição à UV, tanto para as pastas sem quartzo moído como para as pastas com 30% de quartzo moído. Além disso, após 72 horas foram encontrados vestígios da coloração rosa em várias amostras.

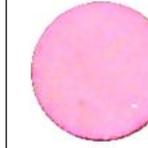
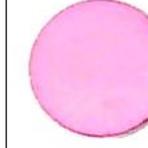
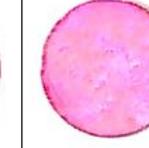
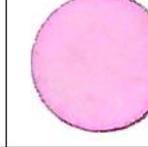
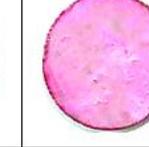
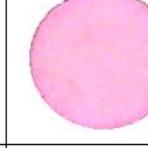
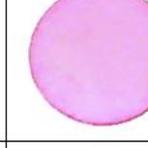
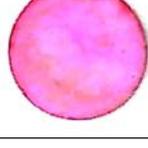
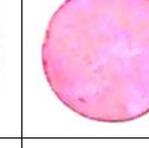
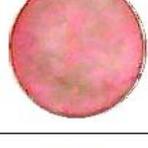
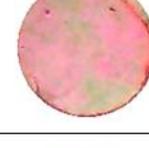
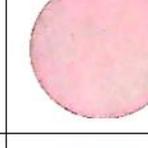
Tempo (horas)	Número de camadas de TiO ₂ , amostra com 0% de quartzo e autoclave				
	0	1	2	3	5
0					
0,5					
1					
2					
3					
6					
24					
48					
72					

Figura 8.12 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento sem quartzo moído e com tratamento em autoclave.

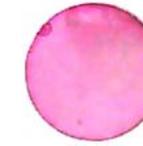
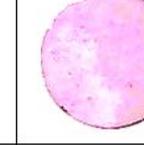
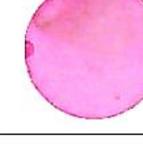
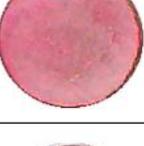
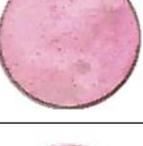
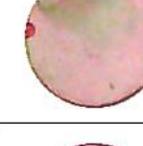
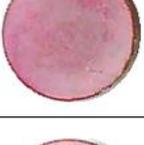
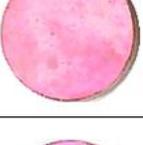
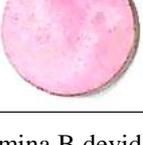
Tempo (horas)	Número de camadas de TiO ₂ , amostra com 30% de quartzo e autoclave				
	0	1	2	3	5
0					
0,5					
1					
2					
3					
6					
24					
48					
72					

Figura 8.13 – Degradação da Rodamina B devido ao tempo de exposição à luz UV das pastas de cimento com 30% quartzo moído e com tratamento em autoclave.

A degradação da Rodamina B na superfície das amostras com filme de TiO_2 em função do tempo de exposição à luz UV está apresentada na Figura 8.14, para as pastas (a) sem quartzo moído e (b) a com 30% de quartzo moído. O corante apresentou degradação ao longo do tempo, no entanto, nas duas amostras sem filme de TiO_2 , é possível observar que não aconteceu a degradação total da Rodamina B no tempo de 72 horas. Além disso, todas as amostras com filme apresentaram degradação da Rodamina B mais rapidamente do que as amostras sem filme. Nas amostras sem quartzo moído e com filme de TiO_2 é possível observar quase a completa degradação do corante após 72 horas. No entanto, nas pastas com quartzo moído, as amostras com 1 e 5 camadas não degradaram o corante todo após 72 horas.

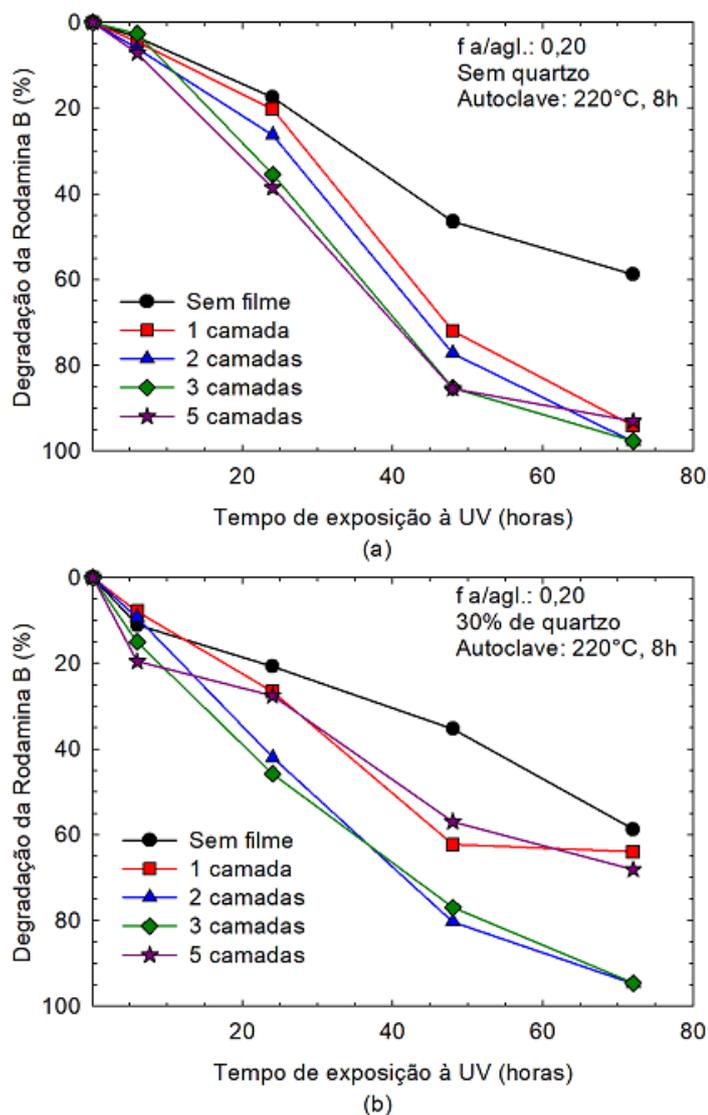


Figura 8.14 – Perda da coloração rosa da Rodamina B com o tempo de exposição à UV (a) pastas de cimento sem quartzo e (b) pastas de cimento com 30% de quartzo moído.

8.3 Discussão

A presença das trincas nos filmes de TiO_2 pode ser explicada devido às retrações que ocorrem durante a etapa de secagem da solução sol-gel depositada (ATKINSON e GUPPY, 1991). Além disso, o número e a espessura das fissuras foram maiores nas pastas com 5 camadas de TiO_2 , isso, pois a quantidade e o tamanho das trincas estão diretamente relacionados com a espessura do filme (GRAZIANI *et al.*, 2014). As trincas se formam quando a espessura do filme é maior do que um valor de espessura crítica, e nesse caso a largura das trincas será de aproximadamente dez vezes a espessura do filme (LICCIULLI *et al.*, 2011; LOPEZ *et al.*, 2013).

De acordo com os resultados do ângulo de contato estático, nenhuma das amostras sem filme e nenhuma das pastas recobertas com filme de TiO_2 e com cura convencional apresentaram hidrofobicidade. Isso, pois, não foram identificadas variações do ângulo de contato estático nessas amostras devido à luz UV. No entanto, foi possível observar uma redução considerável do ângulo de contato nas amostras com filme de TiO_2 e com tratamento em autoclave. A redução do ângulo de contato nas amostras submetidas a tratamento em autoclave poderia ter acontecido devido a formação de cristais de TiO_2 no filme. Isso, pois, de acordo com Li *et al.* (2005) apenas as fases cristalinas de TiO_2 apresentam hidrofobicidade. No entanto, apenas uma amostra apresentou indícios da formação de rutilo na DRX.

A presença do corante Rodamina B foi facilmente identificada na superfície de todas as pastas de cimento. No entanto, a coloração rosa foi identificada mais facilmente nas amostras com tratamento em autoclave. Isso pode ter acontecido devido à mudança de cor das pastas, uma vez que, as pastas com tratamento em autoclave apresentam superfície esbranquiçada. A degradação do corante Rodamina B aconteceu em todas as pastas de cimento, até mesmo nas pastas sem recobrimento. Isso acontece, pois a Rodamina B se degrada naturalmente na presença de luz UV (CHEN e POON, 2009). Além disso, todas as amostras com filme de TiO_2 apresentaram degradação do corante mais rápido do que as pastas sem filme. Ademais, foi observada que a degradação do corante aconteceu mais rapidamente nas amostras com cura normal. Isso é o oposto do

esperado, uma vez que, de acordo com Ohtani, Ogawa e Nishimoto (2012) o filme amorfo de TiO_2 apresenta fotoatividade insignificante. Além disso, o ângulo de contato estático não reduziu devido à luz UV nas amostras com cura normal. Assim, é possível verificar a divergência dos resultados e para isso mais procedimentos experimentais precisam ser realizados. Além disso, a grande quantidade de carbonato de cálcio na superfície das amostras pode ter comprometido os resultados.

CAPÍTULO 9 - Considerações finais

9.1 Conclusões gerais

A técnica de dureza dinâmica se mostrou viável para avaliar as mudanças na microestrutura de pastas de cimento com materiais cimentícios suplementares. Além disso, os aglomerados de sílica ativa apresentam os menores valores de dureza e módulo de elasticidade de todos os compostos presentes nas pastas de cimento.

É possível identificar a sílica ativa e o quartzo moído em imagens de MEV-BSE levando em consideração a morfologia e a homogeneidade dos tons de cinza. Nesse caso, o quartzo moído é caracterizado por apresentar formato irregular, ao passo que a sílica ativa se apresenta na forma de aglomerados esféricos.

A utilização de materiais ricos em silício, como a sílica ativa e o quartzo moído com teores inferiores a 10%, como substituição parcial da massa de cimento Portland, não é suficiente para evitar a formação de α -C₂SH em pastas com tratamento em autoclave a 220°C por 8 horas.

O tratamento em autoclave aumentou a dureza e o módulo de elasticidade do C-S-H nas pastas de cimento moldadas com sílica ativa e nas pastas de cimento moldadas com quartzo moído.

Todo o quartzo moído foi consumido nas pastas preparadas com 10% e 20% de quartzo moído e com fator água/aglomerante de 0,20.

Os maiores valores de dureza e de módulo de elasticidade do C-S-H foram encontrados nas pastas com fator água/aglomerante de 0,20 e teor de quartzo moído variando entre 30%-40% como substituição parcial da massa de cimento tipo CPV.

A tobermorita apresenta diferentes morfologias, principalmente nas pastas de cimento com cinza de bagaço de cana açúcar, nas pastas com cimento branco e nos concretos

com traço de UHPC com fator água/aglomerante de 0,30, 0,35 e 0,40. Além disso, os resultados sugerem que cristais de xonotlita se formam mais facilmente na presença de quartzo moído.

O tratamento em autoclave do concreto com traço de UHPC permitiu a formação de fases cristalinas do silicato de cálcio hidratado. Além disso, em concretos com a mesma porosidade total, quanto maior a porosidade aberta, menor são os resultados de resistência à compressão.

Atividade fotoinduzida foi observada em pastas de cimento com tratamento em autoclave e com a deposição de filme de TiO_2 , devido à redução do ângulo de contato estático. No entanto, a atividade fotocatalítica não aumentou com o tratamento em autoclave.

9.2 Contribuições originais

A partir dos resultados foi possível realizar a segmentação de imagens para a sílica ativa e para o quartzo moído em imagens de MEV-BSE. No entanto, para isso, é necessário levar em consideração tanto os tons na escala de cinza, a homogeneidade e a morfologia dos compostos. Além disso, é possível identificar esses compostos também por meio dos valores de dureza e das curvas de indentação.

O quartzo moído torna reativo e migra para a matriz cimentícia devido ao tratamento em autoclave. Todo o quartzo moído é consumido quando o teor de quartzo moído é igual ou inferior a 20% em pastas de cimento com fator água/aglomerante de 0,20. Além disso, os melhores valores de dureza e do módulo de elasticidade do C-S-H foram encontrados em pastas com 30-40% de quartzo moído e fator água/aglomerante de 0,20.

Em concretos moldados com traço do UHPC, quando a porosidade total é igual, a resistência à compressão tende a diminuir com o aumento da porosidade aberta.

Pastas de cimento com deposição de filme de TiO_2 apresentaram atividade fotoinduzida após o tratamento em autoclave, o que foi mostrado pela redução do ângulo de contato estático.

É possível realizar análises semi-quantitativas da degradação da Rodamina B por meio de análise de imagens.

9.3 Sugestões de trabalhos futuros

- Avaliar a influência de aditivos redutores de ar incorporado na resistência à compressão para o traço do concreto proposto neste trabalho;
- Avaliar a influência da utilização de cinza de bagaço de cana de açúcar nas propriedades do UHPC submetido a tratamento em autoclave;
- Avaliar a influência do cimento branco estrutural para a formação de cristais de silicato de cálcio hidratado e para a confecção de UHPC;
- Realizar estudos reológicos do concreto proposto neste trabalho;
- Realizar mais experimentos para avaliar as atividades fotoinduzidas de filmes depositados amorfos em pastas de cimento que serão submetidas a tratamento em autoclave;
- Avaliar a influência de diferentes técnicas de deposição dos filmes de TiO_2 nas atividades fotoinduzidas;
- Descobrir a influência da formação do carbonato de cálcio nas atividades fotoinduzidas de filmes de TiO_2 .
- Avaliar a durabilidade das pastas de cimento e do concreto propostos nesse trabalho.

REFERÊNCIAS

Abràmoff, M. D., Magalhães, P. J. e Sunanda, R. J. Image processing with ImageJ. *Biophotonics international*, v. 11, p. 36-42. 2004.

Ahmad, S., Zubair, A. e Maslehuddin, M. Effect of key mixture parameters on flow and mechanical properties of reactive powder concrete. *Construction and Building Materials*, v. 99, p. 73-81. 2015.

Andreasen, A. H. M. e Andersen, J. Ueber die Beziehung zwischen Kornabstufung und Zwischenraum in Produkten aus losen Körnern. *Kolloid-Zeitschrift*, v. 50, p. 217-228. 1930.

Anjos, M. A. S., Martinelli, A. E. e Melo, D. M. A. Effect of sugarcane biomass waste in cement slurries submitted to high temperature and pressure. *Materials Science and Engineering A*, v., p. 49-59. 2011.

Aldea, C.-M., Young, F., Wang, K. e Shah, S. P. Effects of curing conditions on properties of concrete using slag replacement. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 465-472. 2000.

Arabi, N., Jauberthie, R., Chelghoum, N. e Molez, L. Formation of CSH in calcium hydroxide–blast furnace slag–quartz–water system in autoclaving conditions. *Advances in Cement Research*, v. 27, p. 153-162. 2015.

Arora, A., Aguayo, M., Hansen, H., Castro, C., Federspiel, E., Mobasher, B. e Neithalath, N. Microstructural packing-and rheology-based binder selection and characterization for Ultra-high Performance Concrete (UHPC). *Cement and Concrete Research*, v. 103, p. 179–190. 2018.

Atkinson, A. e Guppy, R. M. Mechanical stability of sol-gel films *Journal of materials science*, v. 26, p. 3869-3873. 1991.

Baltakys, K. and Siauciunas, R. Influence of gypsum additive on the gyrolite formation process. *Cement and Concrete Research*, v. 40, p. 376-383. 2010.

Beaudoin, J. J. e Feldman, R. F. A study of mechanical properties of autoclaved calcium silicate systems. *Cement and Concrete Research*, v. 5, p. 103-118. 1975.

Black, L., Garbev, K., Stemmermann, P., Hallam, K. R. e Allen, G. C. Characterisation of crystalline C-S-H phases by X-ray photoelectron spectroscopy. *Cement and Concrete Research*, v. 33, p. 899-911. 2003.

Black, L., Garbev, K. and Stumm, A. Structure, bonding e morphology of hydrothermally synthesised xonotlite. *Advances in Applied Ceramics* v. 108, p. 137-144. 2013.

Bonen, D. A. A discussion of the paper "quantitative backscattered electron analysis of cement paste" by h.Zhao and d. Darwin. *Cement and Concrete Research*, v. 23, p. 749-757. 1993.

Bullard, J. W., Jennings, H. M., Livingston, R. A., Nonat, A., Scherer, G. W., Schweitzer, J. S., Scrivener, K. L. e J.Thomas, J. Mechanisms of cement hydration. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1208-1223. 2011.

Castellote, M., Alonso, C., Andrade, C., Turrillas, X. e Javier Campo. Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1633-1644. 2004.

Chen, J. e Poon, C.-s. Photocatalytic construction and building materials: From fundamentals to applications. *Building and Environment*, v. 44, p. 1899-1906. 2009.

Chen, J. J., Sorelli, L., Vandamme, M., Ulm, F.-J. e Chanvillard, G. A Coupled Nanoindentation/SEM-EDS Study on Low Water/Cement Ratio Portland Cement Paste: Evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ Nanocomposites. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 93, p. 1484-1493. 2010.

Cheyrezy, M., Maret, V. e Frouin, L. Microstructural analysis of RPC (reactive powder concrete). *Cement and Concrete Research*, v. 25, p. 1491-1500. 1995.

Constantinides, G. e Ulm, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 67-80. 2004.

Coster, M. e Chermant, J.-L. Image analysis and mathematical morphology for civil engineering materials. *Cement and Concrete Research*, v. 23, p. 133-151. 2001.

Crennan, J. M., El-Hemaly, S. A. S. e Taylor, H. F. W. Autoclaved lime-quartz materials I. Some factors influencing strength. *Cement and Concrete Research*, v. 7(493-502). 1977.

Cwirzen, A. The effect of the heat-treatment regime on the properties of reactive powder concrete. *Advances in Cement Research*, v. 19, p. 25-33. 2007.

Diamanti, M. V., Ormellese, M. e Pedferri, M. Characterization of photocatalytic and superhydrophilic properties of mortars containing titanium dioxide. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 1349-1353. 2008.

Diamond, S. Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete. *Cement and Concrete Composites*, v. 23, p. 171-178. 2001.

Diamond, S. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. *Cement and Concrete Composites*, v. 26, p. 919-933. 2004.

Diamond, S., Sahu, S. e Thaulow, N. Reaction products of densified silica fume agglomerates in concrete. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1625 – 1632. 2004.

Elbushra, H., Ahmed, M., Wardi, H. e Eassa, N. Synthesis and characterization of TiO₂ using sol-gel method at different annealing temperatures. *Materials Research Society*, v. 2018.

Escalante-Garcia, J. I. e Sharp, J. H. Variation in the Composition of C-S-H Gel in Portland Cement Pastes Cured at Various Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 82(11), p. 3237-3241. 1999.

Famy, C., Scrivener, K. L., Atkinson, A. e Brough, A. R. Effects of an early or a late heat treatment on the microstructure and composition of inner C-S-H products of Portland cement mortars. *Cement and Concrete Research*, v. 32, p. 269-272. 2002.

Feng, S., Wang, P. e Liu, X. SEM-backscattered Electron Imaging and Image Processing for Evaluation of Unhydrated Cement Volume Fraction in Slag Blended Portland Cement Pastes. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science*, v. 28, p. 968–972. 2013.

Ferraris, C. F. Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 104, p. 461-478. 1999.

Fujishima, A., Rao, T. N. e Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C*, v. 1, p. 1-21. 2000.

Garcia, D. C. S. *Análise da microestrutura de pasta de cimento Portland com tratamento térmico por meio de segmentação de imagens e ensaio de ultramicrodureza*. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2015

Garcia, D. C. S., Soares, M. M. N. d. S., Bezerra, A. C. d. S., Aguilar, M. T. P. e Figueiredo, R. B. Microstructure and hardness of cement pastes with mineral admixture. *Revista Matéria*, v. 22(2). 2017.

Garcia, D. C. S., Wang, K. e Figueiredo, R. B. The influences of quartz content and water-to-binder ratio on the microstructure and hardness of autoclaved Portland cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, v. 91, p. 138-147. 2018.

Graziani, L., Quagliarini, E., Bondioli, F. e D’Orazio, M. Durability of self-cleaning TiO₂ coatings on fired clay brick façades: Effects of UV exposure and wet & dry cycles. *Building and Environment*, v. 71, p. 193-203. 2014.

Hong, S.-Y. e Glasser, F. P. Phase relations in the CaO–SiO₂–H₂O system to 200 °C at saturated steam pressure. *Cement and Concrete Research* v., p. 1529-1534. 2004.

Hu, C. e Li, Z. Micromechanical investigation of Portland cement paste. *Construction and Building Materials*, v. 71, p. 44-52. 2014.

Hughes, J. J. e Trtik, P. Micro-mechanical properties of cement paste measured by depth-sensing nanoindentation: a preliminary correlation of physical properties with phase type *Materials Characterization*, v. 53, p. 223-231. 2004.

Igarashi, S., Bentur, A. e Mindess, S. Microhardness Testing of Cementitious Materials. *Advanced Cement Based Materials*, v. 4, p. 48-57. 1996.

Isu, N., Ishida, H. e Mitsuda, T. Influence of quartz particle size on the chemical and mechanical properties of autoclaved aerated concrete (i) tobermorite formation. *Cement and Concrete Research*, v. 24, p. 243-248. 1995.

Kassahun, S. K., Kiflie, Z., Shin, D. W., Park, S. S., Jung, W. Y. e Chung, Y. R. Optimization of sol-gel synthesis parameters in the preparation of N-doped TiO₂ using surface response methodology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 82, p. 322-334. 2017.

Kim, Y.-Y., Lee, K.-M., Bang, J.-W. e Kwon, S.-J. Effect of W/C Ratio on Durability and Porosity in Cement Mortar with Constant Cement Amount. *Advances in Materials Science and Engineering*, v., p. 1-11. 2014.

Kjellse, K. O., Detwiler, R. J. e Gjorv, O. E. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, v. 20(308-311). 1990.

Li, G., Chen, L., Graham, M. E. e Gray, K. A. A comparison of mixed phase titania photocatalysts prepared by physical and chemical methods: The importance of the solid-solid interface. *Journal of Molecular Catalysis*, v. 275, p. 30-35. 2007.

Li, Z., Hou, B., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Hu, W. e Deng, F. Comparative study of sol-gel-hydrothermal and sol-gel synthesis of titania-silica composite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 178, p. 1395-1405. 2005.

Licciulli, A., Calia, A., Lettieri, M., Diso, D., Masieri, M., Franza, S., Amadelli, R. e Casarano, G. Photocatalytic TiO₂ coatings on limestone. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 60, p. 437-444. 2011.

Lima, K. U. *Avaliação do efeito do fator água/cimento em concreto de alto desempenho*. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2019. (Em preparação).

Lopez, L., Daoud, W. A., Dutta, D., Panther, B. C. e Turney, T. W. Effect of substrate on surface morphology and photocatalysis of large-scale TiO₂ films. *Applied Surface Science*, v. 265, p. 162-168. 2013.

Luke, K. Phase studies of pozzolanic stabilized calcium silicate hydrates at 180 °C. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 1725-1732. 2004.

Maeda, H., Abe, K. e Ishida, E. H. Hydrothermal synthesis of aluminum substituted tobermorite by using various crystals phases of alumina. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, v. 19, p. 375-377. 2011.

Meller, N., Hall, C., Kyritsis, K. e Giritat, G. Synthesis of cement based CaO–Al₂O₃–SiO₂–H₂O (CASH) hydroceramics at 200 and 250 °C: Ex-situ and in-situ diffraction. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 823-833. 2007.

Mendoza, C., Valle, A., Castellote, M., Bahamonde, A. e Faraldos, M. TiO₂ and TiO₂–SiO₂ coated cement :Comparison of mechanic and photocatalytic properties. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 178, p. 155-164. 2015.

Mondal, P., Shah, S. P. e Marks, L. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, v. 37, p. 1440-1447. 2007.

Mostafa, N. Y., Shaltout, A. A., Omar, H. e Abo-El-Enein, S. A. Hydrothermal synthesis and characterization of aluminium and sulfate substituted 1.1 nm tobermorites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 467, p. 332-337. 2009.

Mouret, M., Ringot, E. e Bascoul, A. Image analysis: A tool for the characterisation of cement in concrete—metrological aspects of magnification on measurement. *Cement and Concrete Composites*, v. 23, p. 201-206. 2001.

Ohtani, B., Ogawa, Y. and Nishimoto, S.-i. Photocatalytic Activity of Amorphous-Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 101, p. 3746-3752. 1997.

Oliver, W. C. e Pharr, G. M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *Journal of Materials Research*, v. 19, p. 3-20. 2004.

Ouellet, S., Bussière, B., Aubertin, M. and Benzaazoua, M. Characterization of Cemented Paste Backfill Pore Structure Using SEM and IA Analysis. *Bulletin of Engineering Geology and the Environment*, v. 67, p. 139–152. 2008.

Parisatto, M., Dalconi, M. C., Valentini, L., Artioli, G., Rack, A., Tucoulou, R., Cruciani, G. e Ferrari, G. Examining microstructural evolution of Portland cements by in-situ synchrotron micro-tomography. *Journal of materials science*, v. 50, p. 1805-1817. 2015.

Pelisser, F., Gleize, P. J. P. e Mikowski, A. Effect of the Ca/Si Molar Ratio on the Micro/nanomechanical Properties of Synthetic C-S-H Measured by Nanoindentation. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 116, p. 17219-17227. 2012.

- Peng, G.-F., Niu, X.-J., Shang, Y.-J., Zhang, D.-P., Chen, X.-W. e Ding, H. Combined curing as a novel approach to improve resistance of ultra-high performance concrete to explosive spalling under high temperature and its mechanical properties. *Cement and Concrete Research*, v. 109, p. 147-158. 2018.
- Pratt, P. L. e Jennings, H. M. The microchemistry and microstructure of Portland cement. *Annual Review of Materials Science*, v. 11, p. 123-149. 1981.
- Puertas, F., Santos, H., Palacios, M. e Martí'nez-Ramí'rez, S. Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour in cement pastes. *Advances in Cement Research*, v. 17, p. 77-89. 2005.
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Goffredo, G. B., Cordonì, C. e Munafò, P. Self-cleaning and de-polluting stone surfaces: TiO₂ nanoparticles for limestone. *Construction and Building Materials*, v. 37, p. 51-57. 2012.
- Reda, M. M., Shrive, N. G. e Gillott, J. E. Microstructural investigation of innovative UHPC. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 323-329. 1999.
- Richard, P. e Cheyrezy, M. Composition of reactive powder concretes. *Cement and Concrete Research*, v. 25, p. 1501-1511. 1995.
- Richardson, I. G. The nature of C-S-H in hardened cements. *Cement and Concrete Research*, v. 29, p. 1131-1147. 1999.
- Richardson, I. G. The calcium silicate hydrates. *Cement and Concrete Research*, v. 38, p. 137-158. 2008.
- Richardson, I. G. e Groves, J. W. Microstructure and microanalysis of hardened ordinary Portland cement pastes. *Journal of Material Science*, v., p. 265-277. 1993.
- Różycka, A., Kotwica, Ł. e Małolepszy, J. Synthesis of single phase gyrolite in the CaO-quartz-Na₂O-H₂O system. *Materials Letters*, v. 120, p. 166-169. 2014.
- Schröfl, C., Gruber, M. e Plank, J. Preferential adsorption of polycarboxylate superplasticizers on cement and silica fume in ultra-high performance concrete (UHPC) *Cement and Concrete Research*, v. 42, p. 1401-1408. 2012.
- Scrivener, K. L. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. *Cement and Concrete Composites*, v. 26, p. 935-945. 2004.
- Shapovalov, V. I. Nanopowders e Films of Titanium Oxide for Photocatalysis: A Review. *Glass Physics and Chemistry*, v. 36, p. 121-157. 2010.
- Shaw, S., Clark, S. M. e Henderson, C. M. B. Hydrothermal formation of the calcium silicate hydrates, tobermorite (Ca₅Si₆O₁₆(OH).4H₂O) and xonotlite (Ca₆Si₆O₁₇(OH)₂): an in situ synchrotron study. *Chemical Geology*, v. 167, p. 129-140. 2000.

Shi, C., Wu, Z., Xiao, J., Wang, D., Huang, Z. e Fang, Z. A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design. *Construction and Building Materials*, v. 101, p. 741-751. 2015.

Soares, M. M. N. d. S. *Influência das condições de queima nas características físico-químicas das cinzas do bagaço de cana-de-açúcar*. Dissertação (Mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais - UFMG, Belo Horizonte, 2010.

Stutzman, P. E. Scanning electron microscopy in concrete petrography. *National Institute of Standards and Technology*, v. 2. 2001.

Tam, C.-m. e Tam, V. W.-y. Microstructural behaviour of reactive powder concrete under different heating regimes. *Magazine of Concrete Research*, v. 64, p. 259-267. 2012.

Taylor, H. F. W. The transformation of tobermorite into xonotlite. *Mineral. Mag*, v. 32, p. 110-116. 1959.

Tennis, P. D. e Jennings, H. M. A model for two types of calcium silicate hydrate in the microstructure of Portland cement pastes. *Cement and Concrete Research*, v. 30, p. 855-863. 2000.

Tuan, N. V., Ye, G., Breugel, K. v. e Copuroglu, O. Hydration and microstructure of ultra high performance concrete incorporating rice husk ash. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1104-1111. 2011.

Ulm, F. J., Vandamme, M., Bobko, C., Ortega, J. A., Tai, K. e Ortiz, C. Statistical Indentation Techniques for Hydrated Nanocomposites: Concrete, Bone, and Shale. *Journal The American Ceramic Society*, v. 90, p. 2677-2692. 2007.

Velez, K., Maximilien, S., Damidot, D., Fantozzi, G. e Sorrentino, F. Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker. *Cement and Concrete Research*, v. 31, p. 555-561. 2001.

Vlassak, J. J. e Nix, W. D. Measuring the elastic properties of anisotropic materials by means of indentation experiments. *Journal of the Mechanics and Physics of solids*, v. 42, p. 1223-1245. 1994.

Wallevik, J. E. Relationship between the Bingham parameters and slump. *Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1214-1221. 2006.

Wallevik, J. E. Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. *Cement and Concrete Research*, v. 39, p. 14-29. 2009.

Wallevik, O. H. e Wallevik, J. E. Rheology as a tool in concrete science: The use of rheographs and workability boxes. *Cement and Concrete Research*, v. 41, p. 1279-1288. 2011.

Yazıcı, H. The effect of curing conditions on compressive strength of ultra high strength concrete with high volume mineral admixtures. *Building and Environment*, v. 42, p. 2083–2089. 2007.

Yazici, H., Deniz, E. e Bulent, B. The effect of autoclave pressure, temperature and duration time on mechanical properties of reactive powder concrete. *Construction and Building Materials*, v. 42. 2013.

Yoo, D.-Y. e Banthia, N. Mechanical properties of ultra-high-performance fiber-reinforced concrete: A review. *Cement and Concrete Composites*, v. 73, p. 267-280. 2016.

Yu, R., Spiesz, P. e Brouwers, H. J. H. Mix design and properties assessment of Ultra-High Performance Fibre Reinforced Concrete (UHPFRC). *Cement and Concrete Research*, v. 56, p. 29-39. 2014.

Zanni, H., Cheyrezy, M. e Maret, V. Investigation of hydration and pozzolanic reaction in reactive powder concrete (RPC) using ^{29}Si NMR *Cement and Concrete Research*, v. 1996, p. 93-100. 1995.

Zhao, H. e Darwin, D. Quantitative backscattered electron analysis of cement paste. *Cement and Concrete Research*, v. 22, p. 695-706. 1992.

Zhao, Y., Zhang, Y., Chen, T., Chen, Y. e Bao, S. Preparation of high strength autoclaved bricks from hematite tailings. *Construction and Building Materials*, v. 28, p. 450-455. 2012.

Zhu, W., Hughes, J. J., Bicanic, N. e Pearce, C. j. Nanoindentation mapping of mechanical properties of cement paste and natural rocks. *Materials Characterization*, v. 58, p. 1189-1198. 2007.