

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS DE UMA ARGAMASSA DE CIMENTO E CAL  
USANDO AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO E DADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA A UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

PABLO ROSENDO YUNES

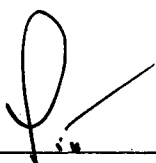
FLORIANÓPOLIS, OUTUBRO DE 1992

DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS DE UMA ARGAMASSA DE CIMENTO E CAL  
USANDO AS ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO E DADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA

PABLO ROSENDO YUNES

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE  
MESTRE EM ENGENHARIA

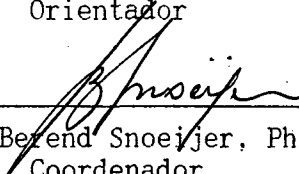
ESPECIALIDADE ENGENHARIA MECÂNICA E APROVADA EM SUA FORMA FINAL  
PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA



Est. P.G. UFSC

---

Prof. Paulo César Philippi, Dr. Ing.  
Orientador



---

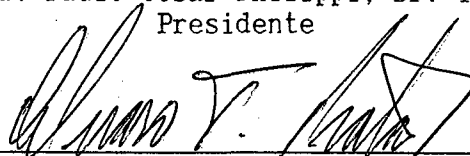
Prof. Bezend Snoeijer, Ph.D.  
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:



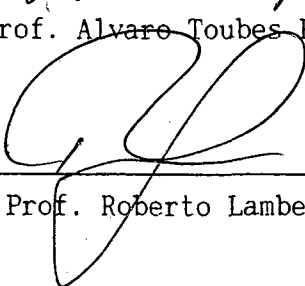
---

Prof. Paulo César Philippi, Dr. Ing.  
Presidente



---

Prof. Alvaro Toubes Prata, Ph.D.



---

Prof. Roberto Lamberts, Ph.D.

*Quando um aluno só repete o pensamento do mestre, sem ressonância, quando o aluno não passa de aluno, mesmo que seja o melhor aluno, não será capaz de gerar. Um aluno começa a criar, quando introduz uma ressonância nova.*

*É preciso ter um mestre, mas um deve descender do outro por filiação, não pelo caminho escolar do disciplinado.*

Charles Peguy

A Deus, que presente em minha vida  
dá sentido a meu existir.

A meus pais, que sempre alentaram e me encorajaram na caminhada.

A Maria Cecilia Valazza pelo amor e compreensão.

A sociedade Brasileira que me acolheu, me deu uma patria e suporte financeiro para aprimorar meus conhecimentos.

## AGRADECIMENTOS

Ao Mestre Paulo C. Philippi, pela competência, interesse e entusiasmo manifestados na orientação deste trabalho, mas sobretudo, pela companhia sempre atenta a minha formação pessoal. Agradeço pela rica convivência.

Ao Prof. Miguel Ipohorski e a Comisión Nacional de Energia Atómica Buenos Aires, Argentina, pela colaboração, que possibilitou a obtenção das micrografias.

Ao Celso Peres Fernandes pelas informações prestadas no início deste trabalho, pela sua colaboração na obtenção das micrografias e pela viva amizade.

Ao Prof. Helio Muller do Departamento de Física da UFSC, pelas análises no DSC.

Ao Fabio Santana Magnani e Cláudio Bertolan que com extrema dedicação me auxiliaram na realização dos experimentos desta pesquisa, a eles meu mais sincero agradecimento.

Ao Milton e Edvaldo pela imprescindível ajuda na construção de vários dispositivos experimentais e pelo conhecimento com eles adquirido.

Ao pessoal do Laboratório de Materiais de Construção Civil da UFSC, que me auxiliou na confecção das amostras de argamassa.

Ao Aldomar Pedrini e a Cempes/PETROBRAS pelas curvas de porosimetria mercúrio.

Ao Prof. Alvaro T. Prata dono de um amor contagiante pela pesquisa e educação, que em várias oportunidades alentou meu trabalho.

Ao Prof. Roberto Lamberts pela amizade e pela sua participação na banca examinadora.

Aos professores Vicente de Paula Nicolau e José Antônio Bellini que conjuntamente com o professor Paulo C. Philippi, iniciaram um grupo de trabalho que cresce e hoje é o LMPT.

A todos os colegas de curso, em especial ao Amir, Langer, Ligia, Adilson e João Flavio que de uma maneira ou outra colaboraram muito para a realização deste trabalho. A todos vocês a certeza de minha amizade.

Aos colegas do LMPT, de maneira especial ao Henor, Luís Mauro, Fabio, Romeu, Celso, Gilmar, Carlos e todos os demais pela companhia, festas e conversas ricas e agradáveis.

## SUMARIO

	pg.
SIMBOLOGIA	ix
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
INTRODUÇÃO	xiii
1 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS	1
1.1 - Meio poroso	1
1.2 - Equilíbrio entre a fase vapor e a superfície sólida. A adsorção.	2
1.2.1 - Isotermas de equilíbrio para meios porosos	4
1.2.2 - Modelo de Langmuir	8
1.2.3 - Modelo de BET	10
1.2.4 - Modelo da polarização	11
1.3 - Equilíbrio entre a fase condensada e o ar úmido. A equação de Kelvin	12
1.4 - Condensação puramente capilar	15
1.5 - A histerese	17
2 - MATERIAIS E MÉTODOS	21
2.1 - Introdução	21
2.2 - O material poroso	21
2.3 - A argamassa de cimento e cal	22
2.4 - Preparação das amostras	26
2.5 - A porosidade	27
2.6 - A densidade aparente	28
2.7 - Considerações relativas a modificações das amostras	29
3 - EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO ISOTÉRMICOS	31
3.1 - Introdução	31
3.2 - Preparação das amostras para os ensaios	31
3.3 - Características e condições higrotérmicas das câmaras de sorção.	33
3.4 - Descrição dos ensaios de adsorção - dessorção. Resultados obtidos	35

3.5 - Obtenção do conteúdo de saturação. Equilíbrio a 100 % de umidade relativa	47
4 - DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO MEIO A PARTIR DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	53
4.1 - Introdução	53
4.2 - O microscópio eletrônico de varredura	53
4.3 - Preparação das amostras para a microscopia eletrônica	55
4.3.1 - Impregnação das amostras	57
4.3.2 - Desbaste e polimento da superfície da amostra	57
4.3.3 - Evaporação da resina impregnada	60
4.4 - Análise qualitativa das micrografias	61
4.5 - Análise quantitativa das micrografias	73
5 - MODELAGEM DA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA DO VAPOR	78
5.1 - Introdução	78
5.2 - Adsorção física molecular do vapor na superfície dos poros. O modelo da polarização	79
5.3 - Tratamento termodinâmico para o preenchimento de um poro esférico	82
5.4 - Modelo para o cálculo da distribuição em volume dos microporos	89
6 - DISTRIBUIÇÃO TOTAL EM VOLUME DE POROS	99
7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	102
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
APÊNDICES	
A - Interpretação de imagens de microscopia eletrônica de varredura	112
B - Umidade relativa do ar em contato com soluções salinas saturadas	123



## SIMBOLOGIA

Símbolo	Significado e unidades
b	Constante de equilíbrio.
C	Constante de BET
$e_a$	Espessura da camada adsorvida no material [ m ]
G	Energia livre de Gibbs [ Joule ]
$\mathcal{R}$	Umidade relativa
$\mathcal{R}_{lim}$	Limite de condensação (ou dessorção) capilar
$K_i$	Constante de velocidade de adsorção/dessorção
N	Número total de moles [ kgmoles ]
n	Moles de gás adsorvidos na superfície do poro [ kgmoles ]
$n_m$	Moles de gás correspondentes à formação de uma monocamada sobre toda a superfície do poro [ kgmoles ]
$M_i$	Peso molecular do adsorvato [ kg.kgmoles <sup>-1</sup> ]
$P_o$	Pressão da fase gasosa sobre um menisco líquido [ N.m <sup>-2</sup> ]
$P_l$	Pressão da fase líquida sob o menisco [ N.m <sup>-2</sup> ]
$P_v$	Pressão relativa do vapor d'água [ N.m <sup>-2</sup> ]
$P_{vs}$	Pressão de vapor d'água na saturação [ N.m <sup>-2</sup> ]
Q	Calor de Adsorção [ Joule kgmol <sup>-1</sup> ]
$\mathcal{R}$	Constante dos gases perfeitos [ Joule. kgmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
R	Raio de curvatura de um menisco esférico [ m ]
r	Raio do poro [ m ]
$r_{c1}, r_{c2}$	Raios de curvatura principais de uma interface [ m ]
S	Superfície específica total do material [ m <sup>2</sup> .kg <sup>-1</sup> ]
$S_o$	Superfície específica livre de moléculas adsorvidas [ m <sup>2</sup> ]
$S_1$	Superfície específica ocupada por uma camada adsorvida [ m <sup>2</sup> ]
T	Temperatura [ k ]
V	Volume total de líquido presente na argamassa [ m <sup>3</sup> ]
$v_v$	Volume molar da fase vapor [ m <sup>3</sup> .kgmol <sup>-1</sup> ]
W	Conteúdo de umidade adsorvido [ m <sup>3</sup> .kg <sup>-1</sup> ]
x	distância entre uma camada adsorvida e a superfície do sólido [ m ]

Símbolos Gregos	Significado e unidades
$\alpha$	Constante de polarizabilidade molecular da água [ m ]
$\xi_0$	Potencial de interação na superfície do sólido [J.Kgmol <sup>-1</sup> ]
$\mu_v$	Potencial químico da fase vapor [J.kgmol <sup>-1</sup> ]
$\mu_l$	Potencial químico da fase líquida [ J.kgmol <sup>-1</sup> ]
$\theta$	Fração da superfície coberta por uma monocamada
$\rho_0$	Densidade aparente no estado seco da argamassa [kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_l$	Massa específica da água [kg.m <sup>-3</sup> ]
$\rho_s$	Massa específica da matriz sólida [kg.m <sup>-3</sup> ]
$\phi$	Porosidade
$\psi$	Potencial de interação entre a superfície sólida e uma molécula adsorvida [ J.kgmol <sup>-1</sup> ]
$\psi_{curv}$	Potencial de retenção capilar [ J.kgmol <sup>-1</sup> ]
$\sigma$	Tensão superficial [ N.m <sup>-1</sup> ]

## RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a microestrutura porosa de uma argamassa de cimento e cal como a utilizada no revestimento interno de edificações. Materiais como a argamassa são caracterizados por uma distribuição de poros bastante estendida, com diâmetros entre dezenas de angstroms e alguns micrometros. Tal distribuição condiciona seus comportamentos frente aos processos físicos de adsorção e dessorção de vapor e migração de umidade a que estes estão sujeitos em sua aplicação cotidiana. Deste modo, duas técnicas complementares são utilizadas para revelar a microestrutura porosa, que possibilite descrever com precisão os processos de fixação e migração de umidade.

Numa primeira etapa procede-se uma análise experimental para a obtenção das isotermas de equilíbrio de adsorção-dessorção a 30°C com auxílio de soluções salinas saturadas. A adoção do modelo da polarização para a adsorção física molecular e de um modelo para o preenchimento capilar dos poros (cavidades esféricas) que leva em conta um critério de estabilidade para sistemas bifásicos (Broekhoff e de Boer), permite a partir da isoterma de adsorção explorar o espaço poroso devido a poros com diâmetros entre 100 Å e 2000 Å.

Na segunda parte do trabalho, uma técnica de polimento é desenvolvida de maneira a permitir a obtenção mediante microscopia eletrônica de varredura, de micrografias de secções bidimensionais com ampliação entre 25 X e 12500 X. Um método de classificação manual é adotado para obter-se a distribuição de poros com diâmetros superiores aos 2000 Å a partir das micrografias.

Como resultado apresenta-se a distribuição acumulada em volume de poros com diâmetros entre 200 Å e 13  $\mu\text{m}$ , juntamente com considerações a respeito da topologia do espaço poroso e do comportamento hídrico da argamassa.

## ABSTRACT

The porous microstructure of a lime and cement mortar usually used as coating in internal building walls was studied. Materials such as this mortar are characterized by a very extended porous distributions with diameters between tens of angstroms and some micrometers. Such distribution conditions their behaviour with respect to vapor adsorption / desorption and moisture migration. Two complementary techniques are used to determine the porous microstructure in order to describe, with some precision, the moisture fixation and migration processes.

First, an experimental study to obtain adsorption and desorption isotherms at 30 °C was carried out, using saline solutions. The assumption of a polarization model for the physical molecular adsorption and a model for the capillary filling of the pores (spherical cavities) taking account the stability criterion of biphasic systems (Broekhoff and de Boer) allowed us to obtain the distribution function of pores with diameters between 100 Å and 2000 Å.

In a second part, a polishing technique was developed to obtain, by scanning electronic microscopy, bidimensional sections micrographies, with magnification ranging from 25 X to 12500 X. A manual classification method was adopted to determine the distribution of pores with diameters greater than 2000 Å from the micrographies.

The results show volumetric pores accumulated distribution, with diameters varying from 200 Å to 13  $\mu\text{m}$ , together with considerations about the porous space topology and mortar hydric behaviour.

## INTRODUÇÃO

A produção e aplicação de materiais porosos utilizados em edificações está fortemente atrelada à maneira como estes interagem com a umidade. Entre estes materiais, notadamente aqueles confeccionados a base de aglomerantes hidráulicos, como a argamassa de cimento, a argamassa de cal, concretos, etc., se caracterizam por apresentar uma distribuição de poros bastante estendida, objeto principal de estudo neste trabalho. Principais responsáveis pelo comportamento destes materiais frente aos processos de fixação e transferência de umidade, os poros, apresentam diâmetros variando entre dezenas de angstroms e alguns micrometros.

As propriedades dos materiais de edificações que dizem respeito à economia e conforto estão relacionadas com o modo como estes se comportam no contato com a umidade. A durabilidade e a resistência mecânica são seriamente comprometidas pela umidade, responsável pelo surgimento de fungos e efeitos estéticos e de conforto desagradáveis. A permeabilidade ao vapor d'água e as resistências térmica e acústica também são função do conteúdo de umidade presente no material.

Apesar da grande quantidade de pesquisadores voltados ao estudo dos fenômenos de transferência de calor e massa no interior de meios porosos o estudo da umidade em materiais de edificações não vem recebendo a mesma atenção.

Van der Kooi [1] utilizou-se em 1971 do modelo fenomenológico de Philip e de Vries para estudar a transferência de umidade por transporte capilar da água líquida, devida a gradientes de conteúdo e temperatura, em concretos celulares. Este trabalho contribuiu significativamente para modificar o conceito da permeabilidade ao vapor apresentada por materiais possuidores de uma quantidade considerável de pequenos poros capilares, como é o caso das argamassas de cimento e cal.

Daian [2] em 1986 fez um estudo experimental dos fenômenos de fixação e transferência de umidade em uma argamassa de cimento e cal. Ele se utilizou das isotermas de adsorção-dessorção, de modelos de adsorção física molecular e de condensação capilar e de dados de porosimetria mercúrio para explorar a estrutura porosa e a partir desta explicar o comportamento dos coeficientes de transferência.

Fernandes [3] fez um estudo dos fenômenos físicos de condensação e migração de umidade em uma argamassa de cimento e cal como a utilizada neste trabalho. Numa primeira parte deste trabalho procedeu-se a uma análise experimental e a partir das isotermas de sorção, de dados de porosimetria a mercúrio e de um modelo teórico para a condensação capilar, a função distribuição em volume de poros foi obtida. A segunda parte, do trabalho de Fernandes, está dedicada ao estudo da migração da água líquida durante a embebição de uma coluna de argamassa. O método da sonda térmica é desenvolvido para a medição indireta e transiente do conteúdo na amostra. O trabalho mostra ser a argamassa um material higroscópico porém isento de proteção contra a migração de umidade.

Isotermas de adsorção como as obtidas por Daian e Fernandes, vem sendo muito utilizadas, juntamente com modelos teóricos de adsorção física molecular ( BET [4], Gab [5] e De Boer e Zwiiker [20] ), de condensação capilar ( BJH [7], De Boer e Broekhoff [8-12] ) e com a teoria da percolação, por vários pesquisadores preocupados com o estudo da estrutura porosa e dos fenômenos de transferência em materiais utilizados em edificações. Pode-se citar: Merrouani [16], Perrin [15], Quenard [14], Saliba [36], Neimark [32-34], Badmann et al [39], Golden [29], Wall & Brown [31], Mason [30].

Também técnicas de investigação direta como a microscopia ótica, a microscopia eletrônica de varredura, espalhamento de nêutrons e NMR estão sendo utilizadas muito recentemente para o estudo da microestrutura e obtenção da função distribuição de poros de materiais porosos como os utilizados em edificações e como catalizadores de reações químicas. Entre outros trabalhos pode-se mencionar: Allen et al [40], Lange et al [41] , e Jennings [17].

O presente trabalho tem por objetivo explorar a microestrutura de uma argamassa de cimento e cal utilizada como revestimento interno em edificações. Para isto, duas técnicas complementares são empregadas. As isotermas de adsorção são utilizadas para explorar os poros com diâmetro inferior a 2000 Å e microscopia eletrônica de varredura possibilita a partir de uma superfície rigorosamente lisa, micrografias reveladoras da estrutura porosa composta por poros com diâmetro superior aos 2000 Å.

Assim vários experimentos de adsorção-dessorção são realizados objetivando obter as curvas de equilíbrio representativas do material. O

problema da definição do padrão de massa seca é abordado de maneira a verificar se a adsorção inicia do conteúdo de umidade mínimo possível e se conseqüentemente a variação do conteúdo adsorvido com a umidade relativa obedece à isoterma principal. Modelos de adsorção física molecular são testados e um modelo matemático de concepção original é apresentado para o estudo dos processos de adsorção e condensação do vapor d'água nos microporos do material estudado.

Na segunda parte do trabalho, uma técnica de polimento é desenvolvida de maneira a permitir a obtenção mediante um microscópio eletrônico de varredura, de micrografias de secções polidas bidimensionais com ampliações entre 25X e 12500X.

Comenta-se brevemente a seguir, a estrutura de apresentação do trabalho.

O capítulo 1 é destinado à apresentação dos fundamentos físicos teóricos dos fenômenos de adsorção e condensação capilar de umidade em materiais porosos.

No capítulo 2 é apresentado o material poroso objeto de estudo deste trabalho, a argamassa de cimento e cal. Inicialmente discute-se as características dos principais componentes do material, colocando-se a seguir o método de preparação das amostras e a obtenção de duas de suas propriedades físicas, a densidade aparente e a porosidade. Comenta-se também a reação da carbonatação e seus efeitos na estrutura porosa do material.

O capítulo 3 é destinado aos procedimentos experimentais adotados para o estudo da interação entre a amostra porosa em questão e o vapor d'água a diversas pressões relativas.

As isotermas de adsorção-dessorção são obtidas para a argamassa de cimento e cal de acordo com os dois padrões de massa seca adotados. E o valor do conteúdo de umidade na saturação é determinado após diferentes ensaios para sua obtenção.

No capítulo 4 é apresentada a técnica adotada para a caracterização da estrutura porosa do meio a partir de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura.

Inicialmente são apresentados o princípio de operação de um microscópio eletrônico de varredura e os métodos de preparação das superfícies das amostras para a análise. A seguir apresenta-se uma seqüência de micrografias com ampliações entre 25 X e 12500 X e por último se procede

a uma análise quantitativa para a determinação da função distribuição.

No capítulo 5 trata-se da modelagem dos processos de adsorção isotérmica do vapor d'água nos poros capilares não abordados pela análise das micrografias. O modelo proposto permite a obtenção da função distribuição e volume da parcela da porosidade devida a poros com diâmetros inferiores a 2000 Å.

O capítulo 6 de maneira bastante sintética apresenta a função distribuição total em volume de poros, como resultado da união das distribuições obtidas pelos dois métodos complementares empregados.

Por último no capítulo 7, conclusões gerais são feitas sobre o trabalho e sugestões são apresentadas objetivando trabalhos futuros que confirmem e ou complementem os resultados aqui obtidos.



## CAPÍTULO 1

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 1.1 - MEIO POROSO

Um material poroso é um material onde coexistem pelo menos dois dos três estados fundamentais da matéria. Este se particulariza por conter cavidades preenchidas por uma fase líquida e/ou gasosa, e uma matriz sólida que define as fronteiras das cavidades.

Geralmente numa cavidade coexistem uma fase líquida e uma gasosa, homogêneas, separadas por uma superfície (interface) onde ocorrem as interações entre as mesmas. Neste caso o meio é chamado de meio poroso insaturado.

Num material poroso insaturado onde as cavidades estão parcialmente preenchidas com água, a interface que separa esta da fase gasosa (ar e vapor de água) é palco de processos estáticos de evaporação ou condensação. A existência de um gradiente de potencial químico, na fase gasosa, entre dois ou mais poros interconectados, promoverá por difusão molecular ou por difusão de Knudsen o movimento do vapor da água de um poro para o outro. Quanto à fase líquida, sua migração é causada tanto por forças externas, impostas por diferenças de pressão ou efeitos gravitacionais, como por forças internas, como as associadas ao fenômeno da capilaridade. Tanto a difusão do vapor como a migração da água líquida, são chamados, no que concerne ao comportamento da umidade em meios porosos, de fenômenos dinâmicos de migração.

A matriz sólida é considerada, no presente trabalho, indeformável e a sua topologia condiciona a maior ou menor conectividade entre os poros. Esta interconectividade, junto com a dimensão característica dos poros (morfologia) caracterizam o material poroso.

A IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) classifica os poros em função de seus raios como mostra a tabela 1.

Esta é, no entanto, uma classificação vaga no que se refere ao estudo dos fenômenos físicos de equilíbrio num meio poroso com as características como as encontradas na argamassa estudada.

Tabela 1  
Classificação de Poros IUPAC

Tipo de Poro	Raio
Microporos	$r < 10 \text{ \AA}$
Mesoporos	$10 \text{ \AA} < r < 250 \text{ \AA}$
Macroporos	$r > 250 \text{ \AA}$

Adota-se neste trabalho a classificação proposta por Quenard [14], utilizando porém a lei de Kelvin modificada pelo critério de estabilidade de de Boer e Broekhoff [10] para distinguir as duas classes assim definidas:

Classe 1 - Poros onde a condensação é suscetível de ocorrer

Classe 2 - Poros onde a condensação não é suscetível de ocorrer

Os poros da classe 1, com diâmetro inferior a 2000 Å, suscetíveis à condensação capilar quando em contato com umidade relativa ambiente inferiores à 99,9 % e portadores de grande superfície específica são os responsáveis pelo razoável teor de higroscopicidade da argamassa. Esta classe é estudada com o uso das isotermas de equilíbrio e de modelos de adsorção e condensação capilar.

Os poros da classe 2, com diâmetros superiores a 2000 Å e importantes pelo papel que cumprem no que diz respeito aos fenômenos de transferência ou migração viscosa das fases líquida e ou gasosa, são explorados mediante microscopia eletrônica de varredura.

## 1.2 - EQUILÍBRIO ENTRE A FASE VAPOR E A SUPERFÍCIE SÓLIDA. A ADSORÇÃO.

De uma maneira geral a adsorção resulta das interações entre uma fase gasosa e uma superfície sólida lisa colocadas em contato. O processo de adsorção se estende até que a quantidade adsorvida entre em equilíbrio termodinâmico com a fase vapor. O sólido é chamado de adsorvente e o vapor ou gás de adsorvato.

Todavia, dependendo dos potenciais termodinâmicos das fases adsorvida e vapor em contato, o fenômeno oposto ao da adsorção pode acontecer, chama-se a este fenômeno de dessorção.

No equilíbrio a quantidade adsorvida sobre uma superfície sólida depende:

- da temperatura T,
- da pressão parcial de vapor  $P_v$  na fase gasosa,
- da natureza do gás adsorvido,
- da natureza da superfície adsorvente.

Pode-se então descrever fenomenologicamente os processos de adsorção - dessorção na superfície de um sólido, por equações empíricas do tipo:

$$W = f(T, P_v, \text{gás}, \text{sólido}),$$

onde W é o conteúdo adsorvido pelo material.

Se o adsorvato é o vapor d'água,  $P_v$  pode ser substituído pela umidade relativa  $h = P_v/P_{vs}$ ; onde  $P_{vs}$  é a pressão de vapor na saturação a mesma temperatura T. Desta razão é que se obtém as conhecidas isotermas de equilíbrio,

$$W = f(h)_T$$

que são curvas de conteúdo adsorvido contra a umidade relativa a diferentes temperaturas, que também dependem da superfície específica do sólido, da natureza do campo de forças resultante na superfície e da natureza do adsorvato.

Para uma temperatura dada, a pressão de vapor sobre as superfícies dos materiais é menor que a pressão de vapor sobre uma superfície de água pura, i.e., em toda a região da isoterma as moléculas de água estão ligadas mais fortemente sobre o adsorvente do que em uma superfície de água livre.

Dependendo ainda da natureza das forças que prendem as moléculas de adsorvato à superfície do adsorvente, dois tipos distintos de adsorção podem ocorrer:

-A adsorção química, na qual as moléculas do vapor adsorvido são fixadas à estrutura do sólido através de reação química. Ligações químicas se estabelecem entre o sólido e cada molécula adsorvida e como resultado disso, a adsorção química é limitada a uma adsorção mono-molecular.

-A adsorção física, na qual as moléculas do vapor são adsorvidas como resultado de forças intermoleculares (Van der Waals) que agem sobre estas na interface sólido - líquido adsorvido dos poros. A tabela 2 especifica as principais características de cada uma delas.

Tabela 2

Comparação entre a adsorção física e a adsorção química.

ADSORÇÃO FÍSICA	ADSORÇÃO QUÍMICA
-Forças de Van der Waals.	-Forças comparáveis às forças associadas com ligações químicas
-Calor de Adsorção inferior a 10 Kcal/mol.	-Calor de adsorção superior a 20 Kcal/mol.
-Quantidade adsorvida depende mais do adsorvato do que do adsorvente.	-A quantidade adsorvida depende tanto do adsorvato como do adsorvente.
-Especificidade baixa.	-Especificidade alta.
-Adsorção apreciável somente abaixo do ponto de ebulição do adsorvato.	-A adsorção pode ocorrer a temp. elevadas.
-Energia de ativação baixa.	-Energia de ativação elevada.
-Adsorção em multicamadas.	-Adsorção no máximo em monocamada
-Dessorção fácil.	-Dessorção difícil e geralmente acompanhada de modificações químicas.

### 1.2.1 - ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO PARA MEIOS POROSOS

Se um material poroso é colocado em contato com vapor d'água, um acúmulo de umidade se dá em seu interior. As isotermas são as curvas que relacionam o conteúdo de umidade no material com a umidade relativa do meio em equilíbrio térmico e mássico com este. Dependendo da condição de conteúdo de umidade inicial do material sujeito ao processo de adsorção ou dessorção de umidade, as isotermas são conhecidas como isotermas primárias ou secundárias. Isoterma primária ou principal é aquela que descreve a adsorção ou dessorção de um material com conteúdo inicial na condição limite, conteúdo de saturação para o caso da dessorção ou conteúdo nulo no caso da adsorção. As isotermas secundárias são aquelas que descrevem a variação do conteúdo com a umidade relativa de um material sujeito a um processo de adsorção ou dessorção que não partiu da condição limite de conteúdo adsorvido.

Como foi visto, dependendo da natureza das forças de interação entre as moléculas de água e a superfície adsorvente, adsorção química e ou adsorção física podem acontecer. Entretanto particularidades topográficas dos materiais porosos possibilitam a ocorrência de um fenômeno de incremento do conteúdo de umidade adsorvido, chamado de condensação capilar.

Resultante da adsorção, física ou química, a água adsorvida é composta pelo acúmulo de camadas de moléculas aderidas sobre a superfície dos poros, veja figura 1.1 a.

A água capilar ou água livre, figura 1.1 b, representa uma fase contínua de líquido que preenche totalmente os poros condensáveis do material. Recebe este nome pelo fato de suas moléculas estarem livres das forças de atração exercidas pelas paredes do sólido. Sua retenção no interior dos poros, está associada à descontinuidade de pressão na interface de separação líquido-ar, resultante da formação do menisco capilar.



a) água adsorvida

b) água capilar

Figura 1.1 Os dois modos de presença da água num material poroso.

Como resultado da sobreposição de todos estes fenômenos de acúmulo de umidade no interior de um material poroso, a isoterma de adsorção obtida, apresenta forma cuja análise e interpretação podem ser complexas.

Brunauer [18] classificou as isotermas de adsorção em 5 tipos principais, como esquematizados na figura 1.2.

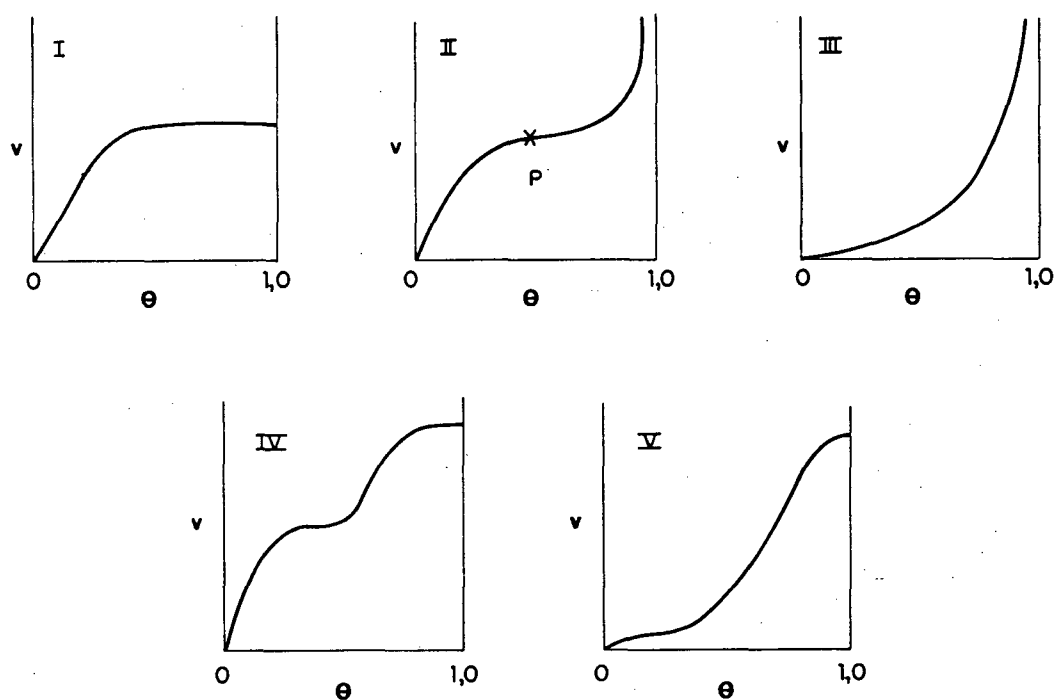


Figura 1.2 Classificação de Brunauer das isotermas de adsorção.

Tipo I: É caracterizado por um aumento rápido da quantidade adsorvida a medida que aumenta a pressão parcial do gás. A partir de determinado valor da pressão, observa-se tendência a um valor limite e admite-se que este, corresponde à completa formação da monocamada. Isotermas deste tipo caracterizam principalmente a adsorção química e são denominadas isotermas de Langmuir.

Tipo II: Este tipo é muito comum no caso de adsorção física e geralmente corresponde à formação de camadas múltiplas. A parte inicial da curva até o ponto "P", corresponde a formação da monocamada e a partir daí ocorre a adsorção em multicamadas.

Tipo III: Isotermas deste tipo são relativamente raras. A adsorção inicial é lenta devido a forças pouco intensas, e a medida que aumenta a área ocupada, aumenta a adsorção em multicamadas.

Tipo IV: Isoterma característica da formação de multicamadas e da ocorrência da condensação capilar até a saturação. Na região de baixa pressão de vapor, à esquerda do ponto de inflexão as moléculas de água são geralmente ligadas por adsorção na superfície adsorvente, enquanto que à direita deste, estão ligadas por condensação capilar.

Tipo V: Apresenta um início muito lento, com conteúdos adsorvidos baixos até o primeiro ponto de inflexão onde começa a condensação capilar. Junto com as isotermas do tipo IV estas isotermas se referem especificamente a materiais porosos.

Em materiais porosos a quantidade de água presente em cada uma das duas formas possíveis, água adsorvida e água capilar, depende das características estruturais e topológicas do material, e do potencial de interação  $\Psi$  entre as paredes do meio e as moléculas de água adsorvidas.

Com o objetivo de explicar e entender o comportamento das isotermas, vários modelos teóricos de adsorção [2,4,5,6,20] e de condensação capilar [7,8,9,10,11,12] foram desenvolvidos.

A seguir se apresentam os principais modelos de adsorção encontrados na bibliografia.

### 1.2.2 MODELO DE LANGMUIR

A descrição que se segue é essencialmente aquela apresentada por Langmuir [4] em 1918.

A superfície do sólido é representada como mostra a figura 1.3, onde  $S$  indica a superfície específica total,  $S_1$  é a superfície ocupada por moléculas de gás adsorvidas, e  $S_0 = S - S_1$  é a superfície livre.

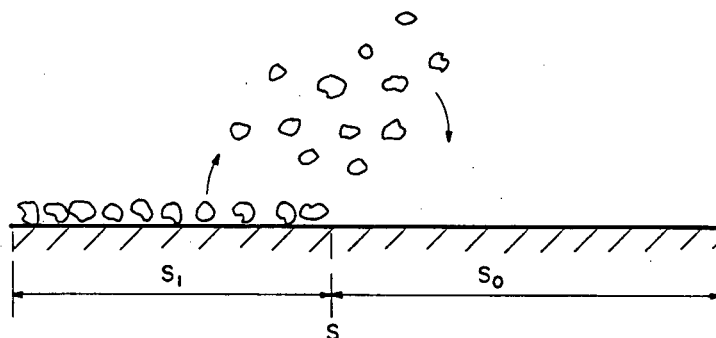


Figura 1.3 Esquema da teoria de adsorção de Langmuir.

A quantidade de moléculas de gás adsorvidas é resultado das taxas de evaporação e condensação sobre a parede sólida. A taxa de evaporação é proporcional à superfície  $S_1$  ou igual a  $K_1 S_1$ , e a taxa de condensação é proporcional à superfície livre  $S_0$  e à pressão relativa do gás ou igual a  $K_2 P_v S_0$ .  $K_1$  e  $K_2$  representam as constantes associadas as taxas de evaporação e de condensação respectivamente.

No equilíbrio dinâmico que resulta da igualdade das duas taxas:

$$K_1 S_1 = K_2 P_v S_0 = K_2 P_v (S - S_1) \quad (1.1)$$



Definindo a fração de superfície coberta de  $\theta = S_1/S$ . A equação (1.1) pode ser escrita:

$$\theta = \frac{b P_v}{1 + b P_v} \quad (1.2)$$

onde

$$b = K_2/K_1 \cong \exp [Q/\mathcal{R}T] \quad (1.3)$$

é uma constante de equilíbrio que depende da temperatura e da interação entre o gás e superfície sólida, e é derivada a partir da teoria cinética dos gases [20]

Alternativamente  $\theta$  pode ser redefinido por  $n/n_m$ , onde  $n$  representa os moles de gás adsorvidos e  $n_m$  a quantidade total de moléculas de gás que existiria sobre a superfície  $S$ , se toda esta estivesse coberta por uma monocamada.

Assim:

$$n = \frac{n_m b P_v}{1 + b P_v} \quad (1.4)$$

Examinando o comportamento algébrico da equação (1.4) verificamos que a pressões baixas,

$$n = n_m b P_v \quad (1.5)$$

enquanto que na pressão relativa de saturação o número máximo de moles adsorvidos  $n_{max}$ , é:

$$n_{max} = \frac{n_m b}{1 + b} \quad (1.6)$$

o que indica que a teoria de Langmuir não prevê a formação de uma monocamada completa de moléculas sobre a superfície do adsorvente.

A forma da curva que representa a equação (1.4) é do tipo I da figura 1.2 e o rearranjo desta equação para a forma linear,

$$\frac{P_v}{n} = \frac{1}{b n_m} + \frac{P_v}{n_m} \quad (1.7)$$

permite a partir dos resultados experimentais obter a quantidade total de moléculas que formam a monocamada  $n_m$ , e a constante de equilíbrio  $b$ .

### 1.2.3 MODELO DE BET

Brunauer, Emmett e Teller [5] estenderam o tratamento de Langmuir para o caso de adsorção em multicamadas.

O modelo se fundamenta na aplicação da equação de Langmuir para cada camada com a hipótese básica de que o calor de adsorção  $Q$ , é igual ao calor latente de vaporização ou de condensação do adsorvato líquido, para todas as camadas com exceção da primeira. Para a primeira camada o calor de adsorção assume um valor especial  $Q_1$ , maior que o calor de vaporização.

Como mostra a figura 1.4, sobre a superfície total  $S$  do sólido, existem porções, de superfícies livres  $S_0$ , de superfícies cobertas por uma única camada  $S_1$ , de superfícies cobertas por duas camadas  $S_2$  e assim por diante.

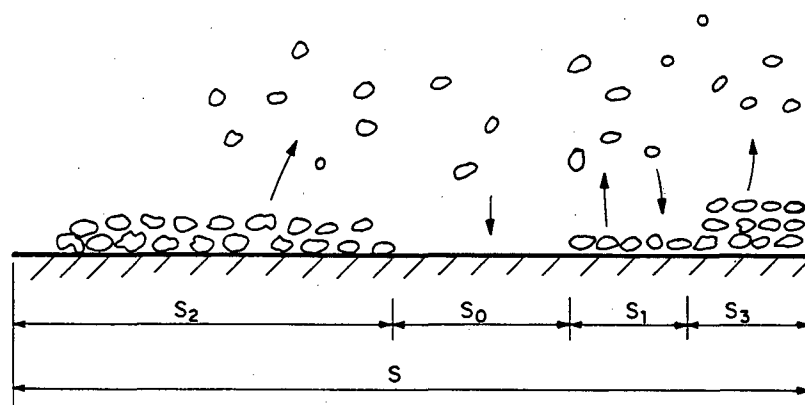


Figura 1.4 Esquema do modelo BET

A evaporação ou condensação só se dá na superfície de camadas expostas. E a condição de equilíbrio dinâmico resulta da igualdade sucessiva das taxas de evaporação das camadas  $i$  e de condensação sobre as camadas  $i-1$ .

A equação resultante da aplicação das hipóteses acima é dada por:

$$\frac{n}{n_{\infty}} = \frac{c k}{(1-k) [1 + (c-1)k]} \quad (1.8)$$

A análise da equação (1.8) mostra que para valores baixos de umidade relativa  $k$ , obtemos uma isoterma semelhante à de Langmuir, enquanto que para  $k \rightarrow 1$ ,  $n$  cresce rapidamente adquirindo valores elevados. Para  $k = 1$  a equação diverge, limitando assim a utilização do modelo para valores moderados de umidade relativa  $k$ . A forma da isoterma de BET, é então, do tipo II da figura 1.2

#### 1.2.4 MODELO DA POLARIZAÇÃO

Esta teoria foi formulada em 1929 por de Boer e Zwikker [20] e confirmada mais tarde por trabalhos de Bradley [2]. Ela se distingue das anteriores no que diz respeito à origem física das forças de ligação das moléculas sobre a superfície sólida.

O modelo da polarização assume que a superfície adsorvente polar, induz dipolos na primeira camada de moléculas adsorvidas, esta por sua vez, uma vez polarizada, induz dipolos na seguinte e assim por diante o efeito se propaga decrescendo segundo uma exponencial, figura 1.5.

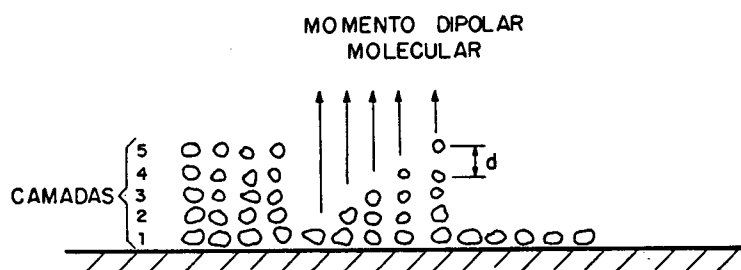


Figura 1.5 Polarização das camadas de moléculas adsorvidas segundo o modelo de de Boer e Zwikker.

Assim se a superfície é considerada como contendo cargas superficiais de valor individual  $ze$ , então o potencial de interação desta superfície com a molécula polarizável adsorvida é:

$$\Psi_{01} = -(ze)^2 \alpha / 2d^4 = - [(ze)^2 / 2d] (\alpha / d^3) \quad (1.9)$$

onde  $d$  é a distância de separação entre as cargas do dipolo induzido. Se uma segunda camada de moléculas está presente, o campo de cargas da primeira camada induz um dipolo na camada adjacente, cujo potencial de interação é:

$$\Psi_{12} = - [(ze)^2 / 2d] (\alpha / d^3)^2 \quad (1.10)$$

A propagação do efeito leva ao termo geral,

$$\Psi_{i, (i+1)} = \Psi_{(i-1), i} (\alpha / d^3)^2 \quad (1.11)$$

E os sucessivos valores para o potencial de interação  $\Psi$  podem ser representados pela relação exponencial,

$$\Psi(x) = \xi_0 e^{-\alpha x} \quad (1.12)$$

onde  $\xi_0$  é o potencial de interação na superfície do sólido,  $x$  denota a distância das camadas à superfície e  $\alpha$  é uma constante relacionada com a polarizabilidade molecular da água [20].

Esta teoria, ainda que não mostre bons resultados comparativamente à de BET quando no estudo da adsorção de gases como o argônio, no caso da água, cujo forte momento dipolar é a origem de suas propriedades físico químicas, apresenta resultados melhores do que as duas anteriores o que justifica a sua utilização.

No capítulo 5 se aplica esta teoria para modelar a adsorção física do vapor d'água sob a superfície do meio poroso em estudo.

### 1.3 EQUILÍBRIO ENTRE A FASE CONDENSADA E O AR UMIDO. A EQUAÇÃO DE KELVIN

Considere-se uma cavidade fechada contendo água em seu interior, constituída por duas fases, uma fase líquida e uma fase vapor, em equilíbrio dinâmico.

Nessas condições os potenciais químicos de cada uma das fases, são iguais entre si,

$$\mu_v = \mu_l . \quad (1.13)$$

Admita-se um processo isotérmico de adsorção que possibilite o preenchimento do poro de modo a formar uma interface curva, ocasionando uma variação infinitesimal da pressão.

Então na fase vapor,

$$d\mu_v = \left. \frac{\partial \mu_v}{\partial P_v} \right|_T dP_v \quad (1.14)$$

onde  $\partial \mu_v / \partial P_v$  é o volume específico molar,  $P_v$  é a pressão da fase gasosa e  $\mu_v$  é o potencial químico.

Logo,

$$d\mu_v = v_v dP_v \quad (1.15)$$

Como a pressão de vapor é baixa, vale a hipótese de gás ideal, assim;

$$d\mu_v = (\mathcal{R}T/P_v) dP_v \quad (1.16)$$

integrando entre o estado inicial plano e o final curvo,

$$\int_{\mu_{v\infty}}^{\mu_v} d\mu_v = \mathcal{R}T \int_{P_{v\infty}}^{P_v} \frac{dP_v}{P_v} \quad (1.17)$$

$$(\mu_v - \mu_{v\infty}) = \mathcal{R}T \ln (P_v/P_{v\infty}) \quad (1.18)$$

$$\mu_v = \mu_{v\infty} + \mathcal{R}T \ln (P_v/P_{v\infty}), \quad (1.19)$$

$\mu_{v\infty}$  é o potencial químico do vapor saturado à temperatura  $T$ ,  $\mathcal{R}$  é a constante universal dos gases e  $P_v/P_{v\infty}$  é a umidade relativa  $h$ .

Para a fase líquida,

$$\mu_l = \mu_{l\infty}(T) + \psi_{\text{curv}} + \Psi(T) \quad (1.20)$$

onde  $\mu_{l\infty}(T)$  é o potencial químico da fase condensada, quando livre, à temperatura  $T$ ,  $\Psi(T)$  é o potencial exercido pelo sólido ao nível da superfície da camada líquida adsorvida, e  $\psi_{\text{curv}}$  é o potencial de retenção capilar, resultante da descontinuidade de pressão na interface. A soma destes potenciais representa a energia por unidade de mol, necessária para retirar a água do interior do poro.

Se após a formação do menisco o equilíbrio é novamente atingido, então a equação (1.13) é válida, e obtemos a partir das equações (1.19) e (1.20),

$$\Psi(T) + \psi_{\text{curv}} = \mathcal{R}T \ln h \quad (1.21)$$

A equação acima é conhecida como a equação de Kelvin modificada, já que leva em conta os efeitos do potencial superficial na camada líquida adsorvida.

Para um ponto suficientemente afastado das paredes do poro, de modo a negligenciar  $\Psi(T)$ , se obtem então, a conhecida equação de Kelvin,

$$\psi_{\text{curv}} = \mathcal{R}T \ln h \quad (1.21.a)$$

enquanto que para valores baixos de umidade, quando apenas uma camada plana está adsorvida,  $\psi_{\text{curv}}$  é zero e a equação (1.21) se torna,

$$\Psi(T) = \mathcal{R}T \ln h \quad (1.21.b)$$

#### 1.4 CONDENSAÇÃO PURAMENTE CAPILAR

A descontinuidade de pressão na interface curva que separa a fase líquida condensada da fase vapor em equilíbrio é dada pela lei de Young Laplace [19] equação (1.22).

$$\Delta P = \sigma \left[ \frac{1}{r_{c1}} + \frac{1}{r_{c2}} \right] \quad (1.22)$$

onde  $\Delta P$  é a pressão capilar ou potencial de retenção da fase líquida no poro,  $\sigma$  é a tensão superficial entre a fase líquida e a fase vapor, e  $r_{c1}$ ,  $r_{c2}$  são os raios de curvatura da interface capilar de separação.

Para o caso de uma superfície de interface esférica, como mostra a figura 1.6, temos  $r_{c1} = r_{c2} = R$ , e a equação de Young Laplace se reduz a:

$$P_0 - P_1 = 2\sigma/R, \quad (1.23)$$

onde  $P_0$  é a pressão da fase gasosa sobre o menisco e  $P_1$  é a pressão da fase líquida sob o menisco.

Considere-se o caso de um poro cilíndrico de raio  $r$ , aberto em ambas as extremidades, em contato com uma fase vapor e ar em equilíbrio com um filme cilíndrico de espessura  $e_a$ , presente na parede do poro. Deste modo a variação de espessura da camada adsorvida é governada pela necessidade de se manter o equilíbrio mássico entre a fase vapor e o filme adsorvido.

Durante a adsorção, o aumento da umidade relativa acarreta um

aumento da espessura da camada adsorvida, até a formação de um menisco, caracterizando a condensação capilar e o completo preenchimento do poro com líquido condensado. Assim para um determinado raio de poro  $r$ , existirá um valor limite de umidade relativa,  $h_{lim}$ , a partir do qual acontece a condensação capilar.

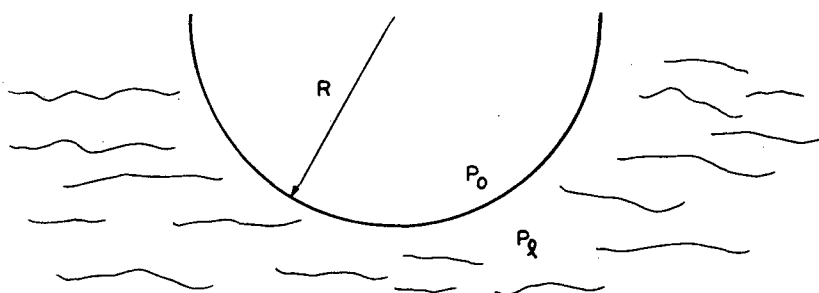


Figura 1.6 Lei de Young Laplace.

Em 1938, Cohan [21] propôs a aplicação da equação de Kelvin para condicionar o valor de  $h_{lim}$  à formação de um menisco cilíndrico num poro cilíndrico de raio  $r$ . E então das equações (1.21.a) e (1.22),

$$h_{lim} = \exp \left[ -\sigma M_1 / \mathcal{R} T \rho_1 (r - e_a) \right], \quad (1.24)$$

Em outro modelo, utilizando um critério de estabilidade para a interface formada entre a fase vapor e a fase condensada, e levando em conta os efeitos de superfície na camada adsorvida, desconsiderados por Cohan [21] (veja capítulo 5), Broekhoff e de Boer [8,9] propuseram em 1967 a seguinte expressão para o limite de condensação capilar,  $h_{lim}$ , num poro cilíndrico aberto de raio  $r$ , com um filme cilíndrico de espessura  $e_a$  de líquido adsorvido em sua parede,

$$h_{lim} = \exp \left[ \frac{-\sigma M_1}{\mathcal{R} T \rho_1 (r - e_{a_{crit}})} + \frac{\Psi(T)}{\mathcal{R} T} \right] \quad (1.25)$$

e

$$e_{a_{crit}} = -\frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{\sigma M_1}{\rho_1 (-\alpha \xi_0) (r - e_{a_{crit}})^2} \right] \quad (1.26)$$

onde  $e_{a\_crit}$  denota o valor da espessura crítica acima da qual ocorre a condensação capilar.

### 1.5 A HISTERESE

Durante a realização de um ensaio de adsorção-dessorção, as isotermas de equilíbrio, raramente coincidem porém formam um ciclo de histerese numa determinada faixa de umidade relativa.

A figura 1.6 mostra as isotermas de equilíbrio de adsorção/dessorção típicas de um meio poroso. O ciclo de histerese é claramente observado, e o domínio de umidades relativas onde esta acontece, confirma associações que muitos investigadores fazem desta com a condensação capilar.

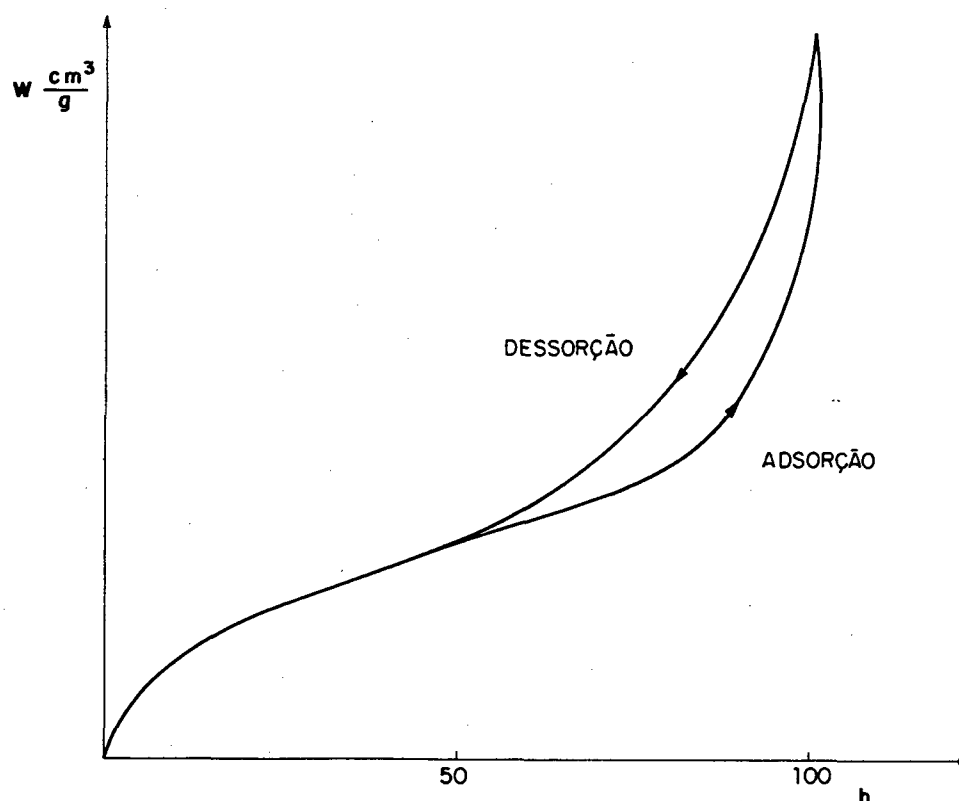


Figura 1.6 Isotermas de adsorção dessorção características de um material poroso. O ciclo de histerese.



Vários mecanismos foram propostos para tentar explicar este fenômeno, alguns dos quais são mencionados abaixo.

- Numa das possíveis explicações [16], atribui-se a causa ao ângulo de contato. Quando um líquido avança sobre uma superfície seca, o ângulo de contato é, normalmente, maior do que durante o retraimento do líquido que se desdorra.

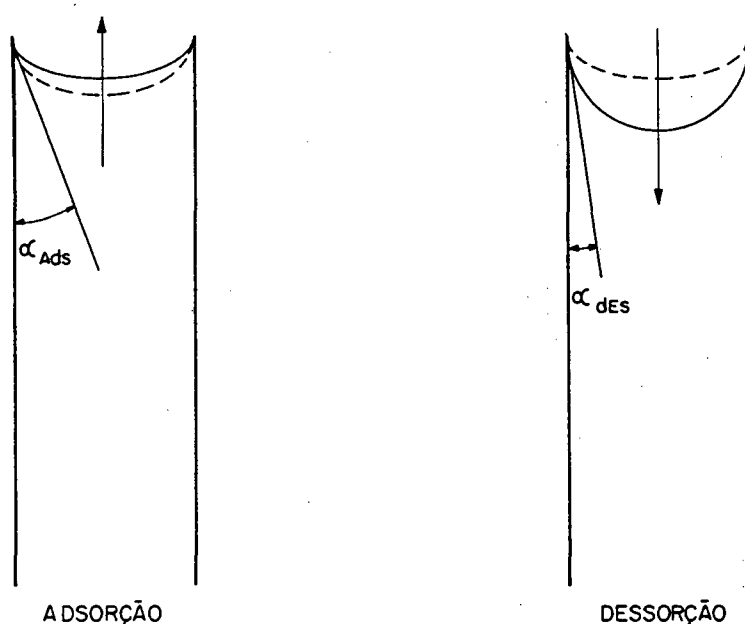


Figura 1.7 Diferentes ângulos de contato no processos de adsorção e desadsorção num poro cilíndrico de raio  $r$ .

então de  $\alpha_{ads} > \alpha_{des}$  obtém-se [3] que os limites de condensação capilar obedecerão a relação  $h_{ads} > h_{des}$  explicando assim a histerese.

- Numa outra teoria McBain [21] atribui aos poros uma forma do tipo "Ink Bottle" como esquematizada na figura 1.8 doravante denominada 'poro com gargantas', e utiliza a equação de Kelvin para fornecer o valor de  $h$  em função do raio do poro, a partir do qual ocorre a condensação capilar,

assumindo menisco esférico.

Durante a adsorção esses poros seriam completamente preenchidos quando a umidade relativa do vapor em contato fosse maior do que,

$$h_{ads} = \exp \left[ \frac{-2 \sigma M_1}{\mathcal{R} T \rho_l r_p} \right], \quad (1.27)$$

mas em dessorção eles só se esvaziaram quando a umidade relativa atender ao limite correspondente ao raio  $r_g$

$$h_{des} = \exp \left[ \frac{-2 \sigma M_1}{\mathcal{R} T \rho_l r_g} \right], \quad (1.28)$$

e mais uma vez, a relação  $h_{ads} > h_{des}$  explica a histerese.

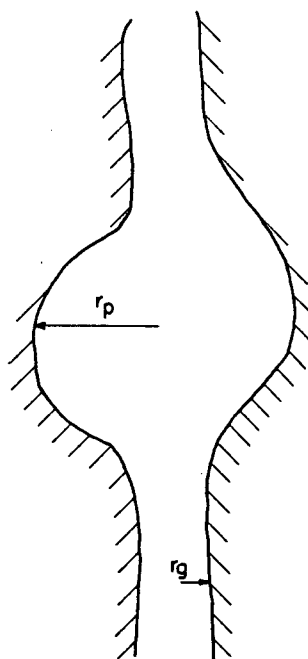


Figura 1.9. Formação de poros com gargantas.

- Uma terceira hipótese devida inicialmente a Foster [21] e mais tarde formulada por Cohan e Everett [2], associa a histerese ao processo de formação do menisco no poros capilares, considerando a presença de uma camada de líquido cilíndrica adsorvida nas paredes dos poros.

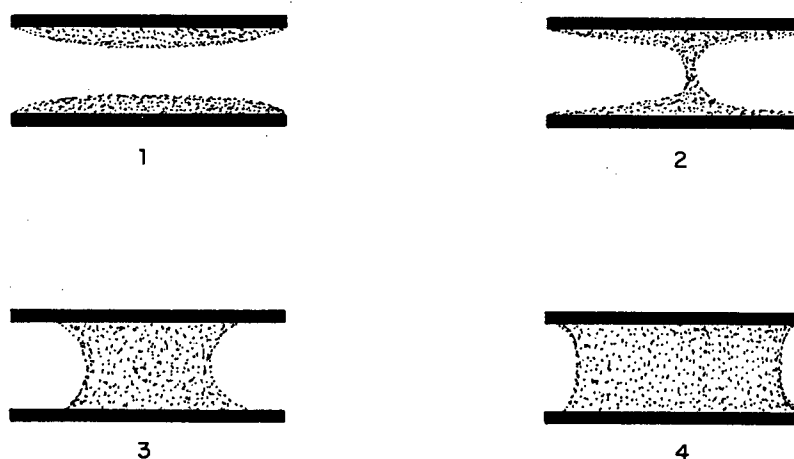


Figura 1.10 Histerese Cohan - Everett

A teoria explica a histerese, a partir da diferença de curvatura dos meniscos que regem os processos. Como é ilustrado na figura 1.10, durante a humidificação ou adsorção, o vapor d'água se condensa sobre um menisco de superfície cilíndrica, enquanto que a dessorção se dá a partir de uma superfície de menisco esférica. Então,

$$h_{ads} = \exp [ -\sigma M_1 / \mathcal{R} T \rho_1 (r-e_a) ], \quad (1.29)$$

e

$$h_{des} = \exp [ -2 \sigma M_1 / \mathcal{R} T \rho_1 (r-e_a) ], \quad (1.30)$$

logo  $h_{ads} > h_{des}$ , e a figura 1.11 mostra a histerese explicada pela teoria acima.

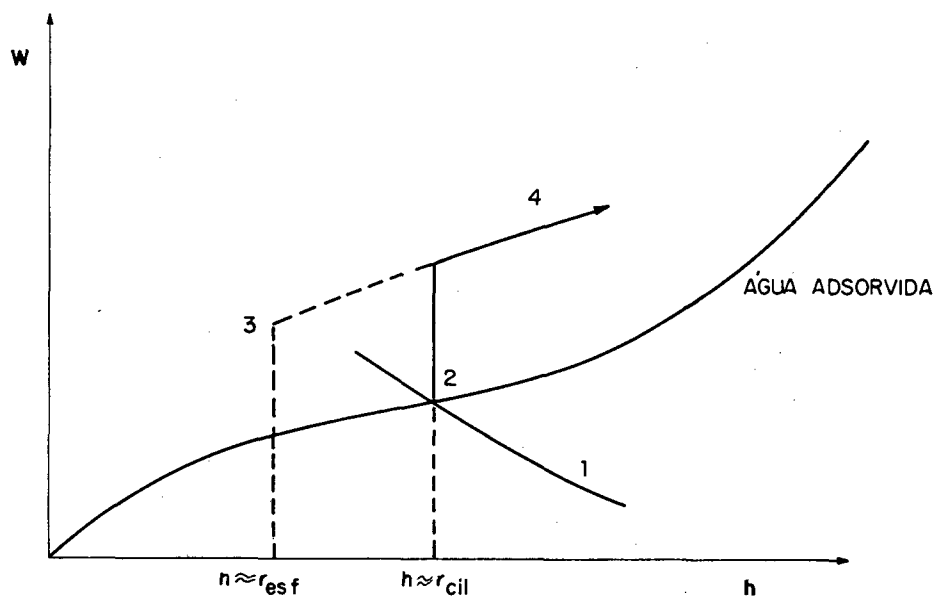


Figura 1.11 Visualização da histerese de Cohan Everett

Na figura 1.12 mostra-se a nível de um poro, a histerese como explicada pelas hipóteses citadas.

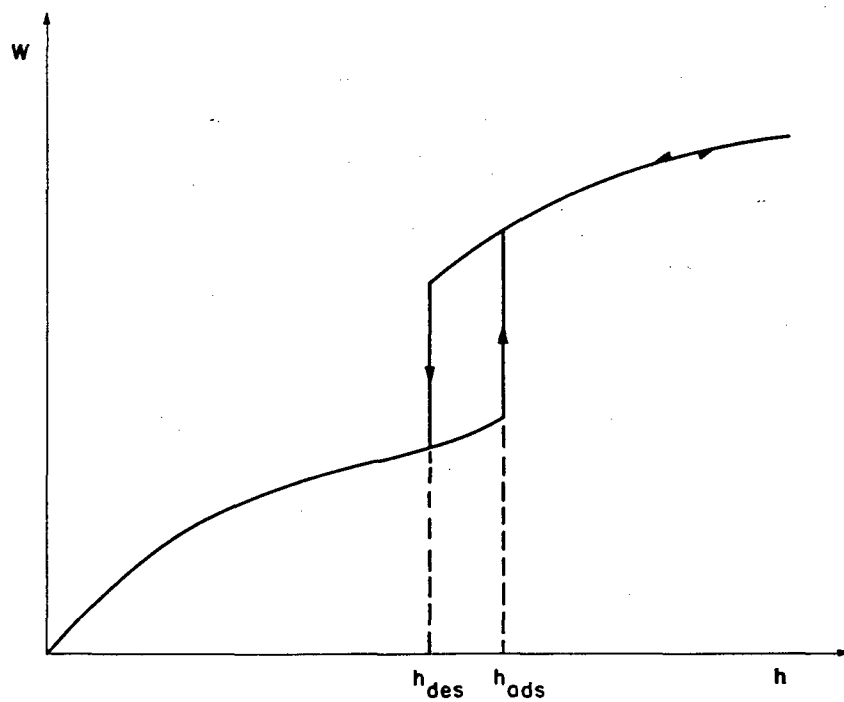


Figura 1.12 Histerese a nível de um poro.

## CAPITULO 2

### MATERIAIS E METODOS

#### 2.1 - INTRODUÇÃO

Neste Capítulo são apresentadas as principais características físico-químicas do material poroso estudado, utilizado nos vários ensaios de adsorção e dessorção de vapor de água à temperatura constante e os métodos utilizados para a preparação das amostras para a obtenção das micrografias características da estrutura porosa do meio. Considerações a respeito da escolha e cuidados a serem tomados durante a manufatura, armazenamento e manuseio das amostras, são também apresentadas.

Inicialmente discute-se as principais características dos componentes do meio poroso escolhido, colocando a seguir o método de preparação das amostras e a obtenção das principais propriedades físicas do material.

Por último, explicita-se os fatores que inevitavelmente provocam perturbações na amostra repercutindo deste modo na reprodução dos resultados experimentais.

#### 2.2 - O MATERIAL POROSO

Como material poroso a ser estudado usou-se uma argamassa de cimento e cal como a utilizada na confecção do reboco interno de edificações de acordo com a Associação Brasileira de Normas Técnicas.

Tal escolha viu-se influenciada por vários fatores, entre eles, o interesse atual do Laboratório de Meios Porosos e Propriedades Termofísicas de Materiais / Grupo de Análise Térmica de Ambientes (SITERPA), onde foi realizado este trabalho, em conhecer os fenômenos de fixação e transferência de umidade neste material; e além disso, o fato do material analisado, um meio poroso consolidado, ser caracterizado por um grau de higroscopicidade relativamente alto, resultante da presença em sua estrutura de grande número de micro poros, de importância significativa para os ensaios de adsorção e dessorção de vapor d'água.

## 2.3 - A ARGAMASSA DE CIMENTO E CAL

Trata-se aqui, do estudo das propriedades particulares do cimento e da cal, já que são estes dois os responsáveis pela matriz porosa que liga os grãos de areia para formar a argamassa.

Os cimentos pertencem a classe dos materiais denominados aglomerantes hidráulicos. Esta denominação compreende aqueles aglomerantes que endurecem quando misturados com água e que ao mesmo tempo resistem ao ataque posterior desta. O cimento Portland, o cimento Aluminoso e os cimentos Metalúrgicos são típicos representantes desta classe de materiais.

Os principais componentes do cimento são: a cal, a sílica, a alúmina e o óxido férrico. Destes componentes citar-se-á suas principais características a seguir, para posteriormente se tratar as reações e os produtos de reação que surgem quando se mistura o cimento com a água.

Apresenta-se aqui apenas as características do cimento portland, que foi o utilizado na confecção das amostras de argamassa com o objetivo de mostrar alguns conceitos necessários à posterior compreensão de certos procedimentos adotados no andamento do trabalho.

### 2.3.1 - PRINCIPAIS COMPONENTES.

Quantitativamente o componente mais importante do cimento é a cal, seguida de longe pela sílica, alúmina e por último pelo óxido férrico. Além destes componentes principais, se encontram outros elementos que influenciam de maneira menos acentuada as características do cimento, tais como o óxido de magnésio e o anidro sulfúrico.

A seguir se mencionam algumas das características dos quatro elementos acima citados.

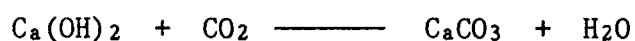
#### A Cal

A cal ou óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) se origina como resultado do aquecimento da rocha calcárea a  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  junto com uma considerável quantidade de gás carbônico de acordo com a seguinte reação.



Com relação à pedra original, a porosidade da cal aumenta consideravelmente pois, o espaço que era ocupado pelo gás carbônico fica vazio. Estes poros são responsáveis pela grande quantidade de água adsorvida durante a reação de hidratação ou extinção da cal. Esta reação dá origem ao hidróxido de cálcio na forma de partículas cuja dimensão característica não supera os  $2\mu\text{m}$  e que apresentam grande elasticidade e constância de volume sob diferentes condições de umidade.

O hidróxido de cálcio é o responsável também pela conhecida reação de carbonatação,



onde o hidróxido de cálcio reage com o gás carbônico do ar para formar carbonato de cálcio e água, modificando portanto a estrutura cristalina e topológica do meio, e conferindo a este maior endurecimento.

Esta é uma reação que se processa de forma bastante lenta, já que o gás carbônico precisa penetrar nos poros para reagir com a grande superfície específica característica destas amostras. Logo, quanto maior a porosidade, a conectividade entre os poros da amostra e a presença de  $\text{CO}_2$  no ar, menor será o tempo necessário para a completa carbonatação de todo o hidróxido de cálcio originalmente presente na amostra. Esta velocidade de reação depende também das condições de temperatura e umidade relativa ambientes [16]. Daian [ 2 ] cita como condições ótimas de reação, temperatura de  $30^\circ\text{C}$  e umidade relativa ambiente de 50% .

#### A Sílica

A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) quartzita ou areia de quartzo funde a  $1900^\circ\text{C}$  para formar o vidro de quartzo. Pode ser considerada uma substância inerte já que reage apenas a altas temperaturas com a soda cáustica para formar compostos solúveis em água.

Estes compostos solúveis, alguns deles presentes no cimento, reagem com a cal e a água formando um gel coloidal de partículas extremamente pequenas de dimensão entre 10 e 200  $\text{\AA}$  e cuja superfície específica chega até os três milhões de  $\text{cm}^2/\text{g}$ , [23].

Essa grande superfície específica é responsável por uma grande interação superficial, devida a forças de Van Der Waals, entre a matriz porosa e as moléculas de água. As moléculas de água adsorvidas perdem assim sua mobilidade, sofrem decréscimos de sua energia livre e alterações em suas

constantes físicas, como por exemplo, no ponto de ebulição que passa a ser superior a 100 °C.

#### A Alumina

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um componente muito encontrado em argilas como o caulim, que apresenta 40 % deste componente em sua composição.

Caracteriza-se por ser uma partícula lisa e impermeável, logo com pequena área superficial, pouca plasticidade e ausência de fenômenos de expansão associados a variações do conteúdo de água.

Da mesma forma que a sílica, a alúmina se une em combinações geliformes com a cal e a água.

#### O Óxido Férrico

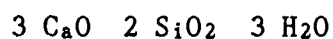
O óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), também muito presente nas argilas atua como fundente, ou seja, permite as combinações químicas indispensáveis para que a formação do cimento se realize a temperaturas muito inferiores àquelas que de outro modo seriam necessárias [23].

Todos estes quatro componentes se encontram no cimento na forma de complexos, assim chamados:

- Silicato tricálcico	3 $\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
- Silicato dicálcico	2 $\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$
- Aluminato tricálcico	3 $\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
- Ferro aluminato tetracálcico	4 $\text{CaO}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{Fe}_2\text{O}_3$

#### 2.3.2 - REAÇÕES DO CIMENTO COM A ÁGUA E A CAL.

São basicamente os silicatos cálcicos que em condições normais de endurecimento formam o disilicato tricálcico hidratado,



uma pasta mineral coloidal que se designa com o nome de "tobermorita" pois sua composição é praticamente idêntica à do mineral que leva o mesmo nome e que é muito raro na natureza. A tobermorita é portanto o principal de uma série de componentes resultantes da hidratação do cimento.

A seguir apresenta-se as principais reações de hidratação do cimento de modo a poder-se estimar através delas a quantidade de água presente nos produtos de hidratação.



- 100 partes em massa de 3 CaO SiO<sub>2</sub> se combinam com 24 partes de água  

$$2 ( 3\text{CaO SiO}_2 ) + 6 \text{H}_2\text{O} \text{ ————— } 3\text{CaO 2SiO}_2 3\text{H}_2\text{O} + 3 \text{Ca(OH)}_2$$
- 100 partes em massa de 2 CaO SiO<sub>2</sub> se combinam com 21 partes de água  

$$2 ( 2\text{CaO SiO}_2 ) + 4 \text{H}_2\text{O} \text{ ————— } 3\text{CaO 2SiO}_2 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca(OH)}_2$$
- 100 partes em massa de 3CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se combinam com 40 partes de água  

$$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{H}_2\text{O} \text{ ————— } 3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$$
- 100 partes em massa de 4CaO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se combinam com 37 partes de água  

$$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{Ca(OH)}_2 + 10 \text{H}_2\text{O} \text{ ————— } 3\text{CaO Al}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O} \\ + 3\text{CaO Fe}_2\text{O}_3 6\text{H}_2\text{O}$$

A partir da estequiometria das reações acima, pode-se estimar teoricamente a quantidade de água quimicamente ligada à pasta aglomerante. Este dado é importante para poder decidir pelo método mais conveniente de secagem das amostras antes dos ensaios de adsorção dessorção.

Vale sempre afirmar que como água quimicamente combinada se entende aquela parte de água ligada aos componentes do aglomerante por meio de ligações covalentes e ou pontes de hidrogênio, e que não pode ser eliminada sem alterar a estrutura cristalina e portanto a estrutura topológica do meio.

De uso de algumas hipóteses simplificativas, Oznersim [23] encontrou valores em torno dos 28 % em peso de água presente na pasta final.

Um método prático para se determinar essa quantidade, consiste em se submeter a pasta a uma secagem a 105°C; a perda nesse processo se designa de água livre ou fisicamente presente, e após isso, a amostra é então levada a 1000 °C na prova de perda por calcinação, onde se perde, descontando a perda original do cimento em pó, a água quimicamente combinada.

Valores obtidos no presente trabalho, em ensaios realizados junto ao departamento de Química da UFSC, para a água quimicamente presente na argamassa endurecida, oscilam em torno dos 2,9 % em peso. Este valor é inferior ao teoricamente calculado, o que se explica a partir da diferença de composição entre a pasta de cimento usada como referência e a argamassa. A argamassa apresenta aproximadamente 73% em peso de grãos de areia (sílica) e conseqüentemente a fração em peso de água química deve ser menor.

Quanto a constituição física dos produtos de hidratação, pode-se observar mediante microscopia eletrônica [24], que logo após a mistura, começa a se formar por toda a superfície granular, uma estrutura vermicular

homogênea composta por micro cristais que tende a preencher todo o espaço compreendido entre os grãos de cimento. Esses micro cristais formam a tobermorita que com o tempo, se torna mais densa até finalmente formar uma estrutura ligante entre os grãos de cimento originalmente separados. Essa união confere à pasta alta superfície específica, podendo atingir valores da ordem dos  $2.000.000 \text{ cm}^2/\text{g}$  [23].

Estudos científicos realizados pela Portland Cement Association mostram que essa grande superfície específica está muito relacionada com a água presente quimicamente [23].

Esta estrutura vermicular muito resistente e homogênea, mostra também uma considerável quantidade de vazios, poros, na ordem de 25 % do volume total, cuja origem é creditada ao processo de secagem ou cura, onde parte da água fisicamente adsorvida é eliminada [ 23 ]. Deste modo, a porosidade final da pasta, relaciona-se à quantidade de água adicionada na mistura, pela chamada "lei de valorização água cimento": a resistência mecânica se reduz com o aumento do quociente água / cimento.

#### 2.4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras de argamassa foram preparadas nas seguintes proporções: oito partes em massa de areia fina lavada, duas partes de cal hidratada marca Minercal, e uma parte de cimento portland marca Votoram. A estas são adicionadas 25 % em peso sobre a massa total, de água. A areia é uma areia de duna coletada a 500 metros da beira do mar na praia da Pinheira, Palhoça/SC, praticamente isenta de materiais solúveis e com diâmetros de grãos entre os  $100 \mu\text{m}$  e  $300 \mu\text{m}$  como mostra a distribuição obtida por Quadri [13] na tabela (2.1).

Após a homogenização efetuada em agitador mecânico tipo bateadeira, a massa foi derramada sobre moldes de madeira onde permaneceu durante os primeiros três dias. No quarto dia as amostras foram desmoldadas e deixadas em condições ambientais durante aproximadamente 60 dias (período de cura).

Utilizou-se solução de fenolftaleína como indicador ácido - base para acompanhar o avanço da carbonatação em todo o domínio da amostra. A verificação da completa carbonatação se fazia necessária, tendo em vista a importante participação desta reação na definição das propriedades estruturais do material.

Tabela 2.1

Distribuição de grãos para a areia utilizada na argamassa. Quadri [13]

Diâmetro ( $\mu\text{m}$ )	105-149	149-210	210-250	250-297
% (em massa)	11	70	10	9

Preparou-se as amostras na forma de paralelepípedos planos com apenas 5 mm de espessura, de modo a dar às mesmas, alta relação área/volume com o objetivo de acelerar nelas os fenômenos físicos estáticos ou de equilíbrio, relativos ao comportamento da umidade, bem como os processos de cura e de eliminação posterior da água fisicamente adsorvida.

## 2.5 - A POROSIDADE

A porosidade  $\phi$ , definida como a razão entre o volume de vazios e o volume total do material, é um índice que mede o volume relativo de poros. Traz de forma geral para estruturas do tipo da argamassa, informações implícitas sobre o grau de conectividade entre os poros, porém nada revela sobre a função distribuição de tamanho de poros.

$$\phi = \frac{\text{volume de vazios}}{\text{volume total}} = \frac{V_p}{V_T} \quad (2.1)$$

Especificamente numa argamassa, a porosidade apresenta também forte correlação com propriedades como, a resistência estrutural, a capacidade de isolamento térmico e ou acústico e a permeabilidade à transferência de umidade (água + vapor).

Encotram-se numerosos métodos de determinação da porosidade de materiais porosos consolidados [37]. No presente trabalho optou-se por um porosímetro de expansão de hélio, segundo a lei de Boyle, por ser este, indicado para amostras que apresentam micro-porosidades.

Os ensaios foram realizados no Centro de Pesquisas da Petrobrás (CENPES) aproveitando recursos e experiência disponível neste centro e também o estágio curricular do graduando Aldomar Pedrini [37].

Como resultado obteve-se valores para a porosidade oscilando em torno de  $\phi = 0.307 \pm 0.005 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ .

## 2.6 - A DENSIDADE APARENTE

A densidade aparente,  $\rho_o$ , ou massa específica aparente no estado seco, expressa a razão entre a massa do meio seco e o seu volume total,

$$\rho_o = \frac{M_s}{V_t} , \quad (2.2)$$

e relaciona-se com a massa específica da matriz sólida do meio,  $\rho_s$ , através da porosidade,  $\phi$ , mediante a formula,

$$\rho_o = \rho_s ( 1 - \phi ) , \quad (2.3)$$

A determinação da densidade aparente foi feita por medição da massa seca e do volume das amostras e posterior cálculo da razão entre elas. Para a pesagem foi utilizada uma balança analítica Sartorius com  $10^{-4}$ g. de resolução. Como padrão de amostra seca utilizou-se aquele resultante da permanência desta durante 24 horas a 200 °C em presença de peneira molecular (seção 3.2). O volume foi determinado pela medição do volume de água deslocado por cada amostra coberta de parafilme, dentro de uma bureta analítica.

Os seguintes cuidados foram tomados de maneira a reduzir a incerteza de medição nestes ensaios:

- i) As amostras foram confeccionadas na forma de pequenos cilindros de 8 a 10 milímetros de diâmetro e com 50 a 60 mm de comprimento de modo a possibilitar a imersão destes na bureta. Entretanto o volume apresentado por estes cilindros era suficientemente grande de maneira a negligenciar qualquer acréscimo deste pela fina camada envoltoria de parafilme utilizada como impermeabilizante.
- ii) Após cada medição, a amostra despida da capa impermeável foi novamente pesada, e somente quando as massas anterior e posterior coincidiam, o ensaio era aceito.
- iii) Erros aleatórios decorrentes da leitura do menisco foram reduzidos repetindo-se diversas vezes o experimento.

Obteve-se assim  $\rho_o = 1.71 \pm 0.05 \text{ g/cm}^3$ .

## 2.7 - CONSIDERAÇÕES RELATIVAS A MODIFICAÇÕES DAS AMOSTRAS

Dentre as possíveis causas de modificações nas amostras, pode-se citar as reações químicas de hidratação do cimento. Estas reações se caracterizam por acontecerem mesmo após alguns meses depois da mistura do cimento com a água, modificando, ainda que levemente, a estrutura cristalina da argamassa. Também a ação da umidade ambiente pode fazer com que uma fração importante da matéria coloidal, passe a um estado microcristalino [25], e certamente atua dissolvendo os carbonatos e outros compostos solúveis presentes.

Mas com certeza, são as mudanças ocasionadas pela reação da carbonatação, as que mais repercutem nos resultados de adsorção-dessorção à temperatura constante. Powers e Brownyard [24] preocupados com os efeitos desta reação, realizaram experiências com pasta de cimento de diversas idades de endurecimento, que mostram que, ainda que mantendo a mesma forma, as curvas de adsorção ( isotermas de adsorção ) apresentam maior conteúdo adsorvido à medida que aumenta o tempo de cura, veja figura 2.1. Este comportamento indica um crescimento da área superficial da pasta à medida que esta sofre a ação da carbonatação.

A temperatura e a pressão atmosférica certamente atuam como catalizadores das reações químicas que se desenvolvem, porém nada foi encontrado a respeito de efeitos diretos que estas possam causar à amostra .

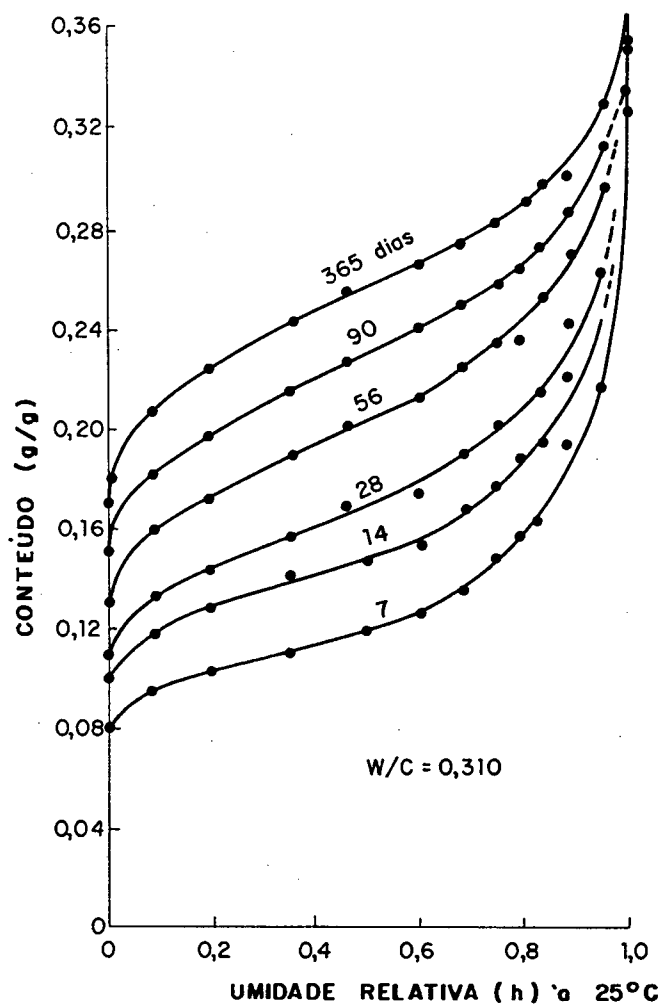


Figura 2.1 Efeito do tempo de cura de uma pasta de cimento no valor dos conteúdos adsorvidos a diferentes umidades. Experimentos realizados por Powers e Brownyard [24].

## CAPÍTULO 3

### EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DESSORÇÃO ISOTÉRMICOS

#### 3.1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são tratados os procedimentos adotados para o estudo da interação entre a amostra porosa em questão e o vapor d'água a diversas pressões relativas.

As isotermas de adsorção e dessorção foram obtidas colocando-se as amostras em câmaras contendo soluções salinas saturadas, com corpo de fundo, sob condições de pressão e temperatura controladas. Foram usadas amostras finas com 5 mm. de espessura, previamente secas de acordo com dois padrões de secagem. A determinação da condição de equilíbrio era verificada previamente pesando-se periodicamente as amostras em balança analítica. Vários experimentos foram realizados, utilizando-se mais de uma amostra para cada ponto, visando medir com segurança a dispersão média experimental.

Um estudo do comportamento do material quando em contato com uma atmosfera com 100% de umidade relativa foi também realizado de maneira a encontrar o valor de saturação da umidade na argamassa.

Os resultados são mostrados na forma de figuras e tabelas junto com comentários a respeito da histerese e do efeito da condição inicial de umidade das amostras na isoterma de adsorção.

#### 3.2 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA OS ENSAIOS

Antes de começar qualquer atividade experimental precisa-se definir com relativo rigor, padrões de experimentação que possibilitem a reprodução dos experimentos em igualdade de condições. No caso do trabalho com uma argamassa, onde, mesmo após bastante tempo de cura, as reações que ainda acontecem alteram algumas de suas propriedades, a reprodução torna-se bastante difícil.

Tendo em vista a necessidade de vários pontos de equilíbrio para se construir as isotermas de adsorção e dessorção, o que implica no uso de dessecadores com amostras e soluções salinas distintas, a uniformidade de material ( amostras, dessecadores e soluções ); e de procedimentos ( métodos

de acompanhamento da cinética, controle de temperatura nos dessecadores ou câmaras com umidade relativa constante, e vedação das mesmas) é determinante para a obtenção precisa dos resultados.

As amostras devem então, possuir características como massa, relação área / volume, tempo de cura ou grau de carbonatação, conteúdo inicial de umidade e procedência, as mais uniformes possíveis. Deste modo pode-se garantir que em cada experimento e entre um e outro, as câmaras possuam em seu interior condições higrotérmicas de adsorção - dessorção as mais idênticas possíveis.

Com esse objetivo, as amostras preparadas como anteriormente descrito, foram confeccionadas na forma de paralelepípedos retangulares com 5 mm de espessura, 50 mm de comprimento e 30 mm de largura. Foram usadas sempre amostras com tempo de cura superior aos 90 dias, de maneira a garantir a carbonatação completa ou quase a totalidade dela.

No entanto, o aspecto mais importante e com certeza determinante para a obtenção de bons resultados é a definição do padrão de massa seca a ser adotado, já que é o conteúdo inicial de umidade da amostra, o que vai ditar se a adsorção vai se dar pela isoterma principal ou por uma das secundárias.

Como é sabido, podemos dividir em dois tipos a água presente no meio poroso: aquela ligada quimicamente e que portanto faz parte da estrutura do meio, e aquela ligada fisicamente por forças de Van der Waals e de retenção capilar que precisa ser retirada completamente para obtermos um meio seco.

Optou-se por adotar dois padrões de secagem para as amostras. Um deles, seguindo Merouani [16] e posteriormente Fernandes [3] no qual a amostra é deixada em contato com sílica-gel a 75 °C durante o tempo necessário à estabilização da massa. Merouani afirma que acima desta temperatura, ocorrem na amostra modificações estruturais causadas possivelmente por perda da água química. No nosso caso, apenas substituiu-se a sílica-gel por peneira molecular 5A, que demonstrou, em testes preliminares, maior poder dessecante. Definiu-se, também a partir de experimentos prévios, como sendo de 7 dias o intervalo de tempo necessário à estabilização da massa.

Num outro método, tentados por afirmações de Taylor [25] e avalizados por testes com o Calorímetro Diferencial de Varredura, (DSC),



submeteu-se a amostra a 200 °C em contato com peneira molecular 5A por 24 horas e definiu-se assim outro padrão de massa seca. Os testes realizados junto ao departamento de Física da UFSC, com o DSC não mostraram qualquer tipo de liberação de água química, quando a amostra foi submetida até 300 °C de temperatura.

Após o tempo definido para a secagem, as amostras foram deixadas dentro de um frasco hermético em contato com peneira molecular em ambiente à temperatura de 30 °C para serem pesadas nessa temperatura. Para a pesagem se utilizou uma balança analítica Sartorius com  $10^{-4}$  g de resolução.

O seguinte ensaio foi realizado três vezes para tentar determinar o método mais eficiente de secagem dentre os dois adotados.

Cinco amostras secas à 75°C junto com cinco amostras secas a 200°C eram colocadas em ambiente com umidade relativa de 63%, por algumas semanas até a verificação do equilíbrio. Após isto, cada lote era secado de acordo com o procedimento inicial. O objetivo era verificar pelo valor da massa seca final, por qual das isotermas secundárias a dessorção tinha se efetuado em cada caso. Aquele que retorna pela isoterma secundária mais próxima da isoterma principal, teria que ter partido de um conteúdo mais alto, indicando que o método utilizado para a secagem era menos eficiente.

### 3.3 - CARACTERÍSTICAS E CONDIÇÕES HIGROTÉRMICAS DAS CÂMARAS DE SORÇÃO

Como câmaras de sorção foram utilizados vidros de 500 cm<sup>3</sup> dotados de tampa com fecho hermético a venda no comércio como frascos para conservas. A substituição dos tradicionais dessecadores por estes vidros se deu em função dos seguintes fatores:

- i) necessidade de aumentar a relação superfície de interface líquido-ar pelo volume livre da câmara, de maneira a minimizar efeitos de perturbações restabelecendo rapidamente o equilíbrio mássico.
- ii) possibilidade de pesagem das amostras conservando estas dentro da própria câmara, reduzindo assim, ao máximo, as perturbações introduzidas no experimento por este processo.
- iii) possibilidade de se alocar dentro da estufa, um maior número de frascos permitindo obter mais pontos de equilíbrio por experimento.

Alguns ensaios de contenção de vácuo e de resistência à evaporação

de solventes voláteis foram realizados com sucesso para se verificar a completa vedação dos frascos utilizados.

A umidade relativa no interior das câmaras foi mantida constante com o uso de soluções salinas saturadas, com corpo de fundo. As câmaras eram colocadas no interior de estufa à 30°C. As variações de temperatura foram medidas tanto no espaço quanto no tempo. A disposição de ventilação no interior da estufa contribuiu para reduzir a flutuação espacial da temperatura que se manteve inferior aos 0.2 °C. Já as flutuações temporais mantiveram-se, durante a totalidade do experimento, em torno dos 0.5°C com esporádicos aumentos deste valor causados por queda de tensão na rede elétrica. Para melhorar o controle e permitir o trabalho com temperatura de 30°C mesmo durante as estações mais quentes, um sistema de refrigeração auxiliar foi acoplado à estufa.

As monitorações de temperatura eram efetuadas por termopares de cobre-constantan e um sistema de aquisição de dados da Hewlett Packard, até o ajuste dos controles; e após isto o acompanhamento temporal era efetuado utilizando-se um termômetro vidro-mercúrio com resolução de 0.05°C, cujo bulbo estava posicionado no interior da estufa.

Os sais usados nos experimentos, todos com grau de pureza para análise (PA), foram escolhidos de acordo com a norma francesa NF X 15-014, e as soluções foram preparadas misturando-se os sais com água destilada e deionizada até a supersaturação e precipitação de corpo de fundo.

O uso dessas soluções, segundo Merouani [16], apresenta duas vantagens:

- baixo coeficiente de temperatura  $dh/dT$ , ou seja, a solução apresenta fraca sensibilidade à variação de temperatura.
- a umidade relativa se mantém constante desde que a solução se mantenha saturada com corpo de fundo. Duarte [38] cita valores de 2% para o desvio médio do valor nominal de umidade da solução.

Utilizaram-se dez soluções salinas, abrangendo a faixa de 7% a 96% de umidade relativa, à temperatura de 30°C.

No apêndice B são apresentadas em concordância com a norma francesa NF X 15-014, as soluções utilizadas e o valor nominal da umidade relativa que elas mantêm em várias temperaturas.

### 3.4 - DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS DE ADSORÇÃO-DESSORÇÃO. RESULTADOS OBTIDOS

Foram necessários vários ensaios completos de adsorção - dessorção para se encontrar a forma ótima de se proceder, de maneira a se obter medidas precisas do conteúdo de umidade nas amostras.

Fatores como molhamento de parte da amostra com a solução salina, perda de massa devido a choques das amostras com as paredes da câmara e entre si, e até mesmo a queda de alguma destas dentro da solução eram comuns e precisaram ser minimizados.

Também a observação de flutuações consideráveis entre um experimento e outro - decorrentes possivelmente de modificações na estrutura da amostra causadas pela ação da umidade nos mecanismos das reações que nela se processam - nos levaram a trabalhar com quatro a cinco amostras por câmara, para assim determinar com maior grau de certeza, as flutuações experimentais do conteúdo de umidade final de cada amostra.

O método utilizado, consistia em se pendurar as amostras, através de um furo pasante em cada uma delas, por um fio de nylon que permitia acoplar o sistema a uma balança analítica. Para segurar as amostras era utilizado um arame de estanho que permitia fácil remoção destas para a pesagem final. Um anel de borracha, atravessado pelo arame de estanho, era colocado entre uma amostra e outra, para evitar o contato entre estas. O sistema utilizado permitia, pela retirada de uma pequena rolha de um furo na tampa das câmaras - por onde o nylon se comunicava com o exterior - a pesagem do conjunto, conservando as amostras no interior das câmaras. Deste modo eram reduzidas, ao máximo, as perturbações introduzidas no sistema pelo processo de pesagem durante o acompanhamento das cinéticas de sorção. Condições de umidade e de temperatura eram mantidas constantes dentro das câmaras, como anteriormente descrito.

Nos experimentos de adsorção, as amostras secas de acordo com os dois padrões de secagem adotados, permaneciam em média cinco a seis semanas até a obtenção do conteúdo de equilíbrio. Após atingir o equilíbrio, as amostras eram pesadas uma a uma, secas e pesadas uma vez mais, na balança analítica sartorius, de modo a detectar possíveis modificações em suas massas secas entre o início e o fim do experimento. Quando isto acontecia, dependendo da ordem de grandeza da modificação, o dado obtido de conteúdo final era eliminado.

Estudos foram efetuados para tentar encontrar uma possível explicação para essas modificações na massa seca. Os resultados obtidos porém, nos fazem crer que tenham sido as manipulações sofridas pelas amostras entre as duas pesagens as principais causas da perda de massa as vezes observada, e não modificações ocorridas na amostra durante o experimento.

Para os experimentos de dessorção, usou-se o mesmo procedimento acima descrito, mas partindo de amostras previamente saturadas com água destilada. Ensaio mostraram não serem necessários mais do que alguns segundos para garantir praticamente a saturação do meio, quando da imersão da amostra em um volume de água não muito superior ao seu próprio volume. Atuando assim, as perdas de compostos solúveis presentes na argamassa, por dissolução na água utilizada para a saturação, eram minimizadas. As amostras permaneceram em média oito a nove semanas até alcançarem o conteúdo final de equilíbrio.

Na figura 3.1 são mostradas algumas fotografias do aparato experimental utilizado na obtenção das isotermas de adsorção e dessorção.

A figura 3.2 mostra uma comparação das isotermas de adsorção para os dois padrões de secagem das amostras adotados. Os experimentos foram realizados colocando-se duas amostras, uma de cada padrão, por câmara de adsorção. As amostras utilizadas eram de mesma procedência e apresentavam igual tempo de cura. Pode-se notar nos resultados, valores levemente maiores de conteúdo adsorvido para as amostras submetidas à 200 °C. Os resultados obtidos mostram consistência física e confirmam a maior eficiência de secagem das amostras, quando estas são submetidas à 200 °C.

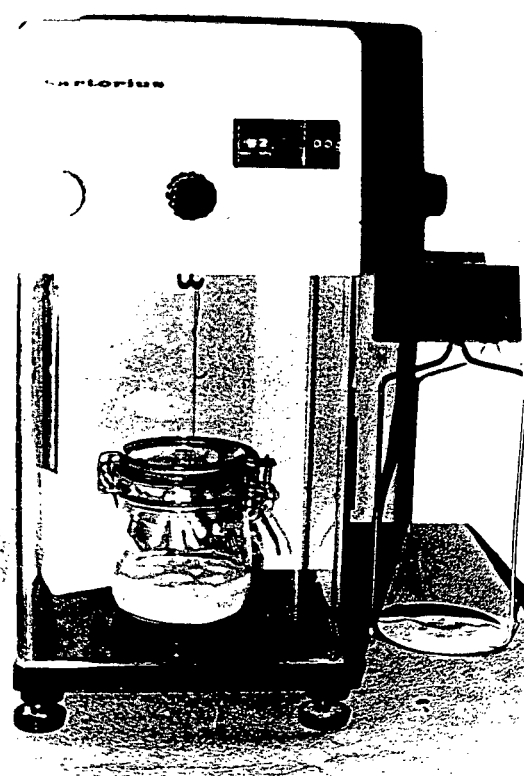
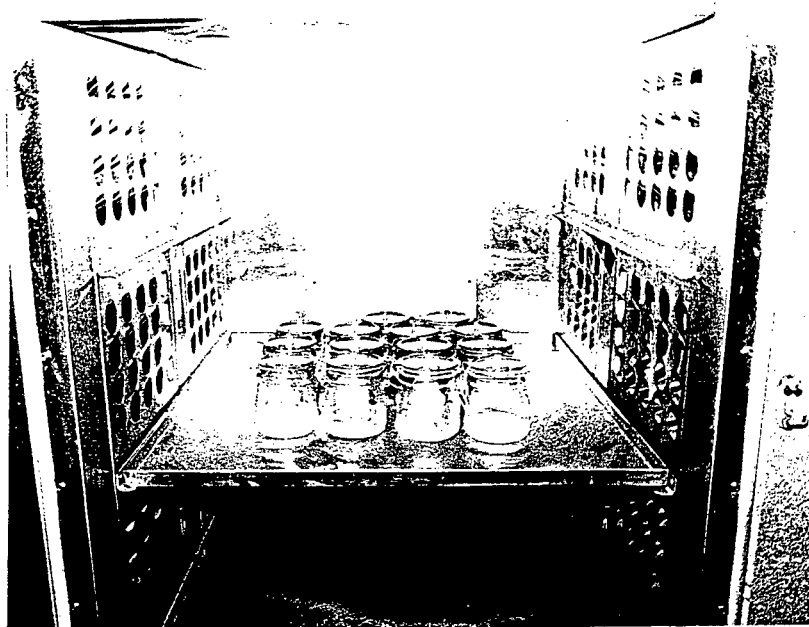


Figura 3.1 Aparato experimental utilizado na obtenção das isotermas de equilíbrio.

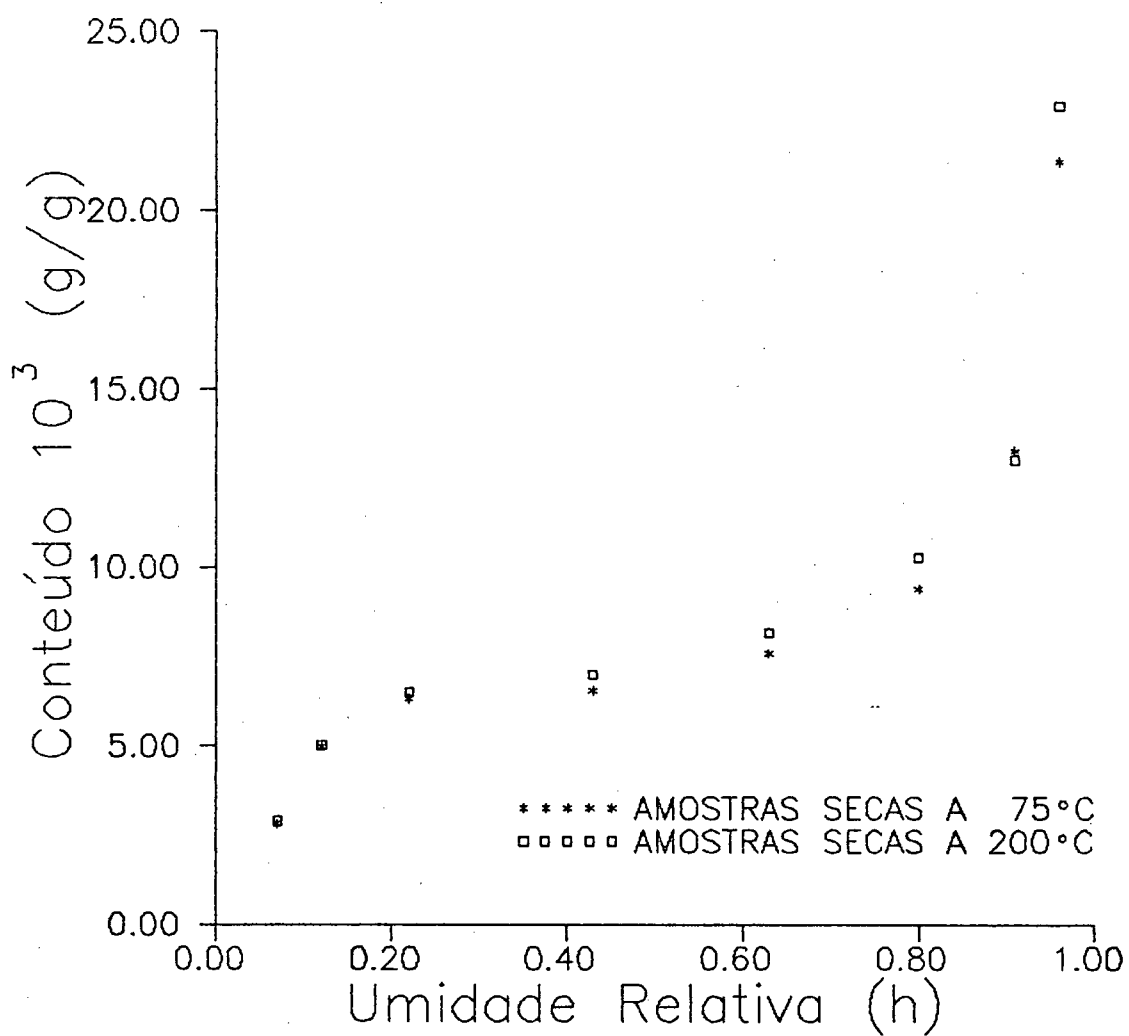


Figura 3.2 Comparação das isotermas de adsorção para os dois padrões de amostra seca. Nota-se que a secagem à 200 °C atinge valores menores para a massa seca.

A figura 3.3 mostra as isotermas de equilíbrio de adsorção dessorção obtidas para o primeiro experimento realizado com amostras secas à 75°C e utilizando-se uma amostra por câmara. A dispersão para cada ponto, corresponde então, à variação observada na massa medida de cada amostra nos últimos 5 a 7 dias do ensaio. Nestes dias a curva da cinética de adsorção apresentava derivada muito pequena, indicando que o equilíbrio dinâmico tinha sido atingido. Observa-se claramente, o fenômeno da histerese a partir dos 35% - 40% de umidade relativa.

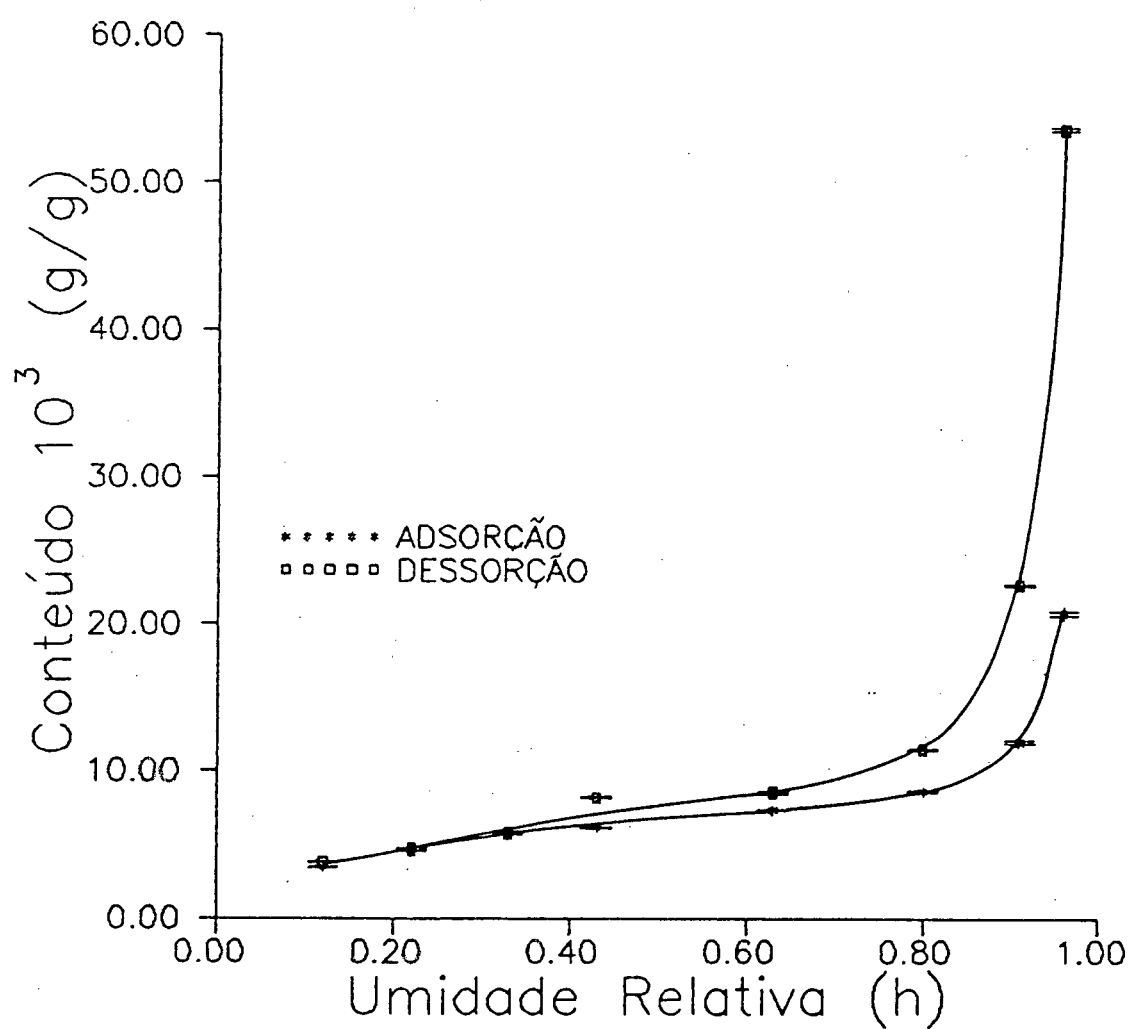


Figura 3.3 Isotermas de equilíbrio para o primeiro experimento realizado com amostras secas à 75 C. A histerese fica evidente a partir de  $\approx 30\%$  de UR.



Na figura 3.4 são apresentadas as isotermas de equilíbrio mostrando os valores médios e as dispersões encontradas em três corridas de adsorção e dessorção com amostras secas à 75 °C. Uma das corridas corresponde à primeira, realizada com uma única amostra por câmara, enquanto que as outras duas foram realizadas posteriormente, cada uma com quatro amostras por câmara. Como consequência dos distintos períodos em que foram realizadas as três corridas, as amostras, todas da mesma procedência, diferiam entre cada corrida no tempo de cura. Observa-se muita intersecção entre as isotermas, como decorrência do amplo espalhamento dos resultados experimentais. A dispersão corresponde ao desvio padrão do conteúdo de umidade final, calculado para cada ponto entre as amostras dos distintos experimentos, e não leva em conta, as flutuações resultantes da dinâmica do equilíbrio.

O comportamento da isoterma que se assemelha ao tipo V da classificação de Brunauer (seção 1.2) é típica de materiais porosos não fortemente higroscópicos, como é o caso da argamassa aqui analisada. A pequena taxa de crescimento do volume adsorvido, observada para valores de umidade relativa abaixo dos 80% é creditada ao aumento de espessura da camada fisicamente adsorvida na superfície dos poros. Já a condensação capilar é colocada em evidência a partir do acentuado crescimento do conteúdo de umidade adsorvido, observado nas isotermas de adsorção das figuras 3.3 - 3.5 a partir de valores de umidade relativa superiores a 80%. Este comportamento sugere uma contribuição desprezível dos microporos para o estabelecimento da isoterma de adsorção, dentro de uma faixa importante de umidades relativas.

A tabela 3.1 mostra os resultados experimentais do valor do conteúdo final, para cada umidade relativa, e as dispersões experimentais encontradas para as três corridas mencionadas. Decorrente de acidentes experimentais, alguns pontos foram perdidos, impossibilitando o cálculo das dispersões para alguns valores de UR.

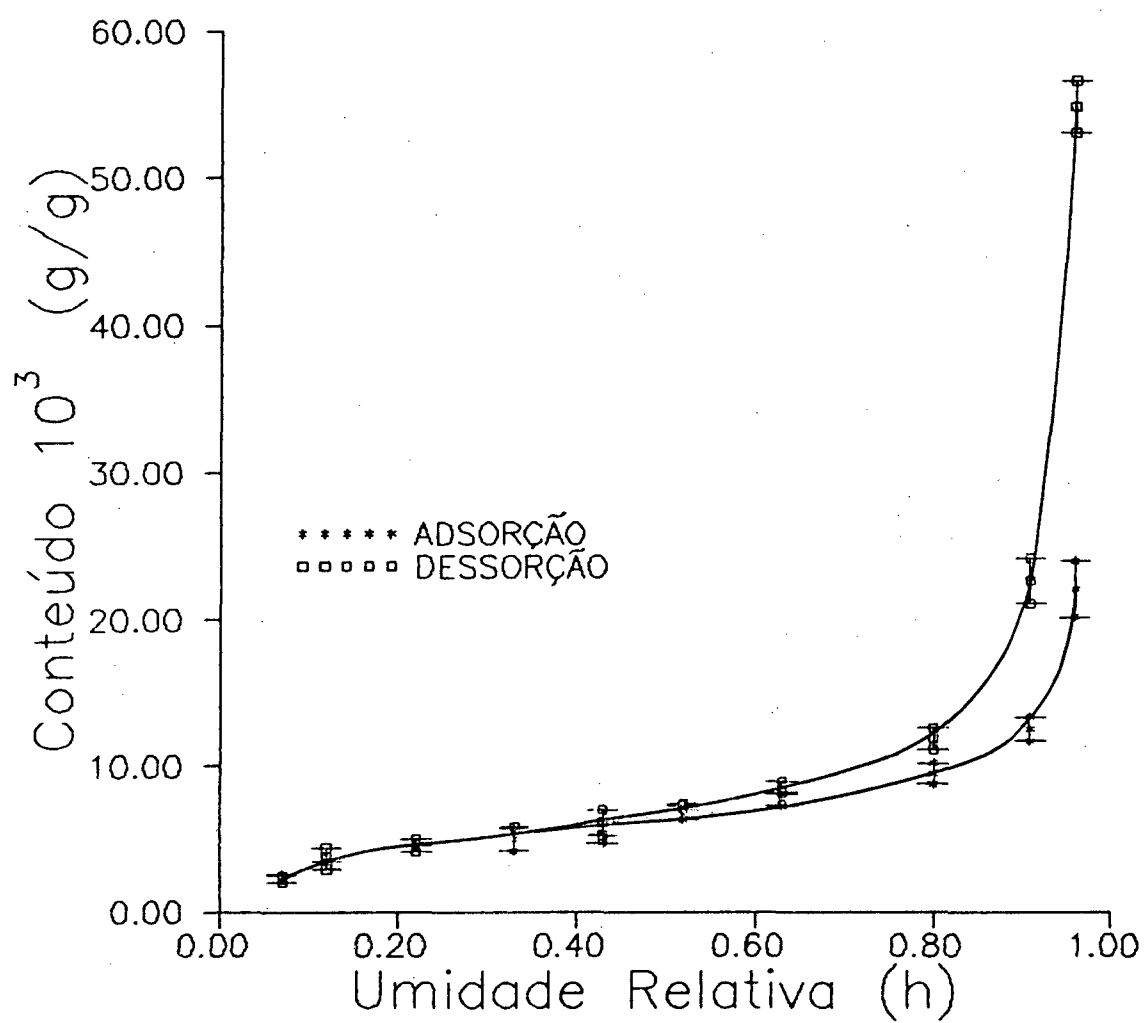


Figura 3.4 Isothermas de equilíbrio indicando os valores médios para três experimentos e as dispersões encontradas para cada ponto experimental. Amostras secas à 75 °C

Tabela 3.1  
 Resultados Experimentais para as isotermas  
 de Equilíbrio. Amostras secas a 75 °C.

Adsorção

UR[%]	Conteúdo [g/g]	s	Flutuação[%]
07	0,0026	—	—
12	0,0035	—	—
22	0,0045	0,0001	1,15
33	0,0049	0,0008	15,90
43	0,0054	0,0008	13,90
52	0,0066	0,0003	5,28
63	0,0074	0,0004	5,18
80	0,0093	0,0009	9,40
91	0,0125	0,0008	6,66
96	0,0221	0,0019	8,69

Dessorção

UR[%]	Conteúdo [g/g]	s	Flutuação[%]
07	0,0023	0,0002	10,53
12	0,0036	0,0007	19,95
22	0,0045	0,0004	8,73
33	0,0058	—	—
43	0,0061	0,0009	14,28
52	0,0073	0,0001	0,96
63	0,0085	0,0004	4,38
80	0,0118	0,0007	6,19
91	0,0226	0,0015	6,82
96	0,0549	0,0018	3,20

A figura 3.5 e a tabela 3.2 mostram as isotermas de equilíbrio médias e as dispersões, medidas usando-se amostras secas à 200 °C de acordo com o segundo padrão de secagem. A histerese é colocada em evidência a partir dos 30% de umidade relativa, sendo que ao contrário do observado na figura anterior, nesta, o afastamento entre as curvas de adsorção e dessorção é significativamente mais amplo do que a dispersão dos resultados experimentais obtidos para cada curva. As isotermas mostradas correspondem aos resultados encontrados em três corridas diferentes, com quatro a cinco amostras por corrida.

Amostras com diferente tempo de cura com relação àquelas secas à 75 °C foram utilizadas nestes ensaios, porém as três corridas foram realizadas simultaneamente de maneira a evitar possíveis dispersões resultantes de diferentes tempos de cura entre as amostras das mesmas.

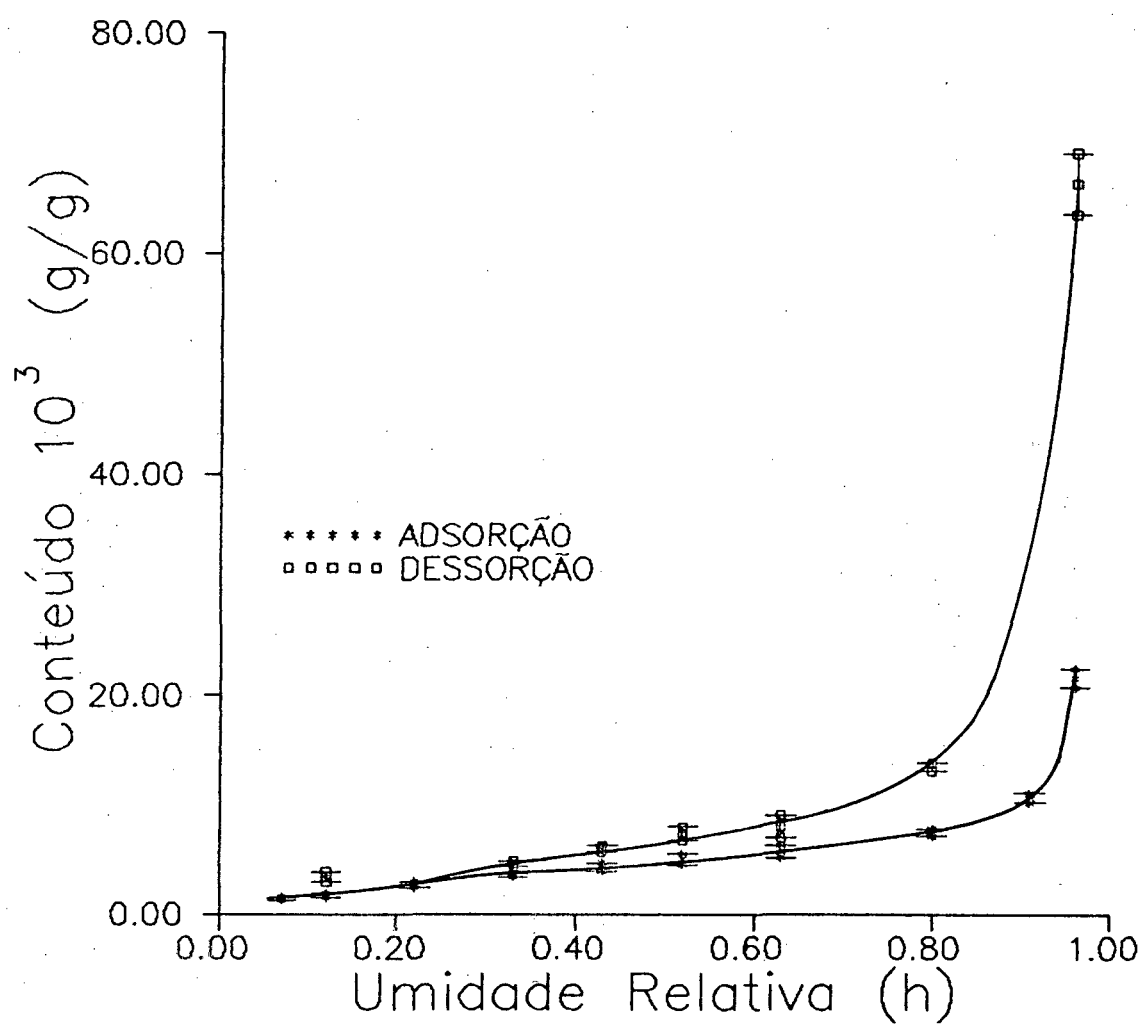


Figura 3.5 Isothermas de equilíbrio indicando os valores médios e as dispersões para cada ponto experimental. A histerese começa a ser notada a partir de  $\approx 30\%$  de UR. Amostras secas a  $200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 3.2

Resultados Experimentais para as isotermas  
de Equilíbrio. Amostras secas à 200 °C.

## Adsorção

UR[%]	Conteúdo [g/g]	s	Flutuação[%]
07	0,0014	0,0001	8,47
12	0,0017	0,0002	10,75
22	0,0027	0,0003	10,03
33	0,0035	0,0002	4,68
43	0,0043	0,0003	8,37
52	0,0050	0,0005	10,17
63	0,0057	0,0005	9,68
80	0,0074	0,0003	4,12
91	0,0106	0,0004	4,15
96	0,0216	0,0008	3,91

## Dessorção

UR[%]	Conteúdo [g/g]	s	Flutuação[%]
12	0,0034	0,0005	13,72
33	0,0046	0,0002	5,17
43	0,0059	0,0003	4,87
52	0,0073	0,0006	8,17
63	0,0080	0,0010	12,82
80	0,0134	0,0004	2,95

### 3.5 - OBTENÇÃO DO CONTEÚDO DE SATURAÇÃO.

#### EQUILÍBRIO A 100% DE UMIDADE RELATIVA

Há duas maneiras de se realizar um ensaio para se obter um meio poroso completamente saturado em água. Sumergindo este num recipiente com água, ou colocando-o em contato com um ambiente a 100% de umidade relativa. Igualmente nos dois casos, algumas dificuldades estão associadas à obtenção da saturação completa, e conseqüentemente do conteúdo de umidade na saturação, de um material como a argamassa de cimento e cal. No primeiro caso, são três as principais dificuldades encontradas : a perda de massa seca como consequência da dissolução dos compostos solúveis da amostra na água; o aprisionamento do ar inicialmente presente no interior dos poros como resultado da invasão da água por todas as faces da amostra e da condição de estabilidade de um interface (ar+água) que impede o borbulhamento de todo o ar preso ; e por último a obtenção, como resultado do molhamento direto, de meniscos de curvatura invertida nos poros em contato com as superfícies externas, associados à presença de água livre, que fornecem um conteúdo de saturação maior do que o real, já que a saturação é definida como o estado limite no qual, uma vez todos os poros preenchidos de água, aqueles poros em contato com as superfícies externas apresentam menisco plano. No segundo caso, a maior das dificuldades reside em se atingir o equilíbrio a 100% de umidade relativa, já que alguns poros podem permanecer termodinamicamente estáveis como sistemas bifásicos (ar+vapor) mesmo para valores de umidade relativa muito altos. Considerando-se os poros como esferas, poros com diâmetro superior a 2000 Å sofrerão condensação capilar apenas quando a umidade relativa for superior a 99.5 % (veja seção 5.3).

No presente trabalho, vários cuidados foram tomados de maneira a reduzir os erros introduzidos pelas dificuldades em se obter a saturação. Entretanto, a significativa dispersão dos resultados encontrados e o importante papel que o valor do conteúdo de saturação representa na obtenção da distribuição de diâmetro dos poros, indicam a necessidade de se dedicar maior atenção a este estudo em trabalhos futuros.

Para se obter a saturação das amostras mediante imersão em água dois ensaios foram realizados. No primeiro deles, após a imersão por alguns segundos em água destilada, as amostras eram colocadas no interior de

uma câmara com água em contato com um ambiente com umidade relativa muito próxima dos 100% - de fato 100% até a abertura da câmara para a colocação das amostras - para promover a dessorção da água livre depositada na superfície. Desta forma eliminava-se o problema da sobre-estimação do conteúdo adsorvido, entretanto ainda persistia o problema do aprisionamento do ar. Tanto o processo de imersão, como o de dessorção foram realizados à 30 °C . Obteve-se desta forma, mediante determinação gravimétrica, um conteúdo de  $0.140 \pm 0.001 \text{ cm}^3/\text{g}$ . No segundo ensaio a embebição foi realizada de maneira a possibilitar a expulsão do ar presente nos poros. As amostras planas, colocadas num recipiente, eram lentamente inundadas pela adição de água destilada, de maneira a que somente no final da adição, feita mediante pipeta volumétrica, todas as faces estivessem em contato com a água líquida. Após isto, era repetido o mesmo procedimento acima descrito, para se promover a dessorção da água livre depositada na superfície das amostras. Obteve-se assim um conteúdo de umidade de  $0.1398 \pm 0.02 \text{ cm}^3/\text{g}$ . A alta dispersão encontrada e também o longo tempo requerido para se atingir o equilíbrio no interior das câmaras, onde ao invés da dessorção se verificou uma lenta cinética de adsorção, nos levam a crer que sem um diferencial considerável de pressão as amostras não se saturam nos poucos segundos de contato com a água. É importante frisar que a limitação do tempo de contato visava reduzir ao máximo a dissolução de compostos solúveis presentes na argamassa de cimento e cal.

Para a obtenção da saturação mediante o contato com ar saturado, várias amostras secas foram colocadas no interior de um dessecador com água destilada, inicialmente em equilíbrio com seu vapor, instalado no interior de uma estufa ventilada com temperatura controlada em  $30 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$  . As amostras foram secas à 75°C e 200°C de acordo com os dois padrões de secagem adotados neste trabalho. Ventilação no interior do dessecador foi utilizada para acelerar a cinética de adsorção. O reaparecimento após algumas semanas de pequenas gotículas de água adsorvidas nas paredes do dessecador, presentes antes da introdução das amostras no mesmo, indicava que o equilíbrio entre a atmosfera no interior da câmara e os poros superficiais tinha sido alcançado. Assim alguns dias depois da observação deste fenômeno as amostras começaram a ser pesadas até verificar o estado final de equilíbrio. Após um período de três meses o estado de equilíbrio foi praticamente atingido, e obteve-se um valor para o conteúdo de umidade de



$0.1704 \pm 0.0086 \text{ cm}^3/\text{g}$  (correspondente a  $0,2914 \pm 0,0147 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ , ou a 94,92% do volume total dos poros).

Em função da menor incerteza de medição associada a este experimento - realizado com 30 amostras - o valor acima é considerado no presente trabalho como o conteúdo de saturação ou volume adsorvido a 100% de umidade relativa, tanto para os experimentos de adsorção realizados com amostras secas à  $75^\circ\text{C}$  como para aqueles realizados com amostras secas à  $200^\circ\text{C}$ . De fato, não se encontrou variações superiores à dispersão experimental entre os valores obtidos com as amostras secas à  $75^\circ\text{C}$  e à  $200^\circ\text{C}$ .

Simultaneamente a este último ensaio, outros dois experimentos de adsorção a 100% de umidade relativa, foram realizados em duas temperaturas diferentes de modo a se investigar a influência da temperatura sobre a cinética de equilíbrio. A não ser por variações da solubilidade do ar na água com a temperatura, não existe razão física para que os conteúdos de umidade na saturação sejam diferentes quando o mesmo material é submetido a diferentes temperaturas. A temperatura poderá influir apenas na cinética do processo de adsorção, uma vez que o conteúdo de saturação depende apenas de  $\rho_1$  = densidade da água,  $\phi$  = porosidade e  $\rho_0$  = densidade a seco do material.

A figura 3.6 mostra os resultados da cinética de adsorção do vapor d'água para as duas séries de experimentos realizados nas temperaturas de  $5^\circ\text{C}$  e  $30^\circ\text{C}$ , respectivamente. Os experimentos foram realizados durante um período de 6 meses e mostram que uma redução na temperatura contribui significativamente para a redução do intervalo de tempo necessário para se alcançar o equilíbrio. As cinéticas mostram que à temperatura de  $5^\circ\text{C}$  o equilíbrio é atingido após um período de 80 dias, enquanto que a  $30^\circ\text{C}$  o período de 6 meses, aparentemente, não foi suficiente para se atingir o equilíbrio, tendo em vista a pequena inclinação que a cinética ainda apresenta.

No experimento a  $5^\circ\text{C}$  se atingiu um conteúdo de umidade de  $0,1822 \text{ cm}^3/\text{g}$  que corresponde a uma porosidade de  $0,31 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  ligeiramente superior à obtida pelo porosímetro de expansão. A  $30^\circ\text{C}$  se obteve  $0,1735 \text{ cm}^3/\text{g}$  também superior ao  $0,1704 \text{ cm}^3/\text{g}$  considerado como conteúdo de saturação a 100 % de umidade relativa neste trabalho. Associado ao fato de terem sido usadas apenas 5 amostras por câmara, os resultados destes experimentos visam mostrar apenas qualitativamente o comportamento das cinéticas de adsorção.

A diferença observada entre as duas cinéticas de adsorção pode, possivelmente, ser explicada a partir dos seguintes fatores:

- a redução da temperatura tende a "empurrar" a isoterma de adsorção para cima durante o processo de adsorção (figura 3.7), aumentando a diferença de potencial entre a superfície e o centro das amostras. Os experimentos de adsorção a 100% de umidade relativa a baixas temperaturas foram realizados exatamente para comprovar este fenômeno teoricamente esperado.
- a solubilidade do ar na água aumenta com a diminuição da temperatura, o que permite a dissolução do ar retido nos poros com maior facilidade em temperaturas menores.

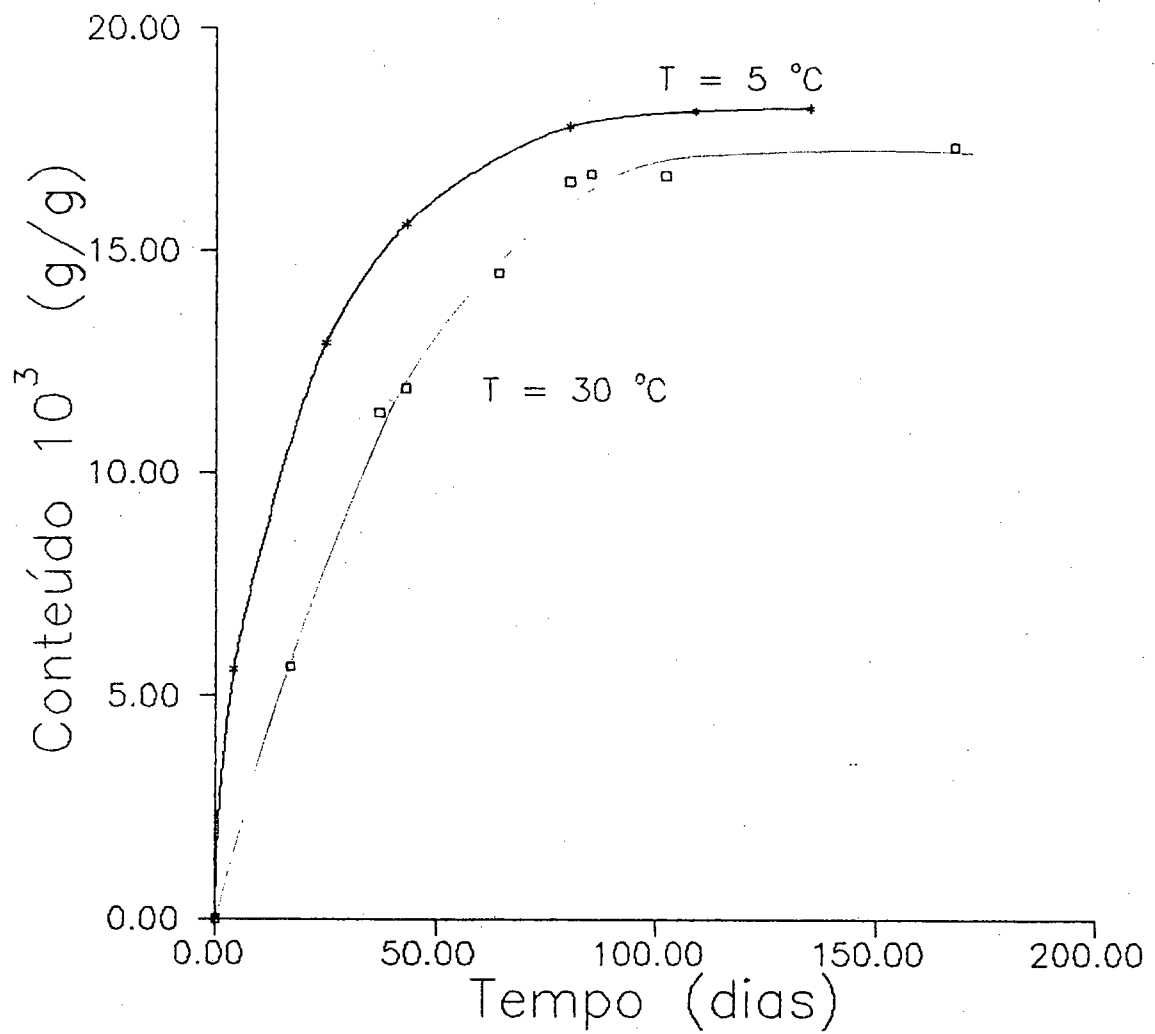


Figura 3.6 Cinéticas de adsorção de vapor d'água a 100% de umidade relativa por uma argamassa de cimento e cal nas temperaturas indicadas.

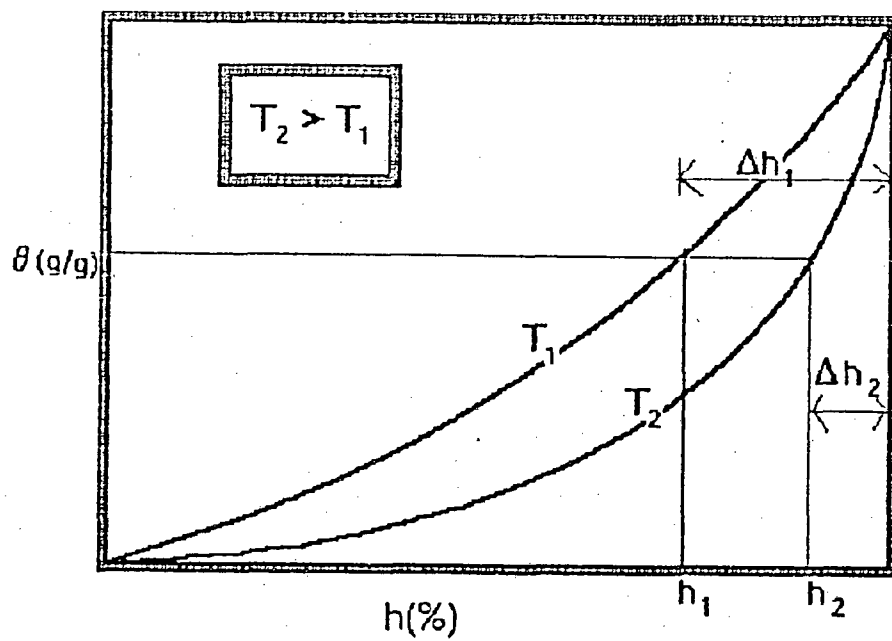


Figura 3.7 Influência da temperatura sobre as isotermas de adsorção.  $\Delta h$  indica a diferença de potencial entre a superfície da amostra e um ponto interno cujo conteúdo é  $\theta$ .

## CAPÍTULO 4

### DETERMINAÇÃO DA MICROESTRUTURA DO MEIO A PARTIR DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

#### 4.1 - INTRODUÇÃO

O estudo dos fenômenos físicos fundamentais referentes à fixação e transferência de umidade em um meio poroso, exige a caracterização da estrutura do meio enquanto espaços vazios de diferentes dimensões conectados de acordo com uma configuração topológica.

Neste capítulo é apresentada a técnica de caracterização da estrutura topológica do meio, a partir de micrografias obtidas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV).

O constante progresso da informática na área de processamento e análise de imagens, faz da microscopia eletrônica de varredura, uma técnica importante no estudo da estrutura de materiais porosos. Trabalhos com esta técnica possibilitam a reconstituição da topologia de espaços porosos, através de modelos estatísticos tridimensionais, [26,27,34].

Inicialmente são apresentados o princípio de funcionamento do MEV e os métodos de preparação das amostras para a análise, para finalizar com a apresentação e interpretação da micrografias obtidas. A função distribuição de diâmetro de poros é obtida a partir de uma análise quantitativa manual das diversas fotografias.

#### 4.2 - O MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

Inumeras foram as tentativas e os métodos empregados para se obter imagens que reproduzissem com fidelidade a estrutura porosa do meio, a partir de microscopia ótica. Todas esbarraram no mesmo problema, a resolução em torno dos 10  $\mu\text{m}$  não permitia a visualização dos poros que fazem parte da pasta de ligantes, que une os grãos de areia na argamassa.

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento desenvolvido recentemente que permite a observação e análise de superfícies, por meio de imagens tridimensionais que se obtém por um sistema ótico eletrônico, cujo poder de ampliação permite resoluções da ordem dos 100 Å.

Basicamente o MEV é constituído dos seguintes módulos:

- Uma coluna ótica-eletrônica geradora de um feixe de elétrons finamente colimados que incidem sobre a superfície da amostra.
- Um sistema de deflexão duplo do feixe eletrônico.
- Um sistema de detecção dos sinais originados a partir da superfície da amostra
- Um sistema eletrônico de ampliação destes sinais
- Um sistema de visualização de imagens usando tubos de raios catódicos

As bobinas do sistema de deflexão deslocam o feixe elétrico sobre uma região da amostra, mediante uma varredura horizontal e outra vertical. Os sinais emitidos pela amostra alcançada pelo feixe são detectados e amplificados. Se com estes sinais amplificados se modula a intensidade de um feixe incidente no tubo de raios catódicos, se terá na tela um registro das variações de emissão nos distintos pontos da amostra. As zonas claras e escuras sobre a tela, constituem a imagem que por variações de intensidade sugerem ao observador sensações de relevo (elevações e depressões) correspondendo, com muito boa aproximação, à topografia da superfície observada.

Dentre os vários modos de operação do MEV, no presente trabalho optamos pelos modos emissivo e refrativo. No modo de operação emissivo, o sinal detectado é a emissão de elétrons secundários pela superfície da amostra, enquanto que, no modo refrativo são detectados os elétrons retrodifundidos, que são elétrons de alta energia.

Ambos modos são sensíveis a variações de topografia da amostra e a variações de composição. Mas o contraste topográfico é o dominante no modo emissivo. Este é o modo mais utilizado quando se deseja obter imagens claras, definidas e bem focalizadas. Por outro lado, o modo refrativo é mais eficiente para detectar variações na composição da amostra, podendo porém, revelar pequenas rugosidades não visíveis no modo emissivo.

Os melhores resultados foram obtidos com o MEV operando no modo emissivo, fornecendo uma melhor definição do espaço poroso em relação à matriz sólida, com uma resolução ao olho humano de aproximadamente 300 Å (micrografias com ampliações de 12500 X).

Os trabalhos foram efetuados na Comisión Nacional de Energia

Atômica, Buenos Aires - Argentina, junto ao Departamento de Materiales. Foi utilizado um MEV marca Philips modelo PSEM 500 e mais de 90 fotografias foram feitas até encontrar o padrão de definição desejado. Por uma particularidade do aparelho micrografias com aumentos de 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, e 12500 vezes foram obtidas.

Maiores detalhes sobre princípio de funcionamento e interpretação de imagens de um microscópio eletrônico de varredura, são apresentados no apêndice A.

#### 4.3 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA A MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Para a determinação da função distribuição de diâmetro de poros a partir das micrografias é necessário trabalhar com amostras que apresentem superfície polida, porém, conservando as depressões (poros) de maneira a permitir a formação de contraste.

O processo de preparação das amostras foi bastante complicado envolvendo vários meses de cronograma, nos quais, contatos de interação foram feitos com diversos centros de pesquisa na área. O estágio curricular do acadêmico Aldomar Pedrini [37] junto ao centro de Pesquisas da Petrobrás (CEMPES) foi o suporte do procedimento. Contatos posteriores com o Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) aprimoraram a técnica.

O objetivo era a preparação de amostras com superfícies isentas de riscos e livres dos pós abrasivos permitindo a observação de uma imagem clara e perfeita ao microscópio, da estrutura topográfica original da amostra.

Entretanto, a presença na argamassa de duas fases ( grãos de areia + pasta de ligantes ) com durezas diferentes e de natureza quebradiça, dificulta a obtenção de uma superfície plana e isenta de deformações. Este aspecto tende a ocasionar trincas e arrancamentos que devem ser reduzidos com subseqüentes estágios de polimento. A figura 4.1 mostra as deformações causadas na superfície da amostra durante os estágios de desbaste e polimento.

Para uma preparação adequada, torna-se necessário uma boa razão de desbaste ocasionando a menor deformação possível. Fez-se uma impregnação das amostras com resina, de maneira a fornecer à superfície, a resistência mecânica necessária para suportar o desbaste sem arrancamento dos grãos. A experiência nos mostrou que o uso de diamante como agente abrasivo, aplicado sobre um disco de polimento, apresenta o melhor acabamento.

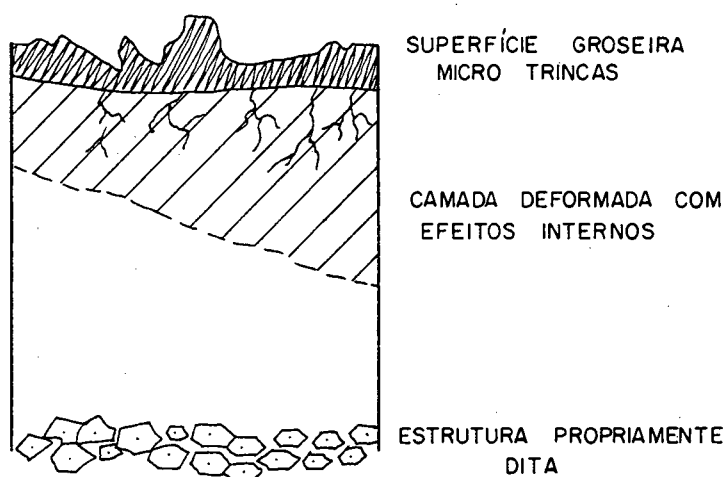


Figura 4.1 Esquema mostrando as deformações causadas na superfície da amostra durante os estágios de desbaste e polimento.

Foram confeccionadas amostras na forma de bolachas cilíndricas com aproximadamente 2 cm. de diâmetro para facilitar a operação durante os polimentos.

O procedimento adotado foi basicamente dividido em: impregnação da amostra, desbaste e polimento da amostra e evaporação da resina impregnada.



#### 4.3.1 - IMPREGNAÇÃO DAS AMOSTRAS

A impregnação da amostra por um polímero, resina epoxi, foi efetuada para possibilitar o polimento. Dentre as várias resinas experimentadas, a resina epoxi araldite XGY da Ciba Geigy diluída com 10% de álcool etílico P.A. apresentou os melhores resultados.

Inicialmente, as amostras foram submetidas à secagem em estufa à temperatura de 120 °C em contato com peneira molecular durante 48 horas. Uma vez secas, foram levadas a um dessecador, acoplado a um sistema de alto vácuo, onde permaneceram por uma hora, submetidas a uma pressão de  $\approx 3$  mm de Hg. Após este tempo, a resina, previamente aquecida de maneira a diminuir sua viscosidade, era adicionada dentro do dessecador sob vácuo, sem se permitir o ingresso de ar no sistema.

Estando as amostras inundadas de resina, a torneira do dessecador era aberta, de maneira a aumentar a pressão, que atuava no sentido de favorecer a infiltração da resina, no espaço poroso. Após isto, novamente o sistema era submetido a vácuo por apenas alguns minutos, para retirar possíveis bolhas, resultantes da evaporação flash do álcool. Terminada a operação, as amostras permaneciam em repouso durante um intervalo de 24 horas, necessário para a completa polimerização da resina.

A figura 4.2 mostra uma fotografia da bancada experimental utilizada durante a impregnação.

#### 4.3.2 - DESBASTE E POLIMENTO DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.

O polimento foi feito em várias etapas. Na primeira etapa, o desbaste foi realizado com lixa 600 de carvão de silício, para eliminar a camada de resina sobre a superfície, resultante da impregnação. Para isto se utilizou uma bancada politriz de alta velocidade de rotação e água como lubrificante. Cuidados eram tomados para evitar chegar ao relevo da amostra, tendo em vista os efeitos desastrosos que isto provocaria em sua superfície.

Na segunda etapa, após remoção dos pós abrasivos da etapa anterior através de uma fonte de ultra-som, deu-se início ao polimento com pasta de diamante de 15  $\mu\text{m}$  de granulometria.

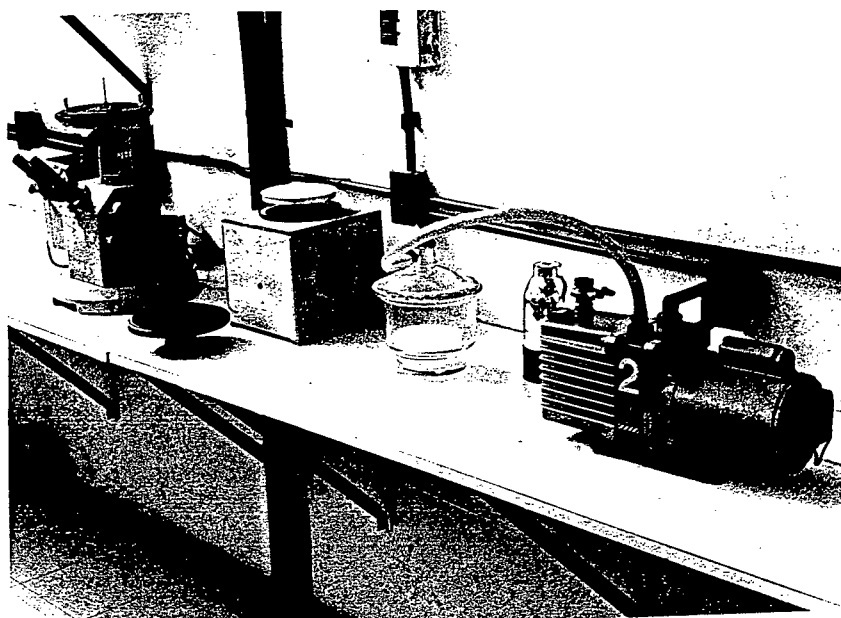


Figura 4.2 Bancada experimental de impregnação das amostras.

O polimento foi realizado em bancada politriz, sobre pano de seda sintética, cuja superfície dura é indicada para amostras de natureza cerâmica. A técnica adotada consiste em se friccionar com moderada pressão a amostra sobre o pano. Movimento circular em sentido oposto ao da rotação do prato é imposto à amostra de maneira a se conseguir um polimento uniforme. É utilizado como lubrificante um fluido a base de álcool isopropílico, indicado por sua baixa polaridade, para trabalhos com materiais solúveis em água. Em média foram dispendidas de 20 a 25 horas de polimento por amostra nesta etapa.

Numa terceira etapa, o polimento foi realizado utilizando-se pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$  de granulometria, sobre pano de veludo sintético, cuja superfície é menos dura do que a do pano anterior. Os mesmos movimentos circulares, porém com pressões de trabalho menor, eram impostos às amostras. Tempos da ordem de 5 a 7 horas por amostra foram dispensados a esta etapa.

Na quarta etapa, com pasta de diamante de 6  $\mu\text{m}$  de granulometria, trabalhou-se nas mesmas condições da etapa anterior por aproximadamente 3 a 4 horas por amostra.

Na quinta etapa se trabalhou com pasta de diamante de 3  $\mu\text{m}$  de granulometria, sobre um pano de veludo fixado sobre uma placa de vidro plano. A partir desta etapa o polimento foi realizado manualmente, friccionado-se levemente a amostra sobre o pano e descrevendo trajetórias circulares ou na forma de um oito. Esta etapa foi realizada duas vezes, variando-se a concentração de cristais no pano mediante adição de maior quantidade de fluido lubrificante. O polimento com baixa concentração de cristais remove pouco material da amostra, e é aconselhado para eliminar rebarbas. Esta foi a etapa mais delicada do processo já que é a última que ainda remove material da amostra, uniformizando sua superfície. O tempo médio gasto nesta etapa foi de 3 a 4 horas por amostra.

Na sexta e última etapa, um polimento manual sobre um pano supra-brando de pelos baixos, foi realizado com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$  de granulometria. A rigor o acabamento obtido usando-se cristais de diamante com 3  $\mu\text{m}$  de granulometria, é o suficiente uma vez que amostras de natureza cerâmica não são suscetíveis a riscos microscópicos. Também a utilização da microscopia eletrônica de varredura para a análise dispensa a necessidade de se ter superfícies extremamente polidas. Esta etapa foi efetuada apenas com o intuito de dar brilho à superfície de resina sobre os poros, de maneira a melhorar o contraste da imagem obtida num microscópio ótico.

Sempre entre uma etapa e outra as amostras foram submetidas a limpeza com ultra-som de modo a retirar os cristais de diamante aderidos à superfície ou presos em possíveis depressões apresentadas pela amostra. O procedimento visa evitar a contaminação dos panos das etapas seguintes com cristais de granulometria maior à correspondente e conseqüentemente riscos mais profundos. Como fluido de limpeza se usou tetracloreto de carbono, de maneira a reduzir a possibilidade de dissolução de carbonatos e outros compostos solúveis presentes na amostra.

Como critério para o pulo de uma pasta para outra de granulometria menor, se utilizava o contraste e a distância entre dois planos de foco da superfície, estimada pelo sistema de comando coaxial de focalização de um microscópio metalográfico.

#### 4.3.3 - EVAPORAÇÃO DA RESINA IMPREGNADA.

Em função do princípio de funcionamento do MEV (Apêndice A) as amostras devem ser submetidas a um processo que retire a resina impregnada, permitindo que a topografia original do meio seja explorada.

O processo adotado consistiu na evaporação da resina em atmosfera isenta de oxigênio e sob vácuo como se detalha: partes da amostra inicial, destacadas através de corte com disco diamantado de baixa densidade, são colocadas uma por vez, no interior de um tubo de quartzo acoplado a um sistema de alto vácuo. Uma estrutura móvel sustenta o tubo e permite seu deslocamento para o interior de uma estufa com temperatura controlada. Após a introdução da amostra o sistema de vácuo é acionado e um vacuómetro analógico de alta precisão fornece o valor da pressão interna. Sob vácuo então, o tubo é inserido dentro da estufa por um intervalo de tempo suficiente à evaporação completa da resina presente.

O tempo de permanência, a temperatura do forno e a pressão interna no tubo, são variáveis que precisam ser muito bem definidas para se obter bons resultados. Verificou-se que pressões superiores aos 70  $\mu\text{m}$  de mercúrio, possibilitam reações de combustão ou oxidação, com a carbonização da superfície da amostra.

Vários testes foram realizados e encontrou-se como condições ótimas de operação : pressão interna de 10  $\mu\text{m}$  de mercúrio e permanência durante não mais de 15 minutos a 350°C.

O acionamento de uma bomba difusora de mercúrio junto com a bomba de alto vácuo alternativa, se fez necessário para atingir valores tão baixos de pressão interna. O tempo superior a 8 horas que o sistema requeria para atingir os 10  $\mu\text{m}$  de Hg de pressão, impossibilitaram a realização de mais testes para verificar os resultados operando-se a temperaturas mais baixas durante mais tempo.

Todos estes ensaios foram realizados no Laboratório de Materiales da Comisión Nacional de Energia Atómica, Buenos Aires.

As amostras obtidas, estão dessa forma, prontas para a deposição da camada superficial de ouro e a posterior análise no MEV.

#### 4.4 ANÁLISE QUALITATIVA DAS MICROGRAFIAS.

Uma vez definidas as condições ótimas de operação do MEV e da preparação das amostras, mais de 30 fotografias foram feitas sobre três amostras de mesma composição porém submetidas ao processo de polimento separadamente. Também foram realizadas fotos sobre uma superfície de fratura obtida a partir de uma amostra não tratada.

Para cada amostra, e sobre um campo representativo da estrutura superficial, eram obtidas uma sequência de fotografias, variando-se a ampliação de maneira a verificar posteriormente a possível auto-semelhança entre as escalas.

A apresentação por parte das micrografias de características qualitativas semelhantes para a estrutura superficial, avalia o método de preparação das superfícies para a análise, e nos faz acreditar que a estrutura topográfica obtida representa, com significativa fidelidade, a estrutura original.

A figura 4.3 mostra uma micrografia com aumento de 50 X, que mostra os grãos de areia com tamanhos entre 100-300  $\mu\text{m}$  cercados pela pasta de ligantes, que nesta ampliação aparece como uma massa homogênea e coesa. Nota-se que esta massa se encontra em um plano inferior ao dos grãos, como resultado do maior desgaste durante o polimento. Macroporos com diâmetro em torno dos 50  $\mu\text{m}$  são claramente observados. Os furos maiores, também presentes, indicam que houve arrancamentos de grão.

A figura 4.4 mostra uma micrografia com ampliação de 200 X onde mais uma vez são colocados em evidência os grãos de areia. Poros com diâmetro entre 10-30  $\mu\text{m}$  são visualizados e ainda fissuras separando os grãos da pasta de ligantes começam a aparecer. A presença de materiais de diferente composição é notada na pasta de ligantes.

A figura 4.5 mostra uma ampliação de 400 X onde as fissuras com largura média entre 3-5  $\mu\text{m}$  são colocadas em evidência. Estas fissuras estabelecem um canal para a transferência de líquido e vapor através de todo o material, aumentando significativamente a condutividade hidráulica, sobretudo para valores altos de saturação em líquido. A origem dessas fissuras

acreditamos estar associada às tensões que se originam durante o processo de cura da argamassa. De fato, a região de contato entre a pasta de ligantes e os grãos de areia, é uma região de baixa resistência mecânica, que possibilita o desenvolvimento das fissuras [42]. Também no presente trabalho as tensões originadas durante os processos de secagem, polimento e evaporação da resina das amostras, devem ter contribuído de modo a agravar o fissuramento. Entretanto, fissuras foram sempre encontradas envolvendo os grãos de areia em micrografias obtidas de uma superfície de fratura, como mostrada na figura 4.6. Para esta análise, nenhum tratamento foi imposto à amostra e salvo possíveis deformações resultantes da fratura, a estrutura observada representa com fidelidade a topografia natural do meio. A presença de fissuras e sua utilização em modelos matemáticos para simular a transferência de umidade na argamassa, possibilita encontrar resultados mais próximos dos dados experimentais [36]. Em nossos próprios experimentos, Pedrini [37] usando um porosímetro mercúrio encontrou para a argamassa uma pressão crítica de injeção de 100 psi, correspondendo a um diâmetro de poro de  $\approx 3 \mu\text{m}$ , que é a largura média das fissuras, figura 4.7.

Ainda nesta escala, ampliação de 400 X, detalhes sobre o espaço poroso no interior da pasta de ligantes começam a ser percebidos. Também cristais de alumina, em forma de partículas lisas de contraste diferenciado e com dimensões entre 10-30  $\mu\text{m}$  aparecem na pasta de ligantes.

Na ampliação de 800 X, figura 4.8, a micrografia apresentada permite a partir de uma observação direta, notar que, nesta escala, poros de 1 a 3  $\mu\text{m}$  de diâmetro, aparecem desconectados um dos outros. Esta informação é de considerável importância para o estudo dos mecanismos de condensação capilar, e indica que, ao menos no plano, a conectividade entre os poros se dá através de gargantas.

Nas ampliações a partir de 3200 X, veja figuras 4.9 a 4.11, as micrografias revelam detalhes com maior clareza da estrutura porosa coloidal da pasta de ligantes. A estrutura vermiforme identificada na ampliação de 3200 x mostra que no espaço há alta conectividade entre os poros. Já no plano, é visível na ampliação de 6400 X a separação dos poros maiores por uma estrutura aparentemente esponjosa, indefinida nesta escala. A ampliação de 12500 X mostra de fato, que essa estrutura esponjosa é um conglomerado de poros gel e pequenos poros capilares com diâmetros inferiores aos 1000 Å, que formam redes vasculares de conexão entre os poros maiores. Esta

observação que confirma o já observado na ampliação de 800 X, parece mostrar uma aparente auto-semelhança entre as diversas escalas de ampliação, no que se refere a distribuição dos poros. Temos a nítida impressão de que ampliações dentro desse aglomerado de poros gel, revelem imagens semelhantes às obtidas nas ampliações e.g. 3200 X. No entanto, incursões neste sentido, onde detalhes entre 50 e 500 Å devem ser percebidos, exigem utilização de equipamentos mais modernos, de maior poder de resolução.

A análise qualitativa aqui apresentada, representa um suporte importante para a criação de modelos matemáticos que simulem os processos de adsorção-dessorção e transferência de umidade nos espaços porosos de uma argamassa de cimento e cal.

As micrografias mostram um meio com porosidade ( $\phi$ ) variando arbitrariamente, de acordo com a escala de ampliação e geometria fractal entre as fases. Também observam-se distintos critérios de ordem aparente, micrografias de baixa ampliação mostram fissuras sempre ao redor de grãos de areia e macroporos dispostos nunca juntos uns dos outros, mas separados, como mostram micrografias de maior ampliação, por aglomerados de microporos fortemente conectados. Estas características evidenciam o caracter heterogêneo e polidisperso do meio e vão contra as tentativas de estruturalização sugeridas por modelos como o de domínios independentes de Mualen [28] e os da percolação usual [29,30,31,32,33] baseados na randomização de redes regulares, essencialmente monodispersas, que simulam a estrutura porosa, por meio de cavidades com geometria e tamanho definidos.

Entretanto, estas características aqui observadas, parecem adequar-se muito bem para o uso de modelos como o da percolação em sistemas multiescala, Neimark [34]. Este modelo resulta da simbiose de uma aproximação fractal e de uma aproximação da percolação, para a construção de sistemas polidispersos. Estudos neste sentido começam a ser desenvolvidos em nosso laboratório, e exigem uma interpretação quantitativa das micrografias apresentadas.

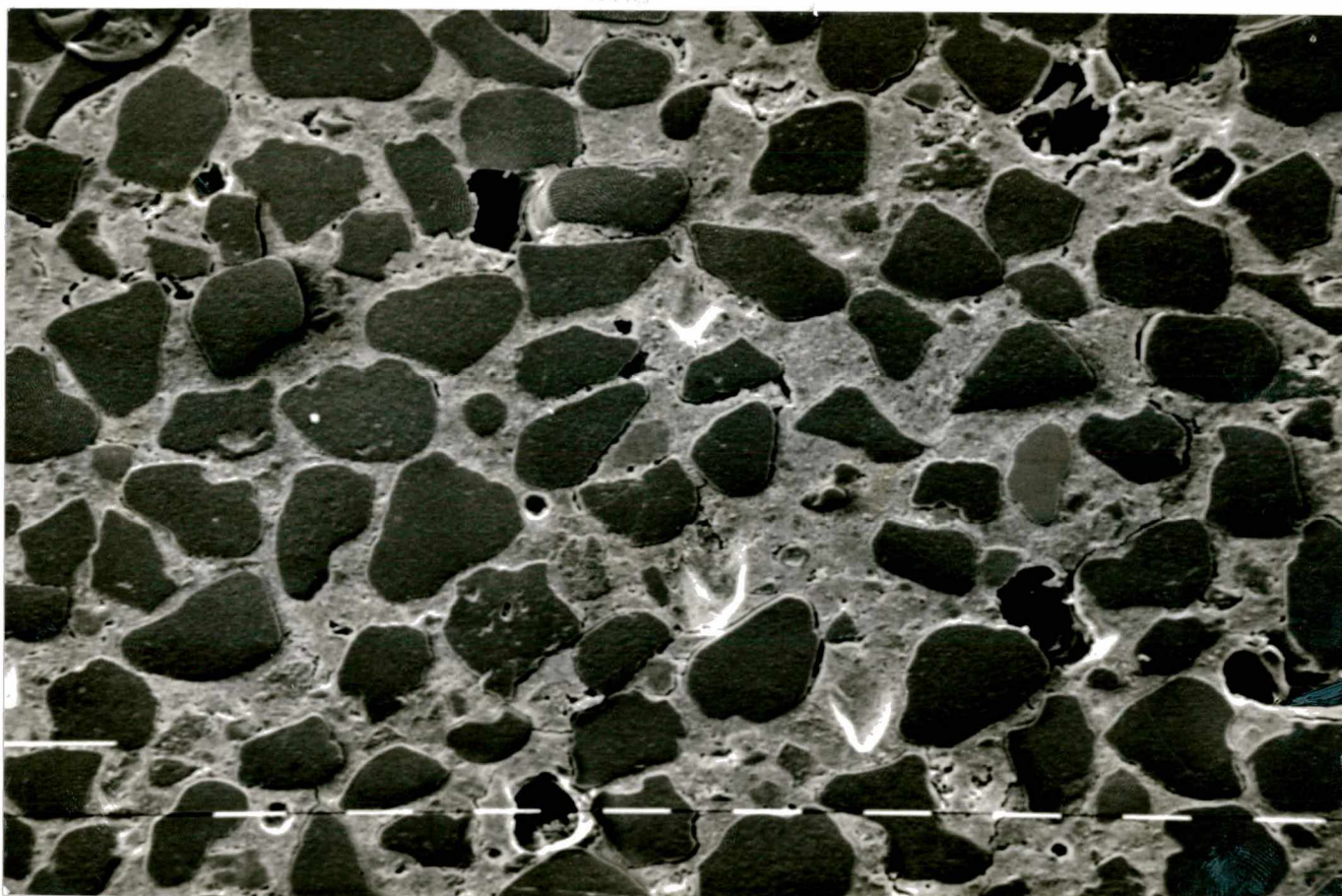


Figura 4.3 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação de 50 X. Escala 100  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.





Figura 4.4 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 200 X. Escala 10  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.

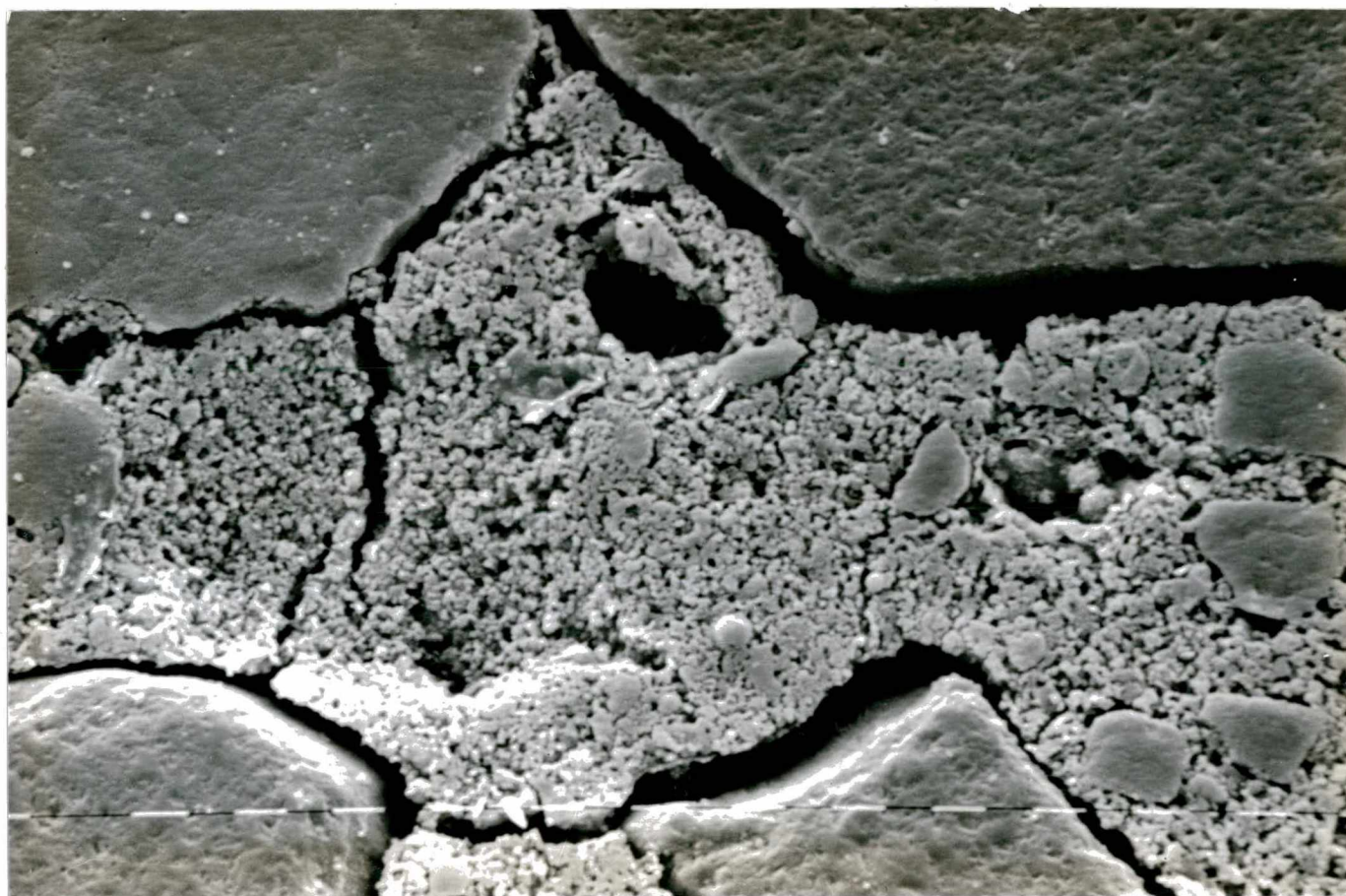


Figura 4.5 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação de 400 X. Escala 10  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.



Figura 4.6 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 200 X. Escala 10  $\mu\text{m}$ . Fratura.

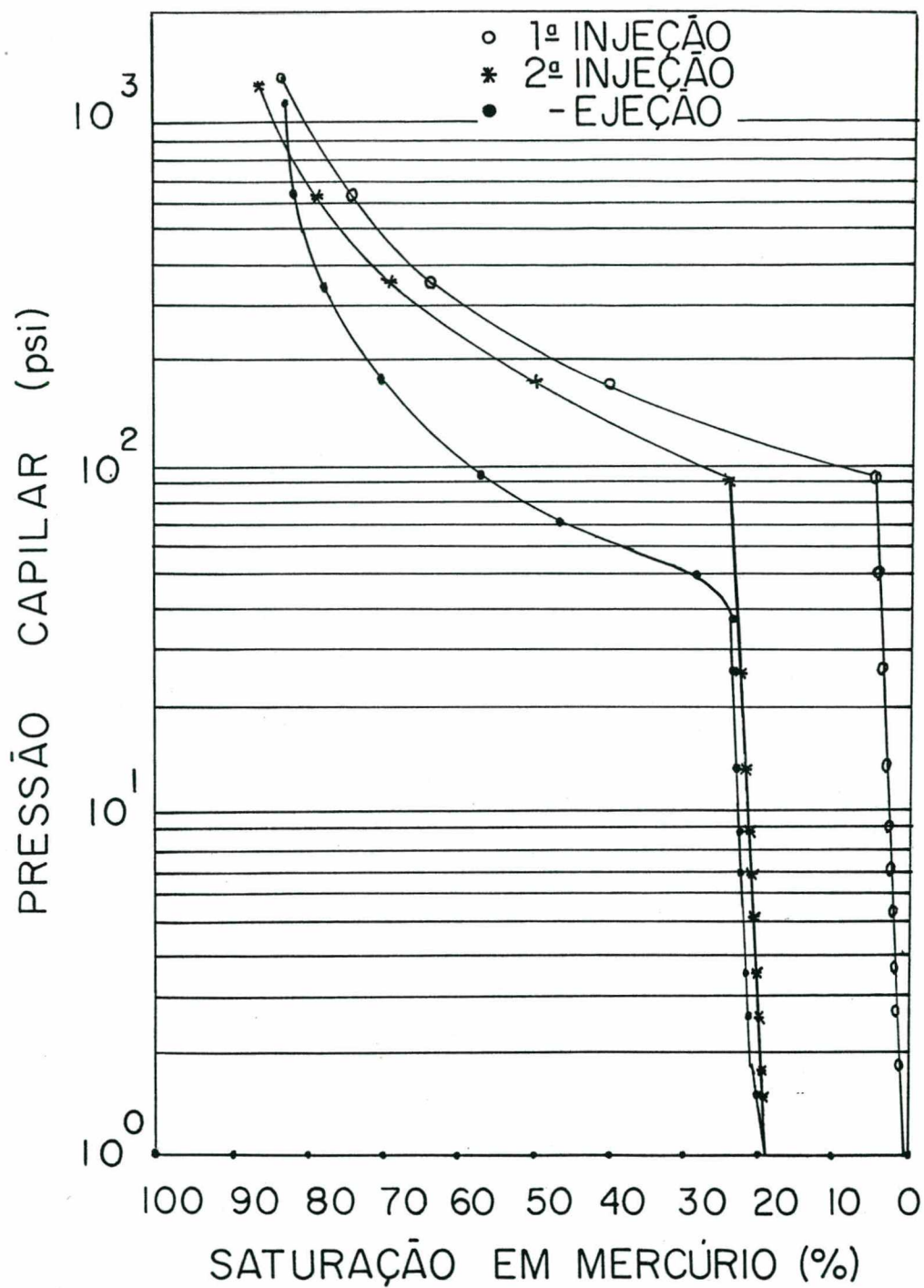


Figura 4.7 Porosimetria a Mercúrio da argamassa de cimento e cal. Curva de pressão da injeção de mercúrio. Pressão crítica 100 psi.

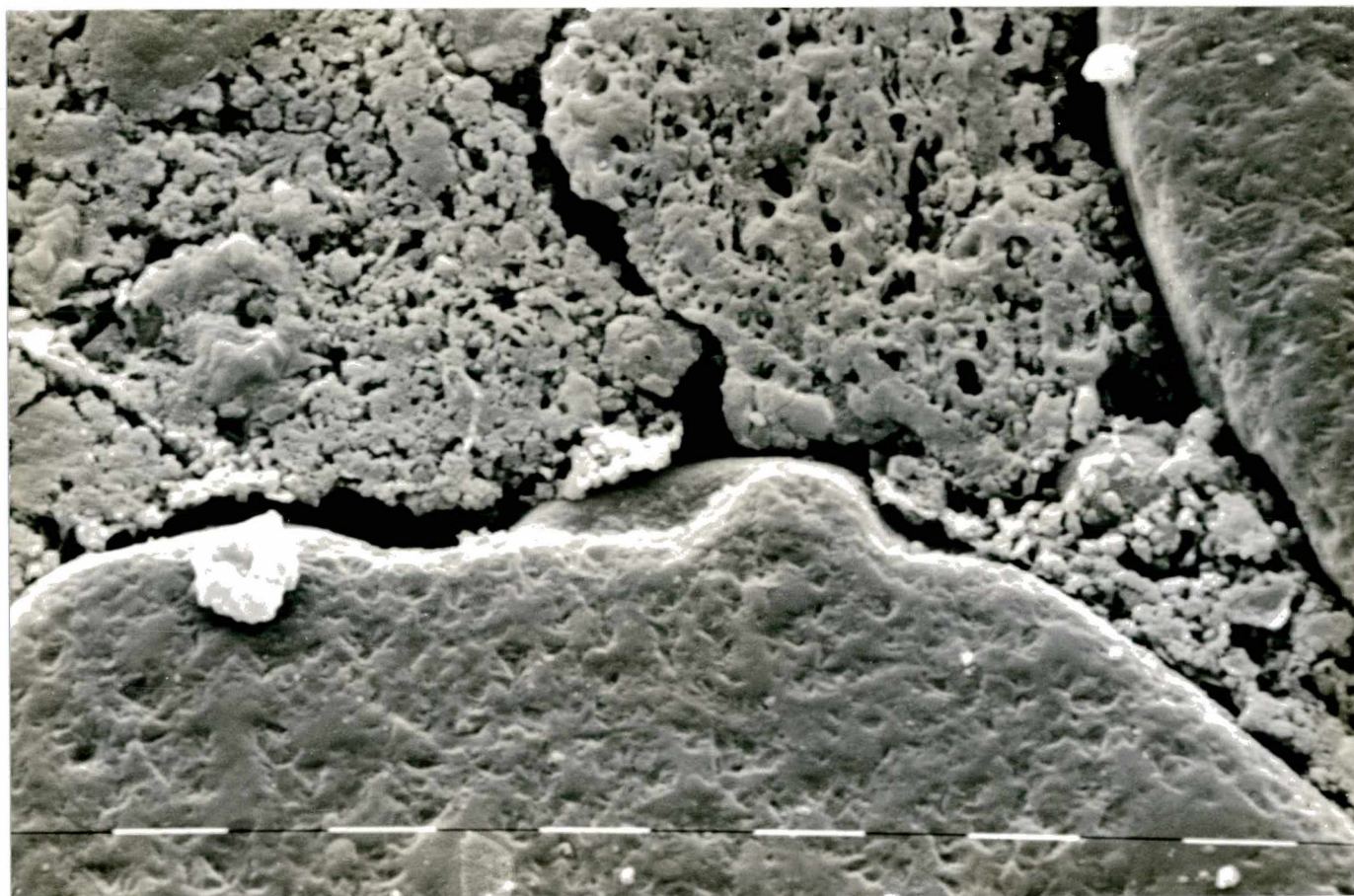


Figura 4.8 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 800 X. Escala 10 $\mu$ m. Amostra polida.

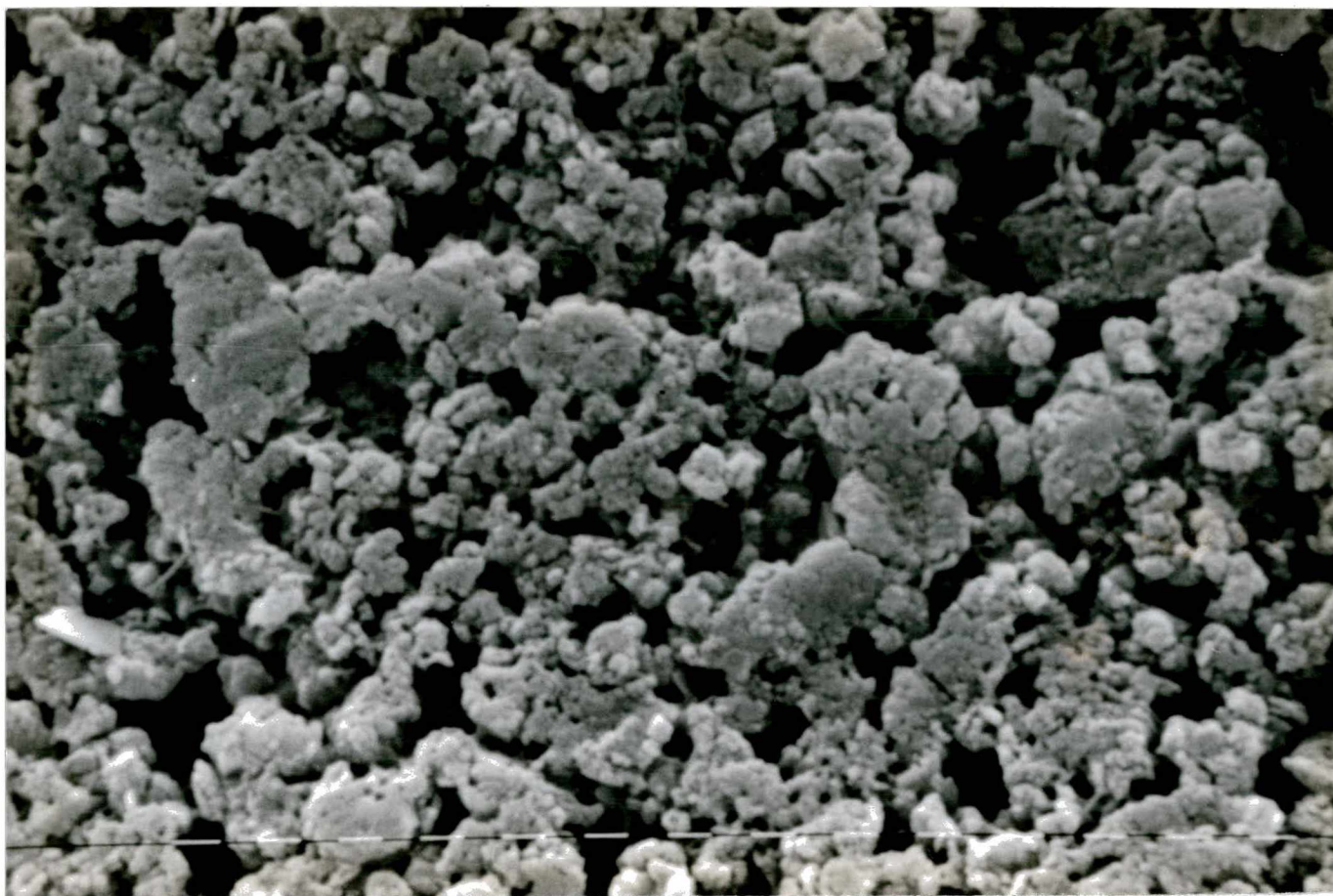


Figura 4.9 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 3200 X. Escala 1  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.

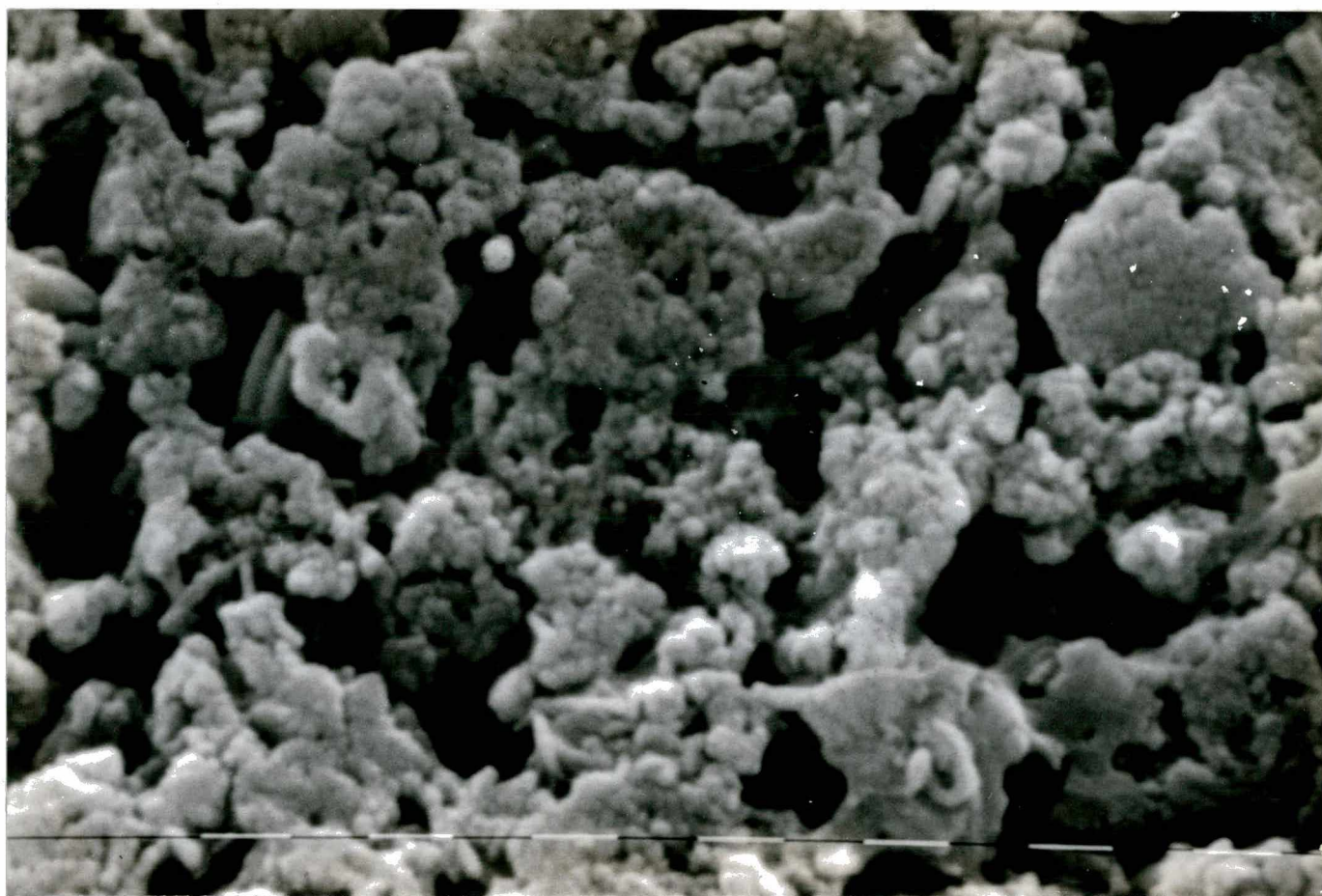


Figura 4.10 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 6400 X. Escala 1  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.

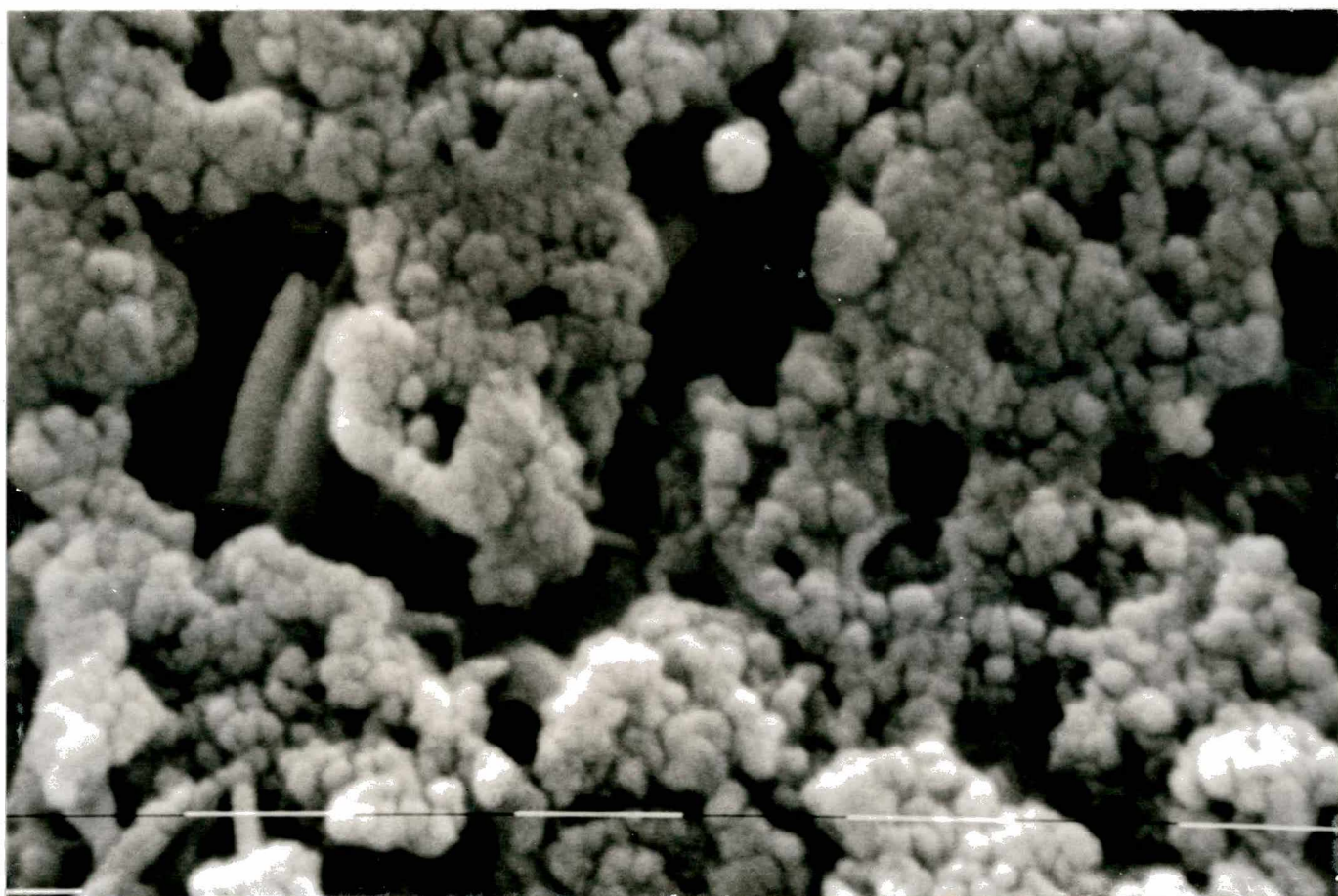


Figura 4.11 Micrografia da argamassa de cimento e cal.  
Ampliação 12500 X. Escala 1  $\mu\text{m}$ . Amostra polida.



#### 4.5 ANÁLISE QUANTITATIVA DAS MICROGRAFIAS.

Na determinação da função distribuição de diâmetro de poros uma técnica de contagem e classificação manual foi implementada, ainda que inúmeras tentativas de se proceder a análise com um analisador de imagens computadorizado tenham sido realizadas.

O analisador utilizado pertencia à Embraco, Joinville - SC. e foi gentilmente cedido para nossas análises. O problema maior, além da falta de domínio do equipamento, residia no contraste das micrografias, que por apresentar uma gama de tons de cinzas bastante larga, dificultava a identificação dos poros. A infinidade de constituintes de diferente composição da argamassa aliado à forma vermicular de sua estrutura superficial são as principais fontes das distintas tonalidades apresentadas pelas micrografias. Como alternativa, existia a possibilidade de se trabalhar com o cursor manualmente, de maneira a delimitar a fronteira dos poros. Entretanto a necessidade de um elevado tempo de operação do analisador, que para este fim não estaria disponível, aliada à alta subjetividade do método nos fez optar pela análise manual.

O método empregado consistia em se obter então em imagens de duas dimensões, a distribuição do espaço poroso. Para isto, se delinhava em uma transparência - colocada em cima de uma micrografia - os contornos dos poros cujo tamanho fosse possível de classificar pela escala dessa micrografia.

O critério adotado para se demarcar os poros, foi considerar como poro toda a superfície que estivesse abaixo do plano superior visível na micrografia. Entretanto uma pequena profundidade era aceita para o plano superior, desde que ficasse claro que esta se devia a imperfeições do polimento e não a presença de um poro. Problemas de subjetividade do método foram contornados comparando-se os resultados obtidos simultaneamente por três observadores distintos. Quando as imagens - por cada um dos três observadores obtidas - não coincidiam a análise era refeita até se chegar a um consenso. Lupas e esteroscópios foram utilizados para facilitar a diferenciação entre o que seria o plano superior e suas depressões.

A figura 4.12 mostra uma das imagens do espaço poroso, obtida como acima descrito, para uma ampliação de 6400x.

Um método manual similar foi aplicado por Adler [27] para transformar micrografias óticas do espaço poroso de uma areia de Fontainebleau em imagens como as da figura 4.12 que pudessem ser facilmente binarizadas.

Por limitações de definição dos poros, apenas as micrografias com ampliação de 25X, 400X, 3200X e 6400X foram trabalhadas. Entretanto, estas permitem obter de maneira bastante representativa a função distribuição de diâmetro de poros na faixa que nos interessa.

Como para modelar os fenômenos de fixação de umidade assumiu-se os poros como sendo cavidades esféricas, (capítulo 5) a distribuição de diâmetro de poros foi obtida inserindo-se circunferências no interior dos poros de modo a fazer de um poro, um conjunto de 2 ou mais circunferências cujos diâmetros não excedessem as dimensões do poro; Largura e comprimento. A figura 4.12 mostra o critério adotado para a alocação das circunferências.

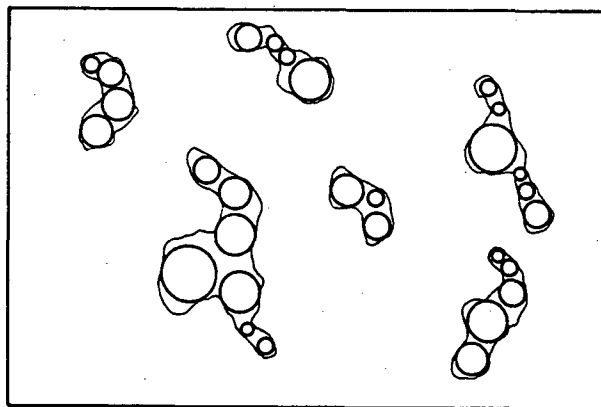


Figura 4.12 Critério adotado para se proceder a contagem dos poros

A determinação do diâmetro das circunferências assim geradas foi feita mediante um paquímetro e a escala impressa na micrografia, para depois se proceder a contagem.

Para as imagens obtidas a partir de duas micrografias de 6400X de ampliação, foi obtida uma distribuição para poros entre 1000 e 10000 angstroms de diâmetro. Esta distribuição, específica à área do campo destas duas micrografias, foi corrigida para a área livre (área total - área de poros) de duas micrografias de 3200x de ampliação, para as quais se obteve

previamente a distribuição de poros entre 1  $\mu\text{m}$  e 2 $\mu\text{m}$  de diâmetro. Se obteve assim uma função distribuição de diâmetro de poros entre 1000 e 20000  $\text{\AA}$ , específica à área do campo da micrografias de 3200x.

A representatividade estatística foi melhorada corrigindo-se a distribuição específica obtida para a área livre de uma micrografia de 400X de ampliação, para a qual se obteve previamente a distribuição de poros com diâmetro superior a 2  $\mu\text{m}$ . E posteriormente para a área de pasta de ligantes identificada numa micrografia com ampliação de 25X. A área de poros assim obtida representa 18.1 % da área total da micrografia de 25X e corresponde a 58.8 % da porosidade total da amostra obtida pelo porosímetro de expansão de hélio.

O valor da superfície ocupada pelos poros na micrografia pôde ser relacionada com a porosidade já que em função da característica isotrópica do espaço poroso as médias volumétricas podem ser substituídas por seus valores correspondentes em plano de corte, justificando deste modo o uso de seções finas. Em materiais homogêneos as médias volumétricas substituem com fidelidade as médias estatísticas.

A tabela 4.1 mostra a frequência de aparição dos poros de diferentes faixa de diâmetro, enquanto que a figura 4.13 relaciona o volume acumulado em  $\text{cm}^3$  de poros por  $\text{cm}^3$  de amostra com o diâmetro médio dos poros.

Possivelmente a distribuição estatística de diâmetro de poros obtida em nada se assemelha à distribuição real do meio, entretanto acreditamos que para efeito de estudo dos fenômenos de fixação de umidade, esta é bastante representativa já que traz consigo informações a respeito das gargantas e de cantos afunilados responsáveis pelo fenômeno da condensação capilar.

Tabela 4.1

Distribuição de diâmetro de poros obtida a partir da análise manual das micrografias obtidas por microscopia eletrônica.

diâmetro (A)	frequência	diâmetro(A)	frequência
1000 - 1500	5126	12500 - 13000	120
1500 - 2000	2613	13000 - 13500	60
2000 - 2500	2110	14000 - 14500	75
2500 - 3000	1507	15000 - 15500	75
3000 - 3500	1407	15500 - 16000	30
3500 - 4000	1407	16000 - 16500	30
4000 - 4500	402	16500 - 17000	15
4500 - 5000	502	17000 - 17500	15
5000 - 5500	503	18000 - 18500	15
5500 - 6000	503	20000 - 30000	46
6000 - 6500	502	30000 - 40000	33
6500 - 7000	201	40000 - 50000	13
7000 - 7500	201	50000 - 60000	22
7500 - 8000	201	60000 - 70000	2
8500 - 9000	201	70000 - 80000	9
9000 - 9500	100	80000 - 90000	6
9500 - 10000	201	90000 - 100000	2
10000 - 10500	161	100000 - 110000	4
10500 - 11000	150	110000 - 120000	3
11500 - 12000	165	120000 - 130000	1
12000 - 12500	30	130000 - 140000	1

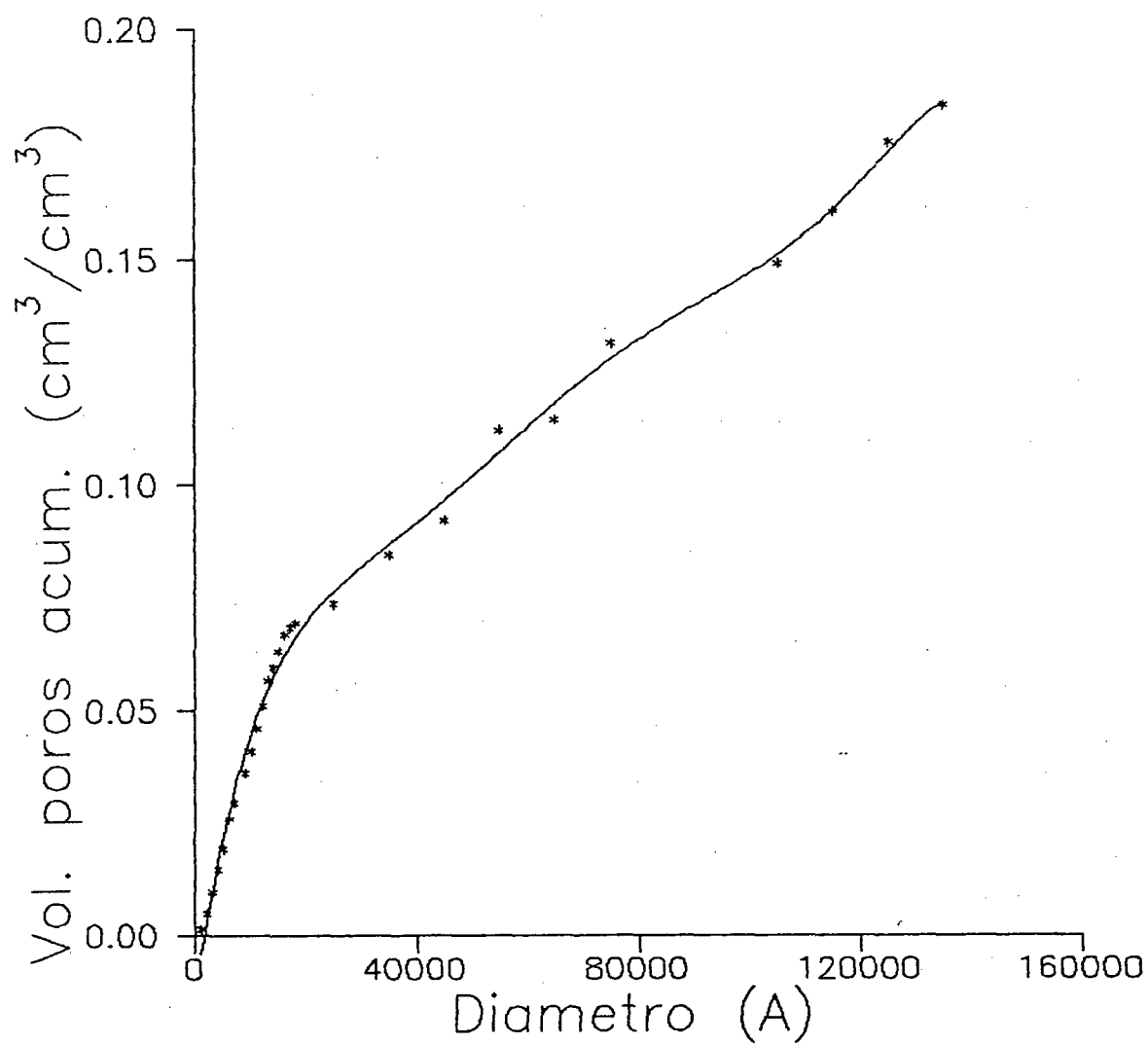


Figura 4.13 Volume de poros por volume total acumulado em função do diâmetro dos poros.

## CAPÍTULO 5

## MODELAGEM DA ADSORÇÃO ISOTÉRMICA DO VAPOR

## 5.1 INTRODUÇÃO.

Neste capítulo trata-se da modelagem da adsorção isotérmica do vapor nos poros gel e poros capilares que fazem parte das redes vasculares de conexão entre os poros maiores, figura 4.11, e que não foram abordados mediante a microscopia eletrónica. Esta modelagem permitirá obter informações com respeito à função distribuição de diâmetro destes poros e também sobre a parcela da porosidade total da argamassa, que é devida a estes poros gel e pequenos poros capilares.

O modelo proposto está fundamentado em trabalhos de Broekhoff e de Boer [8 a 12] que modelaram a adsorção de vapor em materiais higroscópicos, assumindo os poros como cavidades de geometria definida como esferas e/ou cilindros. Os autores acima, propuseram um refinamento da equação clássica de Kelvin, que quando aplicada ao estudo do preenchimento dos poros com líquido em meios porosos sujeitos a processos de embebição e/ou condensação, leva a inconsistências do ponto de vista termodinâmico.

O modelo proposto leva em conta a influência das interações, a nível de superfície, entre o sólido e a camada líquida condensada; e a condição de equilíbrio estável resulta da condição de mínimo da entalpia livre do sistema. A partir das isotermas de adsorção e computando desde a saturação, onde a área disponível para a adsorção física é nula, calcula-se o volume de água capilar associado pelo critério de estabilidade ao raio do poro. Obtem-se assim a distribuição em volume x diâmetro de poro que, de posse da geometria assumida, pode ser convertida em distribuição de frequência de aparição x diâmetro de poro.

A característica original do presente trabalho está associada a particularidades do material estudado. Materiais resultantes da hidratação do cimento caracterizam-se por uma distribuição de poros muito extendida e um comportamento mal definido para a adsorção de vapor próximo ao ponto de saturação, apresentando grande sensibilidade à variações da umidade relativa (seção 3.5). Deste modo, é impossível começar os cálculos das variações do conteúdo de umidade adsorvido com a umidade relativa para pontos próximos à

saturação. No presente trabalho, computa-se o volume capilar associado ao raio de poro a partir do ponto, na isoterma principal de adsorção, em que começa a condensação capilar. Este ponto é determinado pela adoção do modelo de adsorção física molecular proposto por Zwikker e de Boer [2], conhecido como modelo da polarização. Também o potencial de interação  $\psi(r)$  entre a parede do poro e a camada adsorvida é determinado a partir do modelo da polarização.

Os poros são concebidos como cavidades esféricas de diferentes diâmetros, não correlacionados espacialmente, e apenas a isoterma de adsorção principal é considerada, desprezando a influência da topologia que usualmente é considerada como muito pequena.

Deste modo, é obtido o volume de conteúdo capilarmente adsorvido em função do diâmetro crítico de poro, derivado da condição de estabilidade. Estes dados permitem determinar a função distribuição estatística de diâmetro de poros, de ordem coloidal, que compõem as redes vasculares de conexão.

## 5.2 ADSORÇÃO FÍSICA MOLECULAR DO VAPOR NA SUPERFÍCIE DOS POROS. O MODELO DA POLARIZAÇÃO.

A adsorção física do vapor d'água na superfície dos poros acontece principalmente para valores de umidade relativa inferiores ao correspondente ao início da condensação capilar. No presente caso a condensação capilar começa a ficar evidente a partir de valores de umidade relativa superiores aos 80 %, como é mostrado pelas figuras 3.3 - 3.5, o que indica que há uma contribuição desprezível, por parte dos poros gel, para a formação da isoterma de adsorção na faixa de umidades relativas inferiores aos 80%. Este comportamento característico de materiais não fortemente higroscópicos, como é o caso da argamassa de cimento e cal, nos permite creditar, com relevada consistência física, a estes poros gel, a responsabilidade direta pelo fenômeno da condensação capilar, e deste modo, associar o volume de água capilar ao volume de poros gel.

Num determinado ponto de equilíbrio, para uma umidade relativa  $\lambda$  inferior àquela que determina o início da condensação capilar, o equilíbrio termodinâmico entre a camada adsorvida e o vapor em contato, é descrito pela equação 1.21.b,

$$\Psi(r) = \mathcal{R} T \ln(\mathcal{h}) \quad (1.21.b)$$

onde: para o caso da adsorção de moléculas fortemente polarizáveis como é a água, o potencial de interação  $\Psi(r)$  exercido pela superfície sólida na camada adsorvida é expresso satisfatoriamente de acordo com o modelo da polarização, pela equação 1.12,

$$\Psi(r) = \xi_0 \exp(-\alpha x) \quad (1.12)$$

Substituindo  $x$ , que denota a distância das camadas à superfície sólida, por  $e_a$  ou espessura da camada adsorvida, e combinando as equações acima temos:

$$\ln \left[ \ln \left( \frac{1}{\mathcal{h}} \right) \right] = \ln \left( \frac{-\xi_0}{\mathcal{R} T} \right) - \alpha e_a \quad (5.1)$$

que pode ser multiplicada pela área superficial total dos poros,  $S_0$ , de modo a fornecer o volume total de líquido adsorvido  $V_{ads}$ :

$$V_{ads} = \frac{S_0}{\alpha} \ln \left( \frac{-\xi_0}{\mathcal{R} T} \right) - \frac{S_0}{\alpha} \ln \left[ \ln \left( \frac{1}{\mathcal{h}} \right) \right] \quad (5.2)$$

A equação acima indica que para alguma faixa de valores de umidade relativa, onde a condensação capilar pode ser negligenciada, o volume de água adsorvido é uma função linear de  $\ln \ln (1/\mathcal{h})$ . Deste modo a adequação do modelo adotado para os resultados experimentais é verificada analisando-se a correlação linear dos pontos experimentais obtidos, colocados num gráfico de  $\ln \ln (1/\mathcal{h})$  x  $V_{ads}$ . Esta equação é utilizada para determinar os parâmetros  $\xi_0$  e  $S_0$ .

As figuras 5.1 a 5.3 mostram a aplicação do modelo da polarização para os experimentos de adsorção isotérmica de vapor.

Na figura 5.1 o modelo é aplicado à isoterma de adsorção obtida no primeiro experimento, realizado com amostras secas à 75°C. Para este caso o comportamento linear de  $\ln \ln (1/\mathcal{h})$  x  $V_{ads}$  para valores de umidade relativa inferiores a 80% é confirmado por uma reta com coeficiente de correlação igual a 0.9937. Utilizando-se  $\alpha = 0.3449 \times 10^8 \text{ cm}^{-1}$  [20], obtem-se  $S_0 = 79216 \text{ cm}^2/\text{g}$  e  $\xi_0 = -2.765 \times 10^6 \text{ j/mol}$ . A separação da isoterma experimental da reta do modelo a partir de 84.5% está associada ao início da condensação capilar.



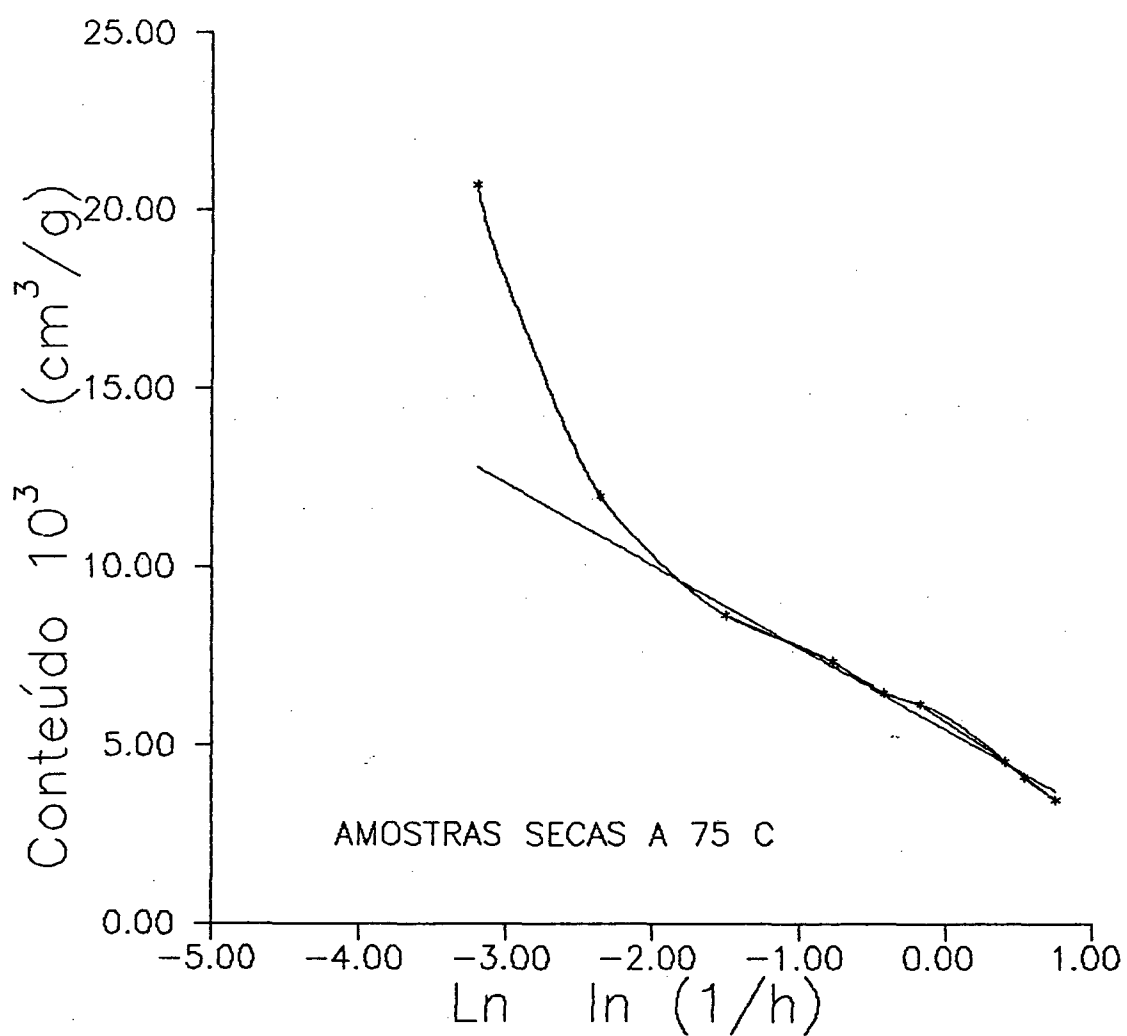


Figura 5.1 Aplicação do modelo de Zwikker e de Boer para o primeiro experimento de adsorção realizado com amostras secas à 75°C. A adequação do modelo é confirmada por um coeficiente de correlação alto, igual a 0.9937.

A figura 5.2 mostra o ajuste do modelo, para a média dos experimentos realizados com amostras secas à 75°C, tabela 3.1. O coeficiente linear de correlação igual a 0.9953 confirma o comportamento linear de  $\ln \ln (1/h) \times V_{ads}$  para valores de  $h$  inferiores a 80%. Para este ajuste, obtem-se,  $S_0 = 90842 \text{ cm}^2/\text{g}$  e  $\xi_0 = -2.875 \times 10^6 \text{ j/mol}$  e a separação da reta ajustada da isoterma experimental se dá a partir de 82.7% de umidade relativa. O valor da área superficial, superior à obtida no primeiro experimento deve-se certamente às diferenças no tempo de cura das amostras. De fato a carbonatação, mais completa nas últimas amostras, atua no sentido de aumentar a área superficial da pasta de cimento, veja (seção 2.7).

Por último a figura 5.3 apresenta o ajuste para a isoterma de adsorção média obtida nos três experimentos realizados com amostras secas à 200°C. O comportamento linear de  $\ln \ln (1/h) \times V_{ads}$  é confirmado por um coeficiente de correlação igual a 0.9952 e obtem-se  $S_0 = 83735 \text{ cm}^2/\text{g}$  e  $\xi_0 = -3.11 \times 10^6 \text{ j/mol}$ . A diminuição do valor de  $\xi_0$  deve estar associada a modificações químicas normais na argamassa, agravadas possivelmente pelo processo de secagem à 200°C. A separação entre a curva do modelo e a isoterma experimental se produz a partir dos 80% de umidade relativa.

### 5.3 TRATAMENTO TERMODINAMICO PARA O PREENCHIMENTO DE UM PORO ESFÉRICO.

O preenchimento dos poros com líquido, em meios porosos sujeitos a processos de condensação capilar, foi concebido por de Boer e Broekhoff [10] como uma consequência da instabilidade termodinâmica em sistemas contendo duas fases em contato.

Para modelar a condensação capilar que permite o preenchimento total dos poros do meio, estes serão considerados como cavidades esféricas de raio  $r$ , que apresentam numa determinada umidade relativa  $h$ , uma camada de água adsorvida de espessura  $e_a$  (Figura 5.4) em equilíbrio com a fase vapor a temperatura e pressão constantes.

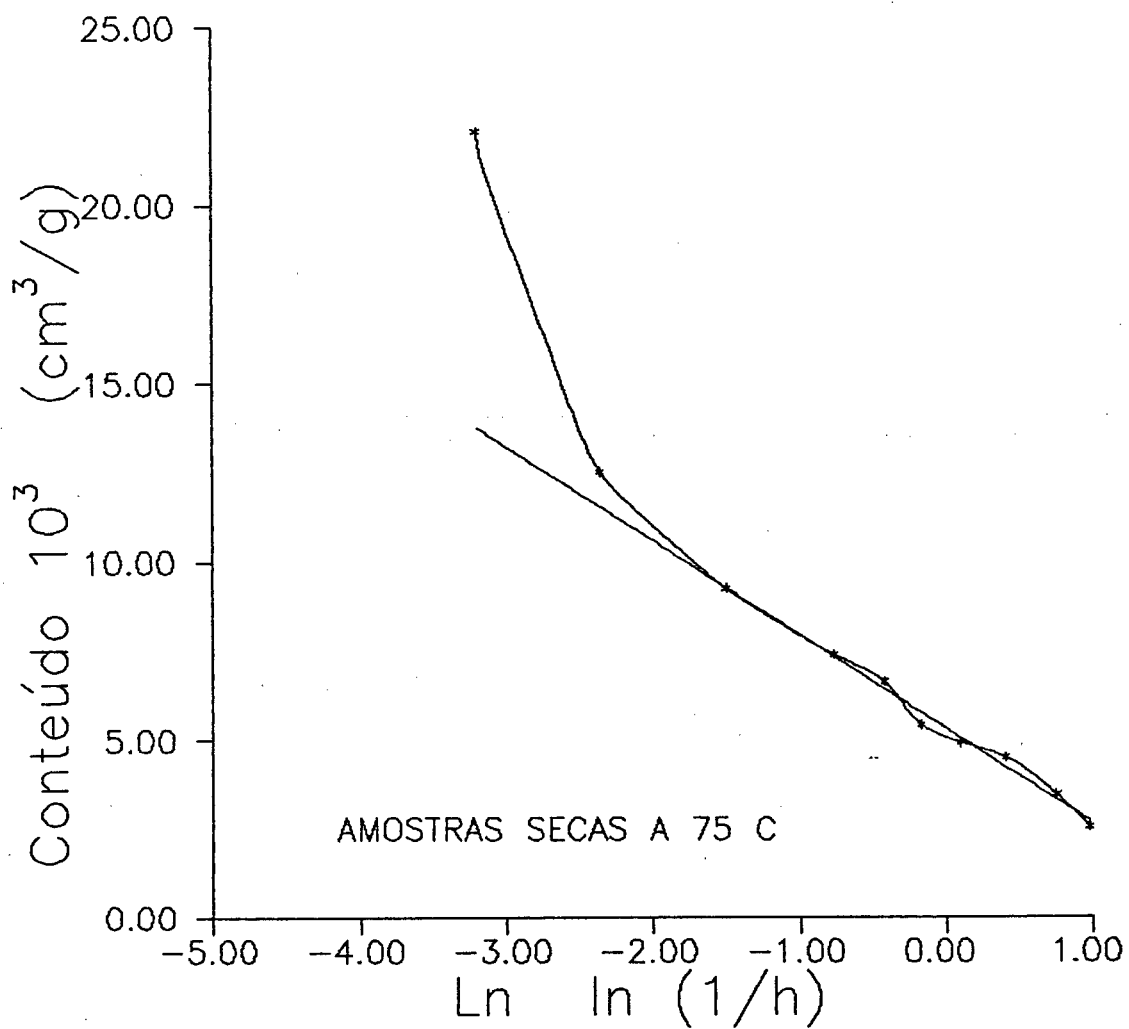


Figura 5.2 Aplicação do modelo de Zwikker e de Boer para a isoterma de adsorção média obtida nos três experimentos realizados com amostras secas à 75°C. A adequação do modelo é confirmada por um coeficiente de correlação alto, igual a 0.9953.

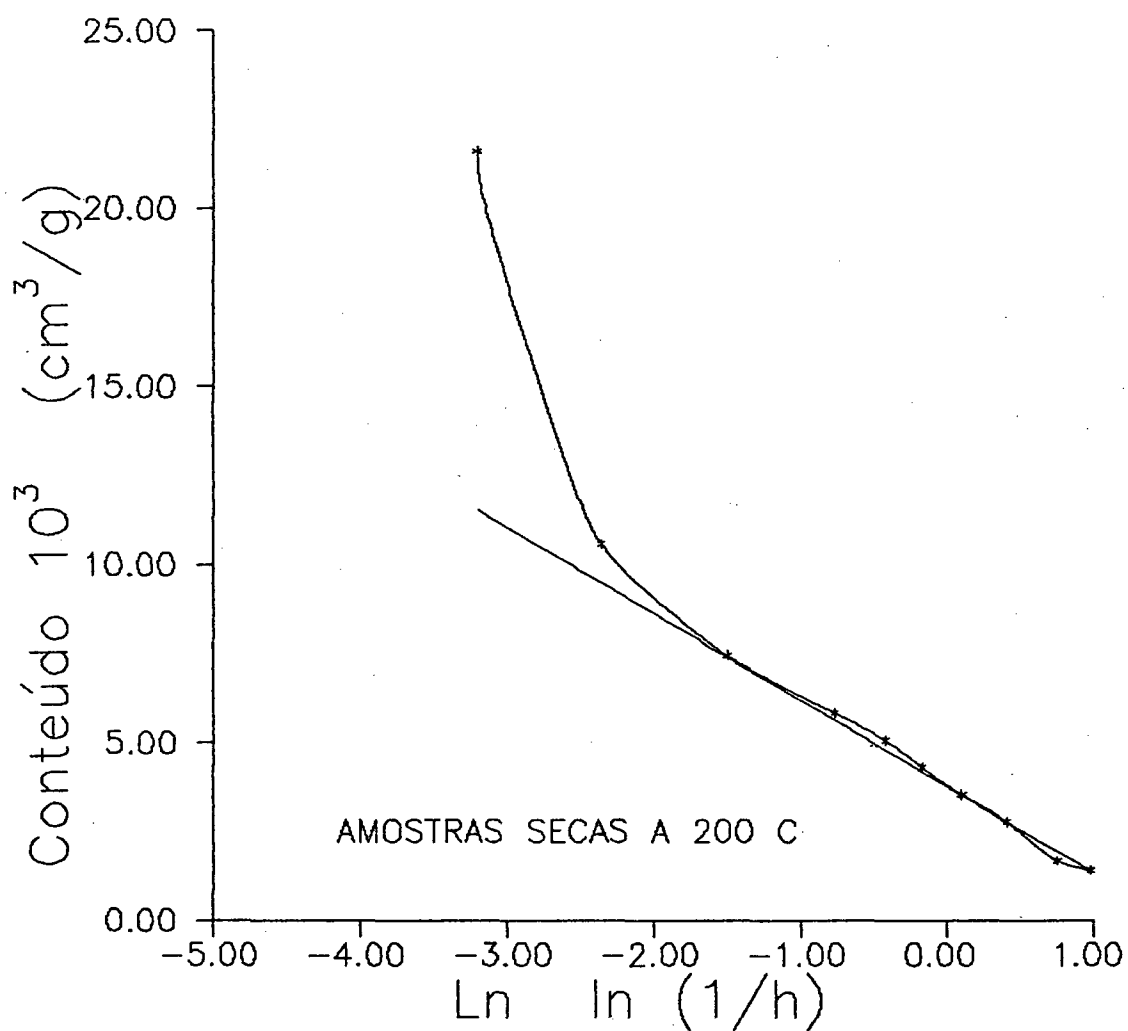


Figura 5.3 Aplicação do modelo de Zwikker e de Boer para a isoterma de adsorção média obtida nos três experimentos realizados com amostras secas à 200°C. A adequação do modelo é confirmada por um coeficiente de correlação alto, igual a 0.9952.

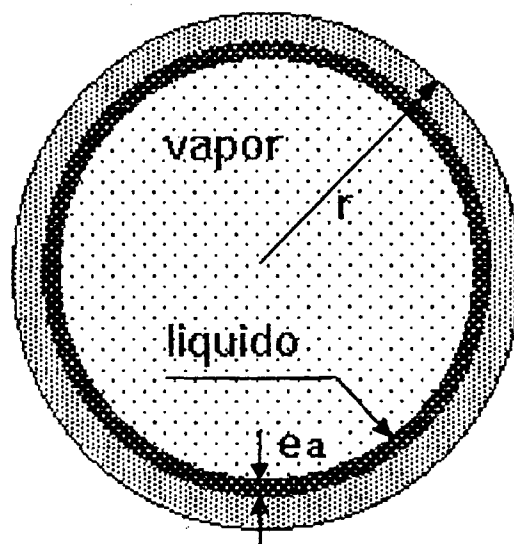


Figura 5.4 Estabilidade termodinâmica de sistemas bifásicos em cavidades esféricas.

No equilíbrio, a energia livre de Gibbs  $G$  ou entalpia livre, assume um valor mínimo, logo  $dG = 0$  e  $d^2G > 0$ .

Admitindo agora que ocorra um processo de adsorção de  $dN$  moles de vapor, a temperatura e pressão constantes, a variação da entalpia livre será

$$dG = dG_v + dG_1, \quad (5.3)$$

com,

$$dG_v = -\mu_v dN, \quad (5.4)$$

$$dG_1 = \mu_1 dN + \sigma dA, \quad (5.5)$$

então,

$$dG = (\mu_1 - \mu_v) dN + \sigma dA, \quad (5.6)$$

onde  $\mu_1$  e  $\mu_v$  são os potenciais químicos da fase líquida adsorvida e da fase vapor respectivamente,  $\sigma$  é a tensão superficial do líquido e  $dA$  denota a variação da área superficial da camada líquida adsorvida quando  $dN$  moles são adsorvidos sobre esta camada. Usando-se as equações (1.19) e (1.20) para os potenciais químicos das fases vapor e líquida, respectivamente, obtém-se para a equação (5.6).

$$dG = [\Psi(T) - \mathcal{R} T \ln(\hbar)] dN + \sigma dA. \quad (5.7)$$

Para uma cavidade esférica:

$$dA = \frac{-2 dV}{(r-e_a)}, \quad (5.8)$$

$$dN = \frac{\rho_1 dV}{M_1}, \quad (5.9)$$

onde  $\rho_1$  denota a massa específica da fase líquida,  $dV$  a variação do volume de líquido acarretada pelo processo de condensação e  $M_1$  a massa molecular do líquido. Substituindo as equações (5.8) e (5.9) na equação (5.7), obtém-se,

$$dG = [\Psi(T) - \mathcal{R} T \ln(\mathcal{h})] dN - \frac{2\sigma M_1 dN}{(r-e_a) \rho_1}, \quad (5.10)$$

e rearranjando,

$$dG/dN = \Psi(T) - \mathcal{R} T \ln(\mathcal{h}) - \frac{2\sigma M_1}{(r-e_a) \rho_1}. \quad (5.11)$$

No equilíbrio  $dG/dN = 0$ , obtendo-se,

$$-\mathcal{R} T \ln(\mathcal{h}) = \frac{2\sigma M_1}{(r-e_a) \rho_1} - \Psi(T), \quad (5.12)$$

esta equação fornece, para uma cavidade esférica de raio  $r$ , uma relação entre a umidade relativa  $\mathcal{h}$  e a espessura  $e_a$  da camada adsorvida, para uma dada temperatura e pressão constante.

O valor da espessura crítica da camada adsorvida, a partir da qual ocorre a condensação capilar, i.e., o preenchimento total do poro, é determinada da condição de estabilidade do menisco.

Para que a equação (5.12) represente uma condição de equilíbrio estável, é necessário que,

$$d^2G / dN^2 > 0 \quad (5.13)$$

Desta forma, diferenciando a equação (5.11) a temperatura constante, tem-se,

$$\frac{d^2G}{dN^2} = \left[ \frac{d\Psi}{de_a} - \frac{2\sigma M_1}{(r-e_a)2\rho_1} \right] \frac{de_a}{dN}. \quad (5.14)$$

Como  $de_a/dN > 0$ , obtém-se, igualando-se a equação acima a zero, a condição de perda de estabilidade do sistema,

$$\frac{d\Psi}{de_a} - \frac{2\sigma M_1}{(r-e_a)2\rho_1} = 0. \quad (5.15)$$

Assumindo  $\Psi$  como função única da temperatura e da espessura, ou seja, desprezando possíveis efeitos do raio de curvatura da superfície do menisco sobre este potencial, então, de Boer e Zwikker [2],

$$\frac{d\Psi}{de_a} = - a \xi_0 \exp(-\alpha e_a), \quad (5.16)$$

logo,

$$e_{a \text{ crit}} = - \frac{1}{\alpha} \ln \left[ \frac{2 \sigma M_1}{\rho_l (-\alpha \xi_0) (r - e_{a \text{ crit}})^2} \right]. \quad (5.17)$$

A equação acima fornece o valor da espessura crítica da camada de água adsorvida, a partir do qual ocorre a perda de estabilidade termodinâmica do menisco de separação das duas fases na cavidade, ocasionando o preenchimento total da cavidade com água líquida.

A tabela 5.1 mostra os valores de  $e_a$  crítico para raio de poros entre 25 e 2000 Angstrom calculados a partir da equação (5.17) usando para  $\xi_0$  o valor obtido pelo modelo da polarização para o primeiro experimento de adsorção com amostras secas à 75°C. A tabela também mostra os valores da umidade relativa crítica,  $h^*$ , a partir dos quais ocorre o preenchimento dos poros esféricos de raio  $r$ , calculados pela equação (5.12).

Tabela 5.1

Valores da espessura e umidade relativa críticas para os quais ocorre a perda da estabilidade.

$r$ (Å)	$e_a$ (Å)	$h^*$ (%)
25	1.63	61.81
30	2.56	66.83
40	4.11	73.99
50	5.38	78.76
100	9.48	89.22
200	13.67	94.69
300	16.11	96.50
400	17.83	97.40
500	19.16	97.93
600	20.25	98.28
700	21.16	98.53
800	21.95	98.72
900	22.65	98.86
1000	23.83	98.98
1200	24.35	99.15
1400	25.25	99.27
1600	26.04	99.37
1800	26.73	99.44
2000	27.35	99.49

O efeito dos distintos valores de potencial de interação entre a superfície sólida e a camada adsorvida nos parâmetros críticos  $e_a$  e  $h^*$  será comentado mais adiante, a partir da visualização destes efeitos na separação dos conteúdos física e capilarmente adsorvidos pelo meio numa determinada umidade relativa  $h$ .



#### 5.4 MODELO PARA O CALCULO DA DISTRIBUIÇÃO EM VOLUME DOS MICROPOROS.

O volume total de água na fase líquida,  $V_i$ , presente no meio poroso num determinado ponto de equilíbrio entre as fases líquida adsorvida e seu vapor com umidade relativa  $h_i$ , é atribuído a uma parcela de água adsorvida fisicamente na superfície dos poros,  $V_{ads,i}$ , e a outra de água livre resultante do processo de condensação capilar,  $V_{cap,i}$ , que nesse ponto de equilíbrio preenche parte dos poros,

$$V_i = V_{ads,i} + V_{cap,i} . \quad (5.18)$$

A partir das isotermas de adsorção, da geometria assumida para os poros e do conhecimento de  $h$  e  $e_a$  críticos é possível identificar para cada valor de umidade relativa, o volume de água resultante da adsorção física e o resultante da condensação capilar. Os cálculos são iniciados a partir do valor de umidade relativa  $h_0$ , correspondente ao ponto em que a isoterma de adsorção experimental abandona o comportamento linear previsto pelo modelo da polarização, (figuras 5.1 a 5.3), e que determina o início do processo de condensação capilar. Para nossos experimentos esse valor de  $h_0$  se aproxima dos 80%, não obstante os valores da tabela 5.1 que mostram que já para valores de  $h$  inferiores a  $h_0$  cavidades com raio inferior a  $\cong 50 \text{ \AA}$  perdem a estabilidade bifásica. De fato isto realmente acontece, entretanto para cavidades desta dimensão as forças de atração resultantes do campo de forças na superfície dos poros atuam fortemente em todas as moléculas da água condensada, proporcionando a esta, característica de água adsorvida e não capilar, [20].

Então, na umidade  $h_0$  toda a superfície  $S_0$  dos poros está disponível para a adsorção física molecular. Chamando agora de  $S_1$  à área superficial disponível para a adsorção física,  $S_1 < S_0$ , quando a umidade relativa  $h_0$  é incrementada de  $\Delta h$  até um valor  $h_1 = h_0 + \Delta h$ , então uma parcela do volume total adsorvido  $V_1$ , será devida a água capilar,

$$V_1 = S_1 e_{a1} + (S_0 - S_1) \frac{r_1}{3} , \quad (5.19)$$

onde o primeiro e segundo termo, à direita, representam a água adsorvida física e capilar, respectivamente;  $e_{a1}$  é a espessura da camada adsorvida sobre a superfície  $S_1$  na umidade relativa  $h = h_1$  e  $r_1$  o raio dos poros preenchidos com água neste valor de umidade. A área superficial  $S_1$  pode

então ser calculada pela equação (5.19) uma vez que se conhece da isoterma experimental o valor de  $V_1$ .

Analogamente para outro ponto de equilíbrio  $h_2$ ,

$$V_2 = S_2 e_{a2} + (S_0 - S_1) \frac{r_1}{3} + (S_1 - S_2) \frac{r_2}{3}, \quad (5.20)$$

e generalizando para um ponto de equilíbrio arbitrário  $i$ , obtém-se a fórmula de recorrência,

$$S_i = \frac{\left( V_i - \sum_{j=1}^{i-1} V_{cap,j} \right) - S_{i-1} \frac{r_i}{3}}{e_{ai} - \frac{r_i}{3}}, \quad (5.21)$$

que permite o cálculo da superfície disponível para a adsorção física na umidade relativa  $h_i$ . O volume acumulado dos poros com raios até  $r_i$  que corresponde ao volume do meio preenchido com água capilar na umidade  $h_i$ , é calculado por,

$$V_{poros,i} = V_i - S_i e_{ai}. \quad (5.22)$$

Também as frações de água capilar e água adsorvida presentes para cada passo  $i$  de umidade, podem ser computadas a partir da equação (5.22) já que:

$$V_{ads,i} = S_i e_{ai}, \quad (5.23)$$

$$V_{cap,i} = V_{poros,i}. \quad (5.24)$$

As figuras 5.5 a 5.7 mostram a separação do conteúdo total adsorvido, num conteúdo fisicamente adsorvido que acompanha a isoterma experimental de adsorção até valores de  $h \cong 80\%$  e num conteúdo capilar, inexistente até os aproximadamente 80% de umidade relativa. Com o aumento da umidade relativa a valores superiores a 95%, o conteúdo fisicamente adsorvido decresce para atingir o valor zero na saturação completa do meio, enquanto que o conteúdo capilar tende a se igualar ao volume total de água presente no meio. Para cada figura é mostrada uma tabela (tabelas 5.2 a 5.4) com os valores numéricos de cada um dos conteúdos em função do raio do poro e da umidade relativa de equilíbrio.

A figura 5.5 mostra a separação da água física adsorvida da água capilar para a isoterma de adsorção obtida com o primeiro experimento realizado com amostras secas à 75°C. A figura mostra claramente como a curva

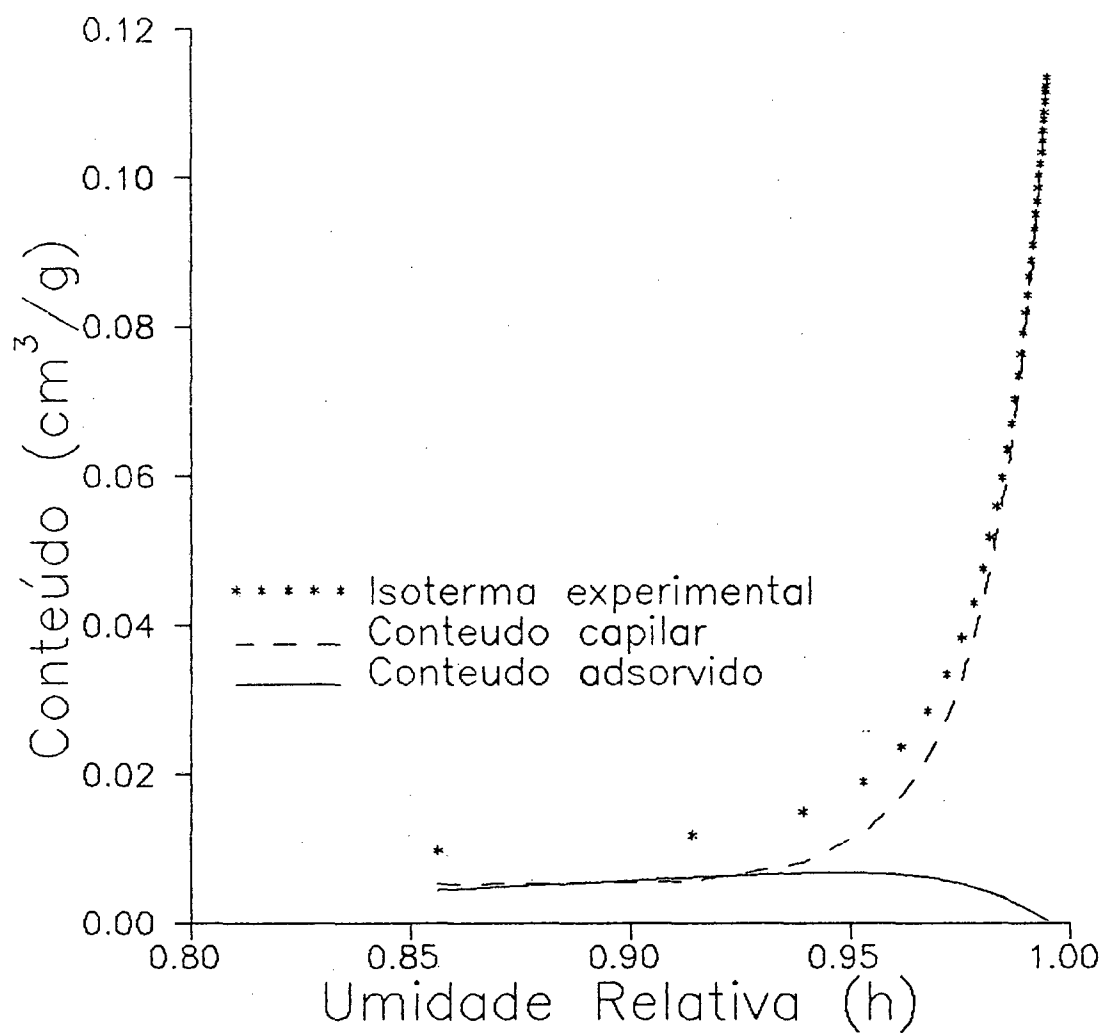


Figura 5.5 Separação da isoterma de adsorção experimental obtida no primeiro experimento, nas parcelas de água física e de água capilar.

Tabela 5.2

Volume capilar e volume adsorvido presente na argamassa a distintas unidades relativas para as quais corresponde um raio de poro crítico. Primeiro experimento realizado com amostras secas à 75°C.

$R_{CRIT}$ (Å)	$r_{CRIT}$ (%)	$V_{CAP} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{ADS} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)
75	85.63	0.535	0.448
125	91.41	0.570	0.617
175	93.91	0.821	0.677
225	95.30	1.228	0.679
275	96.18	1.716	0.653
325	96.78	2.237	0.615
375	97.22	2.775	0.572
425	97.55	3.306	0.529
475	97.82	3.816	0.487
525	98.03	4.314	0.447
575	98.20	4.782	0.411
625	98.35	5.235	0.376
675	98.48	5.648	0.346
725	98.58	6.047	0.318
775	98.68	6.422	0.292
825	98.76	6.772	0.269
875	98.83	7.110	0.247
925	98.89	7.417	0.228
975	98.95	7.717	0.210
1025	99.00	8.006	0.193
1125	99.09	8.519	0.164
1225	99.17	8.971	0.140
1325	99.23	9.398	0.118
1425	99.29	9.763	0.100
1525	99.33	10.110	0.083
1625	99.38	10.430	0.069
1725	99.41	10.731	0.056
1825	99.44	10.978	0.045
1925	99.47	11.203	0.036
1975	99.49	11.315	0.032

de conteúdo fisicamente adsorvido tende a zero, enquanto o conteúdo capilar tende a alcançar a isoterma experimental. Observa-se também que as amostras utilizadas neste experimento, apresentam um volume negligenciável de poros com raio menor do que 200 Å, veja tabela 5.2, enquanto que os poros com raio entre 200 e 1000 Å respondem por aproximadamente 35% da porosidade.

A figura 5.6 mostra os resultados obtidos para a média dos experimentos realizados com amostras secas à 75°C. Uma observação do comportamento das curvas, mostra que relativamente ao primeiro experimento, as amostras apresentam poros maiores, o que fica evidente por dois fatores. A curva de conteúdo capilar que ultrapassa à de conteúdo adsorvido num valor de umidade relativa mais alto, e a tendência menos acentuada ao valor zero por parte da curva de conteúdo adsorvido. Da tabela 5.3 pode-se notar que os poros com raio inferior a 1000 Å respondem por aproximadamente 38% da porosidade total, enquanto que pelos valores obtidos na tabela 5.2 para o primeiro experimento, estes mesmos poros representam  $\cong$  43% da porosidade.

Na figura 5.7 a separação entre a água capilar e a água adsorvida é mostrada para a isoterma de adsorção média dos experimentos com amostras secas à 200°C. O comportamento das curvas coloca em evidência a presença nestas amostras de menor quantidade de poros com raio abaixo dos 200 Å do que nas amostras secas à 75°C. Enquanto que cresce a participação do volume dos poros de raio superior a 200 Å e inferior a 1000 Å na porosidade da amostra.

Em função da alta incerteza associada aos pontos da isoterma de adsorção para valores de umidade relativa superiores a 96%, é bastante difícil se comparar os distintos resultados obtidos. De fato, para estas umidades, apenas dois pontos, o de 96% e o de 100% de umidade relativa, foram obtidos experimentalmente, sendo que os outros foram obtidos por interpolação, numa faixa bastante delicada, onde o conteúdo de água varia bruscamente para pequenos incrementos da umidade relativa. Todavia, o comportamento observado para as curvas nos distintos experimentos, parece sugerir que dilatações e fissuras ocorreram nas amostras como resultado das altas tensões térmicas às quais estas estiveram submetidas durante o processo de secagem. Estas fissuras aparentemente são mais intensas nas amostras secas à 200°C, entretanto também parecem acontecer nas amostras secas à 75°C. Veja que comparativamente à área média encontrada para as amostras secas à 75 °C, a área específica média das amostras secas à 200 °C

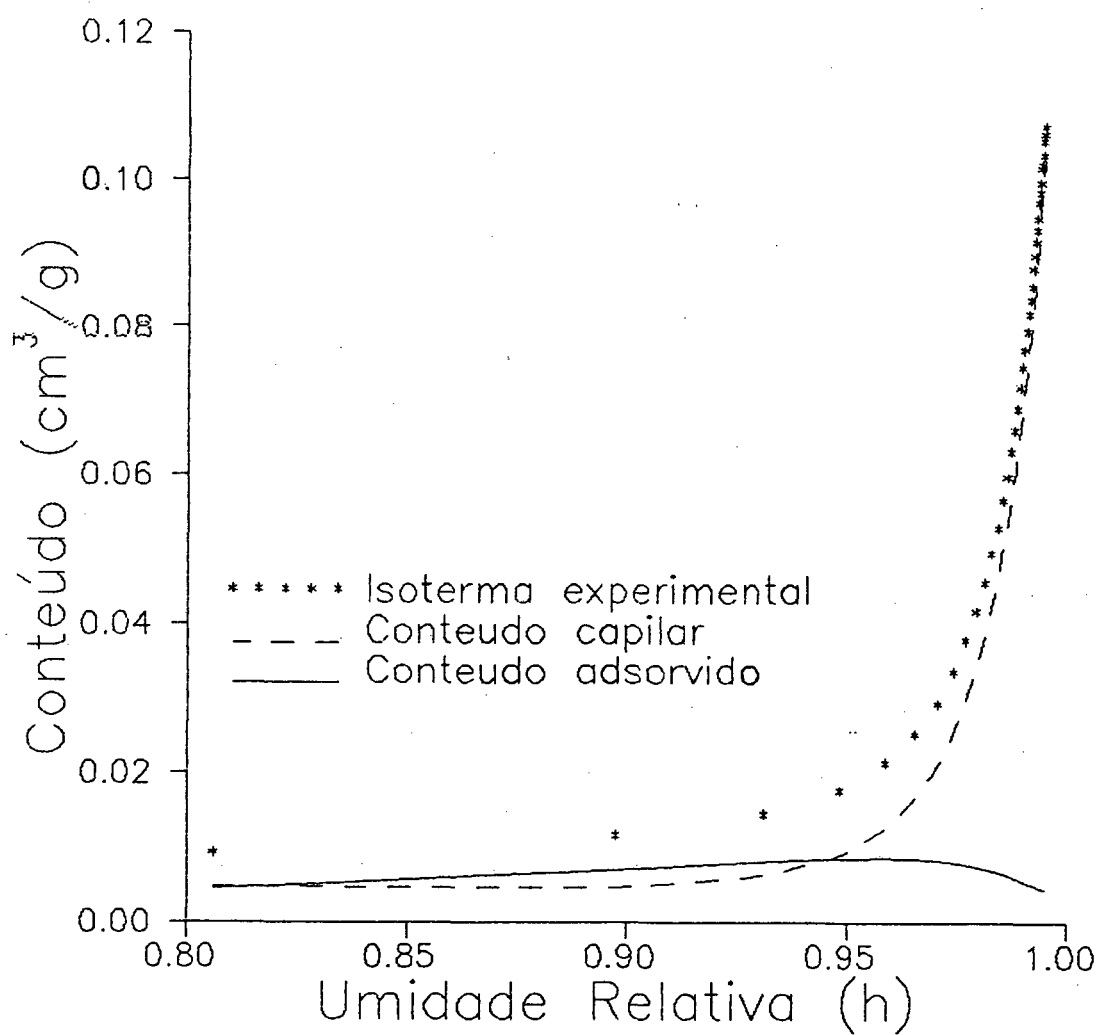


Figura 5.6 Separação da isoterma de adsorção experimental obtida nos experimentos com amostras secas à 75 °C, nas parcelas de água física e de água capilar.

Tabela 5.3

Volume capilar e volume adsorvido presente na argamassa a distintas umidades relativas para as quais corresponde um raio de poro crítico Média dos experimentos realizados com amostras secas à 75°C.

$R_{CRIT}$ (Å)	$h_{CRIT}$ (%)	$V_{CAP} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{ADS} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)
56	80.58	0.483	0.451
106	89.74	0.467	0.706
156	93.10	0.632	0.818
206	94.83	0.907	0.864
256	95.87	1.278	0.870
306	96.56	1.673	0.861
356	97.06	2.103	0.841
406	97.43	2.566	0.813
456	97.72	3.014	0.785
506	97.95	3.432	0.760
556	98.14	3.842	0.735
606	98.30	4.261	0.709
656	98.43	4.637	0.687
706	98.54	5.025	0.664
756	98.64	5.361	0.646
806	98.73	5.720	0.626
856	98.80	6.023	0.611
906	98.87	6.323	0.596
956	98.93	6.629	0.581
1006	98.98	6.913	0.568
1106	99.08	7.435	0.545
1206	99.15	7.883	0.527
1306	99.22	8.319	0.511
1406	99.28	8.701	0.497
1506	99.32	9.020	0.488
1606	99.37	9.377	0.476
1706	99.40	9.715	0.466
1806	99.44	9.900	0.463
1906	99.47	10.199	0.455
1956	99.48	10.299	0.453

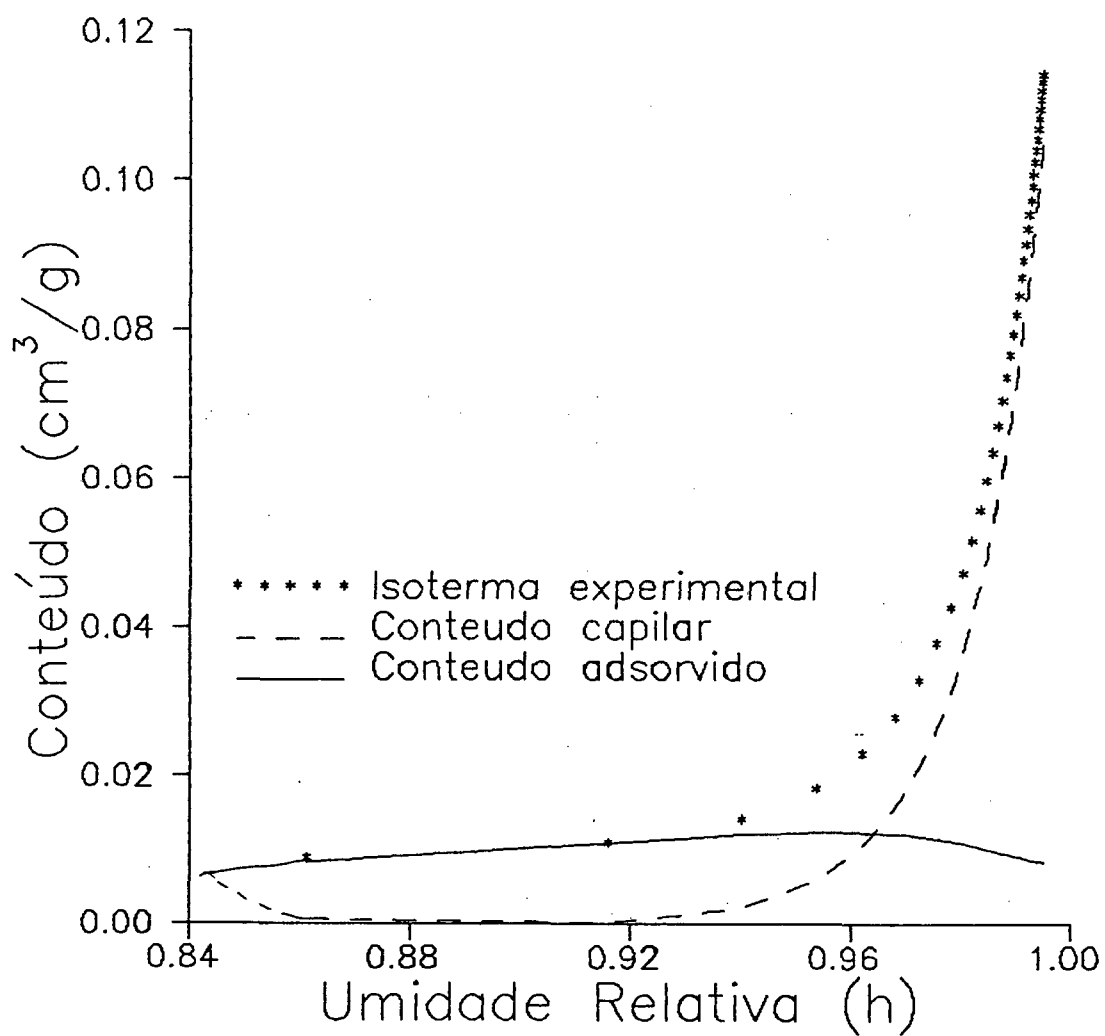


Figura 5.7 Separação da isoterma de adsorção experimental obtida nos experimentos com amostras secas à 200°C, nas parcelas de água física e de água capilar.



Tabela 5.4

Volume capilar e volume adsorvido presente na argamassa a distintas unidades relativas para as quais corresponde um raio de poro crítico Média dos experimentos realizados com amostras secas à 200°C.

$R_{CRIT}$ (Å)	$r_{CRIT}$ (%)	$V_{CAP} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)	$V_{ADS} \cdot 10^2$ (cm <sup>3</sup> /g)
56	80.11	0.114	0.634
106	89.60	0.021	0.970
156	93.04	0.113	1.135
206	94.79	0.427	1.195
256	95.84	0.866	1.203
306	96.55	1.369	1.185
356	97.05	1.896	1.157
406	97.42	2.428	1.125
456	97.71	2.947	1.092
506	97.94	3.450	1.060
556	98.13	3.930	1.030
606	98.29	4.387	1.003
656	98.42	4.817	0.978
706	98.54	5.226	0.955
756	98.64	5.609	0.935
806	98.72	5.973	0.917
856	98.80	6.313	0.901
906	98.87	6.636	0.887
956	98.93	6.941	0.874
1006	98.98	7.226	0.862
1106	99.08	7.755	0.842
1206	99.15	8.226	0.827
1306	99.22	8.652	0.814
1406	99.28	9.031	0.804
1506	99.32	9.381	0.796
1606	99.37	9.699	0.790
1706	99.40	9.987	0.785
1806	99.44	10.249	0.781
1906	99.47	10.493	0.778
1956	99.48	10.609	0.777

é aproximadamente 8% menor. Este comportamento parece ir de acordo com afirmações feitas por Allen [40] que atribui ao surgimento das fissuras, qualitativamente verificadas nesta pelo comportamento das figuras 5.6 e 5.7, uma redução da área específica superficial de materiais porosos como os utilizados em edificações.

## CAPÍTULO 6

## DISTRIBUIÇÃO TOTAL EM VOLUME DE POROS.

Como resultado da união das distribuições obtidas com dados de microscopia e a partir do modelo de adsorção adotado, se obteve, para a argamassa estudada, a distribuição em volume de poros com diâmetros entre 200 Å e 13  $\mu\text{m}$ . Esta distribuição caracteriza o principal resultado deste trabalho.

A figura 6.1 mostra a curva da distribuição, colocando em evidência três regiões diferenciadas. Uma região de crescimento acentuado do volume acumulado, de poros com diâmetro inferior a 2000 Å, responsável por aproximadamente  $\approx 40\%$  da porosidade total do meio. Uma região com poros entre 2000 e 30000 Å de diâmetro, de participação muito fraca na porosidade total, tendo em vista o largo espectro de diâmetros. E por último, a região com poros de diâmetro superior aos 30000 Å, que são na sua maioria poros compreendidos nas distintas fissuras apresentadas pelo meio, fortemente participante na porosidade total da argamassa.

Observa-se também, uma descontinuidade da derivada no ponto correspondente à mudança do método de cálculo,  $D = 2000$  Å. Isto possivelmente se deva a incerteza associada aos pontos obtidos da isoterma de adsorção para valores de umidade relativa entre 96% e 100% ( $D \geq 600$  Å). De fato, apenas os pontos correspondentes a 96% e 100% de umidade relativa foram obtidos experimentalmente, sendo os outros, interpolados justamente numa faixa onde o conteúdo de líquido adsorvido varia bruscamente entre aproximadamente  $\approx 10\%$  e 100% do volume total dos poros. Um aumento de precisão nesta faixa exigiria:

- i) A obtenção de pontos de adsorção experimentais na região entre 96% e 100% de umidade relativa;
- ii) Uma digitalização mais finas das micrografias, de maneira a possibilitar a expansão da distribuição para diâmetros inferiores a 2000 Å.

Não obstante, do ponto de vista global, os resultados, ainda que obtidos de maneira totalmente independente dos dados de porosidade, reproduzem com excelente aproximação o valor desta. Calculada a partir da

distribuição total obtida, encontrou-se  $0,304 \text{ cm}^3$  de poros /  $\text{cm}^3$  de amostra contra os  $0,307 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$  obtidos pelo porosímetro de expansão de hélio.

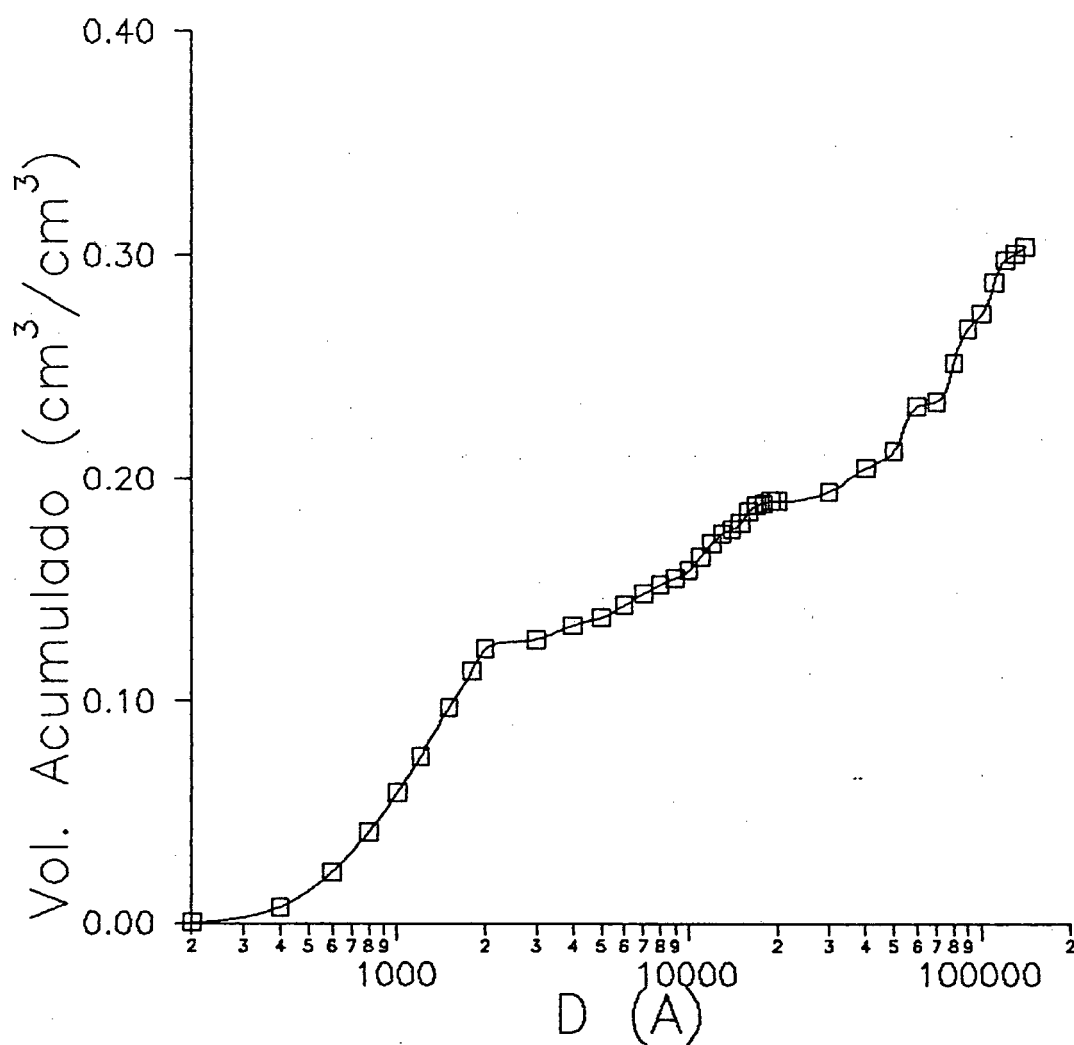


Figura 6.1 Distribuição em volume dos poros da argamassa de cimento e cal obtida usando as isotermas de adsorção e dados de microscopia eletrônica de varredura.

## CAPÍTULO 7

## CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho explorou duas técnicas complementares para a obtenção de informações a respeito da topologia e morfologia de uma argamassa de cimento e cal, caracterizada por uma distribuição de poros extremamente extensa, com diâmetros entre poucas dezenas de angstroms e alguns micrometros.

Com este objetivo, o trabalho experimental, foi dividido em duas partes: uma primeira relativa ao estudo do fenômeno de fixação de umidade, adsorção-dessorção de vapor de água sob condições de equilíbrio higrotérmico, com modelagem matemática da adsorção; e uma segunda parte, associada à preparação de uma superfície rigorosamente plana e fiel à estrutura porosa do meio, que permitisse a obtenção e posterior tratamento de micrografias descritivas da topologia e morfologia do meio.

Quanto as amostras de argamassa, todas estas foram confeccionadas em várias bateladas, por duas razões: a capacidade do homogenizador utilizado que não permitia a preparação numa única batelada da quantidade de amostras ao todo utilizadas; e o fato de acreditar-se inicialmente que a produção de amostras correspondente a uma batelada seria suficiente para a obtenção de dados representativos do comportamento da argamassa frente aos processos de fixação de umidade. Porém a grande quantidade de experimentos realizados - foram ao todo 11 ensaios distintos de adsorção-dessorção, cada um deles consumindo em média 30 amostras virgens - exigiu a utilização de amostras provenientes de distintas bateladas.

Todavia, todos os cuidados foram tomados de maneira a reproduzir rigorosamente, a cada batelada, todas as proporções adotadas na confecção da amostras, como mencionado na seção 2.4.

Também a análise dos resultados obtidos nos diversos ensaios de adsorção-dessorção, mostram que a possível não uniformidade das amostras não é a causa principal das dispersões observadas neste trabalho, no valor do conteúdo adsorvido. Experimentos realizados com amostras provenientes de distintas bateladas mostraram dispersões na maioria das vezes, inferiores aos valores médios das dispersões entre vários experimentos realizados com amostras de mesma procedência.

De fato, equacionar as razões pelas quais resultados não são satisfatoriamente reproduzidos entre um experimento e outro, é uma questão bastante complexa. Se tratando então, do estudo de fenômenos de equilíbrio no interior de meios porosos insaturados susceptíveis à ação de reações químicas o grau de complexidade cresce consideravelmente. O presente trabalho procurou atacar esta questão, o que lhe permitiu estabelecer algumas conclusões.

Quanto ao padrão secagem das amostras, duas conclusões podem ser enumeradas:

- i) relativamente à eficiência de secagem, os experimentos de adsorção-dessorção mostraram a faixa de histerese limitada a valores de umidade relativa entre 100% e  $\approx 30\%$ , descaracterizando as isotermas secundárias para valores abaixo deste e explicando assim os resultados inexpressivos obtidos pelos ensaios de verificação da eficiência de secagem (seção 3.2) dos dois métodos adotados. Entretanto os resultados da figura 3.2 e o comportamento melhor definido das isotermas de adsorção-dessorção, obtidas com amostras secas à 200°C, comparativamente as obtidas com amostras secas à 75°C, mostram uma maior eficiência de secagem do método que submete as amostras à 200°C durante 24 horas.
- ii) quanto a modificações na estrutura da amostra como resultado da ação de tensões térmicas durante a secagem, os resultados mostraram que que ambos os processos ocasionaram fissuras e modificações na estrutura porosa da amostra, sendo porém, mais intensas as decorrentes do processo que submete as amostras à temperatura de 200°C. Ensaios de adsorção de nitrogênio indicaram de acordo com o modelo de adsorção de BET, menor área superficial das amostras secas à 200°C, entretanto, em função da alta incerteza experimental associada à realização de apenas um ensaio, os resultados não são aqui expressos.

Nos experimentos de adsorção - dessorção além do já mencionado problema da carbonatação das amostras, uma série de fatores atuam no sentido de introduzir incerteza nos resultados. Dentre estes podemos citar: presença de ions (aniões e cátions) na fase gasosa (ar + vapor d'água) como resultado da utilização de soluções salinas para controlar a umidade relativa e que

eventualmente modificam o valor da tensão superficial da água e do potencial de interação  $\psi(\tau)$ , além de possibilitar reações químicas; modificações na massa seca das amostras como resultado de pequenas perdas sucessivas de massa durante as pesagens para o acompanhamento final das cinéticas; molhamento direto das amostras, sobretudo para valores de UR superiores a 90%, por gotas condensadas nas paredes da câmara; a incompleta saturação das amostras destinadas à dessorção como resultado do aprisionamento de ar e inclusive a pequena perda de matéria sólida por dissolução durante a saturação; e por último as modificações da massa das amostras expostas a processos de transferência durante as pesagens finais, e agravadas pelo fato de serem quatro a cinco as amostras que precisavam ser pesadas quando aberta uma das câmaras.

Contudo as isotermas de adsorção-dessorção obtidas, para os dois padrões de massa seca, apresentam pontos experimentais mais consistentes com o esperado fisicamente do que aqueles obtidos por Fernandes para a mesma argamassa. A diferença deste últimos, a histerese está restrita apenas à faixa entre  $\approx 30\%$  e  $100\%$  de umidade relativa. De fato, UR  $\approx 30\%$  corresponde a  $D < 20 \text{ \AA}$ , dimensão de poros que não permite a presença de água livre em seu interior, impossibilitando assim a histerese.

Quanto as dispersões menos significativas nos experimentos realizados com amostras secas à  $200^\circ\text{C}$ , acredita-se que não só a condição de conteúdo inicial das amostras, mas também o fato de todas estas apresentarem mesmo tempo de cura, tenham sido causas que justificam os resultados quando comparados com os obtidos com as amostras secas à  $75^\circ\text{C}$  que entre um ensaio e outro diferiam no tempo de cura.

Com relação ao método utilizado para o tratamento das isotermas de adsorção, dos modelos apresentados, o modelo da polarização mostrou-se mais preciso para modelar a adsorção do vapor d'água, responsável pelo conteúdo total adsorvido até os  $\approx 80\%$  de umidade relativa. O ajuste do modelo foi confirmado por coeficientes de correlação muito altos, oscilando em torno de 0,995. Já o método para tratar o preenchimento capilar dos poros condensáveis, que na argamassa estudada começa a acontecer a partir dos  $\approx 80\%$  de umidade relativa é considerado junto com a distribuição total de poros, como sendo a principal contribuição deste trabalho. A originalidade, o rigor termodinâmico e sobretudo os resultados consistentes, justificam tal consideração.



Já a microscopia eletrônica de varredura mostrou-se uma ferramenta importante no estudo da estrutura porosa de materiais consolidados como é a argamassa de cimento e cal. De fato, a técnica permite explorar, sobretudo a partir da recente introdução de técnicas de análise e tratamento de imagens, todo o espaço poroso que caracteriza o meio.

A técnica de impregnação do espaço poroso com resina, muito difundida em ceramografia, apresentou resultados muito bons, se levados em conta complicações inerentes à argamassa, resultantes da presença de constituintes (areia e pasta de ligantes) com diferenças sensíveis de dureza.

O método manual de classificação dos poros, de concepção bastante simples, mostrou-se funcional no que diz respeito à obtenção da distribuição em volume de poros.

Os resultados finais mostram a distribuição total em volume dos poros com diâmetros entre 200 Å e 13  $\mu\text{m}$ . para a argamassa de cimento e cal utilizada como reboco interno em edificações. Fica evidente, em função da alta concentração de poros condensáveis, a característica higroscópica da argamassa. Dessa maneira, a argamassa de cimento e cal analisada neste trabalho atua no ambiente interno no sentido de reduzir a umidade relativa. Entretanto por não apresentar nenhuma resistência a esta, se torna indesejável como revestimento externo.

Acredita-se que os resultados do presente trabalho, mais do que apresentar uma distribuição que conserva a porosidade original da argamassa, possam constituir, pela sua originalidade no tratamento das isotermas e na obtenção das micrografias bem definidas, uma contribuição importante na tentativa de caracterização e simulação dos fenômenos de fixação e transferência de umidade em meios porosos.

Como sugestões para futuros trabalhos, de maneira a reduzir incertezas de experimentação e objetivando aprofundar e estender o presente estudo sugere-se:

- implementação de uma câmara de adsorção-dessorção que permita trabalhar isotermicamente com umidades relativas, principalmente entre 96% e 100% sem a utilização de soluções salinas.
- realizar os ensaios de adsorção-dessorção sob vácuo de modo verificar a influência do ar aprisionado nos fenômenos de fixação de umidade.

- estudo teórico e experimental do fenômeno da histerese nas isotermas de equilíbrio.
- estudo de técnicas de análise de imagens que permitam uma digitalização mais finas das micrografias, de modo a utilizar unidades de medidas inferiores a 2000 Å.
- estudo de modelos estatísticos tridimensionais que a partir dos dados de microscopia permitam a reconstituição da topologia de espaços porosos, de maneira a simular nestes os fenômenos de fixação e migração de umidade.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Van der Kooi, J. Moisture Transport in Cellular Concret Roofs (Doctoral thesis). Eindhoven: Eindhoven University, 1971.
- [2] Daian, J.F. Processus de Condensation et de Transfert d'Eau dans un Matériau Meso et Macroporeux. Étude Expérimentale du Mortier de Ciment. (Docteur d'État Thesis). Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble, 1986.
- [3] Fernandes, C.P. Estudo dos Processos de Condensação e Migração de Umidade em Meios Porosos Consolidados. Análise Experimental de uma Argamassa de Cal e Cimento. (Dissertação de Mestrado). Florianópolis Universidade Federal de Santa Catarina, 1990.
- [4] Langmuir, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 1918, 40, 1361-1403.
- [5] Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309-319.
- [6] Bizot, H. Using the GAB model to construct sorption isotherms. Physical Properties of Foods, Appl. Science Pub., 1983, 43-54.
- [7] Barret, E.P., Joyner, L.G. & Halenda, P.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 373-380.
- [8] De Boer, J.H. & Broekhoff, J.C.P. IX. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. A. Fundamental Equations. J. Catalysis, 1967, 9, 8-14.

- [9] De Boer, J.H. & Broekhoff, J.C.P. X. Calculation of pore distributions from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of open cylindrical pores. B. Applications. J. Catalysis, 1967, 9, 15-27.
- [10] De Boer, J.H. & Broekhoff, J.C.P. XI. Calculation of pore distribution from the adsorption branch of nitrogen sorption isotherms in the case of "ink-bottle" type pores. J. Catalysis, 1968, 10, 153-165.
- [11] De Boer, J.H. & Broekhoff, J.C.P. XII. Pore distributions from the desorption in the case of cylindrical pores. A. An analysis of the capillary evaporation process. J. Catalysis, 1968, 10, 368-374.
- [12] De Boer, J.H. & Broekhoff, J.C.P. XIII. Pore distributions from the desorption in the case of cylindrical pores. B. Applications. J. Catalysis, 1968, 10, 377-390.
- [13] Quadri, M.B. Dinâmica de resposta de tensiômetros: desenvolvimento experimental e modelação numérica. (Dissertação de Mestrado). Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.
- [14] Quenard, D. Adsorption et transfert d'humidité dans les matériaux hygroscopiques. (Doctoral Thesis). Toulouse: Institut National Polytechnique de Toulouse, 1989.
- [15] Perrin, B. Etude des transferts couplés de chaleur et de masse dans des matériaux poreux consolidés non-saturés utilisés en génie civil. (Docteur d'Etat Thesis). Toulouse: Paul Sabatier University, 1985.
- [16] Merouani, L. Phénomènes de sorption et de transfert d'humidité dans des matériaux du bâtiment. Étude expérimentale comparative d'un mortier de ciment et d'un enduit de façade. (Docteur 3<sup>ème</sup> Cycle Thesis). Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble, 1987.

- [17] Jennings, H.M. Design of high strength cement based materials: Part 2 microestructure. Mat. Sci. Tech., 1988, 4, 285-290.
- [18] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming W & Teller, E. On a theory of the Van Der Waals adsorption of gases. J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 1723.
- [19] Rabockai, Tibor. Físico química de superficies. Washington, D.C. The General Secretariat of the Organization of American States, 1979.
- [20] Adamson, A.W. Physical chemistry of surfaces. New York: John Wiley & Sons, 1982.
- [21] Cohan, L.H. Sorption hysteresis and the vapor pressure of concave surfaces. J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 433-435.
- [23] Oznersin, W. La química del cemento. Barcelona: Ediciones Palestra, 1963.
- [24] Bogue, R.H. La chimie du ciment portland. Paris: Editions Eyrolles, 1952.
- [25] Taylor, F.W. The chemistry of cements. London: Academic Press Inc Ltda., 1972.
- [26] Quiblier, J.A. A new three-dimensional modeling technique for studying porous media. J. Coll. Int. Science, 1984, 98, 84-102.
- [27] Adler, P.M., Jacquin, C.G. & Quiblier, J.A. Flow in simulated porous media. Int. J. Multiphase, 1990, 16, 691-712.
- [28] Mualem, Y. A conceptual model of hysteresis. Water Resources Research, 1974, 10, 514-520.
- [29] Golden, J. Percolation theory and model of unsaturated porous media. Water Resources Research, 1980, 16, 201-209.

- [30] Mason, G. The effect of pore space connectivity on the hysteresis of capillary condensation in adsorption-desorption isotherms. J. Coll. Int. Science, 1982, 88, 36-46.
- [31] Wall, G.C. & Brown, R.J. The determination of pore size distribution from sorption isotherms and mercury penetration in interconnected pores: the application of percolation theory. J. Coll. Int. Science, 1981, 82, 141-149.
- [32] Neimark, A.V. A percolation method for calculating the pore size distribution in materials of intermediate porosity based on the adsorption and desorption isotherms in the hysteresis region. Russian J. Phys. Chem, 1986, 60, 1045-1048.
- [33] Neimark, A.V. Theory of the calculation of scanning adsorption and desorption isotherms in mesoporous adsorbents. Inst. Phys. Chem. Acad. Science of the USSR, 1985, 1004-1010.
- [34] Neimark, A.V. Multiscale percolation systems. Sov. Phys. JETP, 1989, 69, 786-791.
- [35] Philippi, P. C. Microestrutura dos materiais porosos usados em edificações e sua influência sobre os processos de fixação e transferência de umidade. Florianópolis: (Monografia para concurso de professor titular, 1992).
- [36] Saliba, J. Propriétés de transfert hydrique du mortier de ciment: modélisation à l'échelle microscopique; étude à l'échelle macroscopique des effets dynamiques des hétérogénéités, (Doctoral Thesis), Grenoble: Institut National Polytechnique de Grenoble, 1990.
- [37] Pedrini, A., Philippi, P.C., da Cruz, J.A. & Fernandes, C.P. Caracterização de meios porosos. (Relatório interno). Florianópolis: EMC/UFSC, 1991.

- [38] Duarte, C.R.N. Isotermas de adsorção-dessorção. Procedimento experimental básico. (Relatório interno), Natal: UFRGN, 1991.
- [39] Badmann, R., Stockhausen, N. & Setzer, M.J. The statistical thickness and the chemical potential of adsorbed water films. J. Coll. Int. Sci., 1981, 82 , 534-542.
- [40] Allen, A.J. A small-angle-neutron-scattering study of cement porosities. J. Phys. D: Appl. Phys., 1982, 35 ,1817-1833.
- [41] Lange, D.A., Jennings, H.M., Shad, S.P. & Quenard, D. A fractal approach to understanding cement paste microstructure. Advances in Cementitious Materials, 1990, Washington.

## APÊNDICE A

## INTERPRETAÇÃO DE IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.

## A.1 - INTRODUÇÃO

O microscópio eletrônico de varredura é um aparelho desenvolvido já a algum tempo, que permite a observação e análise de superfícies, através de imagens bidimensionais obtidas por um sistema óptico eletrônico, ver Figura A.1, constituído basicamente pelos seguintes módulos:

- Uma coluna ótica-eletrônica geradora de um feixe de elétrons finamente colimados incidentes na superfície da amostra.
- Um sistema de deflexão duplo do feixe eletrônico.
- Um sistema de detecção das sinais originadas na superfície da amostra.
- Um sistema eletrônico de amplificação destes sinais.
- Um sistema de visualização das imagens (tubos catódicos).

As bobinas do sistema de deflexão deslocam o feixe de elétrons sobre a amostra de modo a explorar uma certa região por uma varredura horizontal e outra vertical.

Os mesmos sinais que se aplicam nas bobinas defletoras são utilizados para deslocar o feixe de um tubo de raios catódicos. Desta forma se consegue correspondência ponto a ponto, entre a superfície da amostra varrida e a tela fluorescente do tubo.

É um fenômeno bastante conhecido, que um ponto da superfície da amostra alcançado pelo feixe eletrônico, dá origem a distintos sinais, figura A.2, que podem ser detetados, convertidos em pulso elétrico e depois amplificados. Então, modulando-se com estes sinais amplificados, a intensidade do feixe do tubo de raios catódicos, tem-se na tela um registro das variações da emissão do sinal detectado pelos distintos pontos da amostra. As zonas claras e escuras sobre a tela constituem assim a imagem proporcionada por um microscópio de varredura. Cada uma destas imagens, contém algum tipo de informação a respeito da estrutura superficial da amostra analisada.



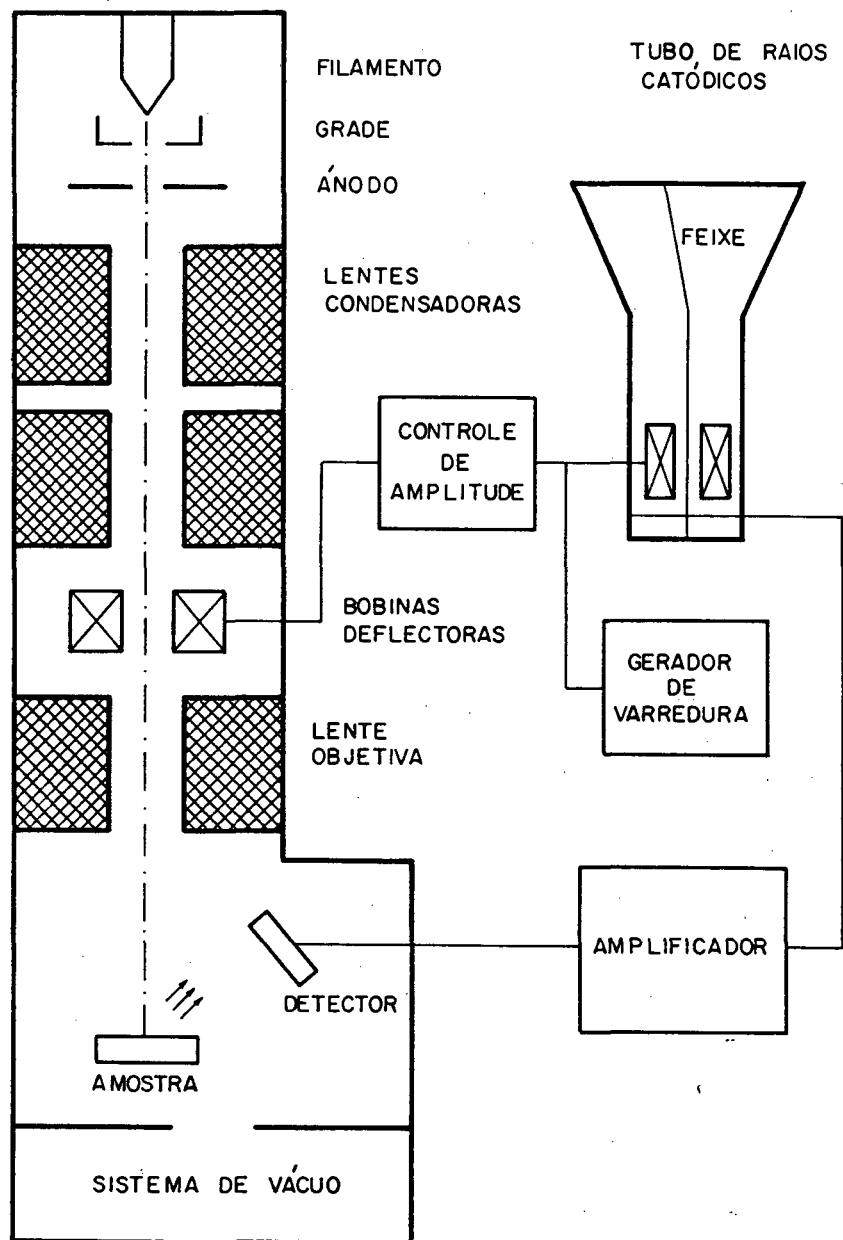


Figura A.1 Esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

No modo de operação mais utilizado, o *emissivo*, são detectados elétrons secundários emitidos pela superfície da amostra. As variações de intensidade sobre a tela sugerem ao observador, sensações de relevo (elevações e depressões) que correspondem, com muito boa aproximação, à topografia da superfície observada. As imagens são então semelhantes àquelas que se obteriam com um microscópio metalográfico, porém com uma resolução que pode chegar a ser 1000 vezes maior.

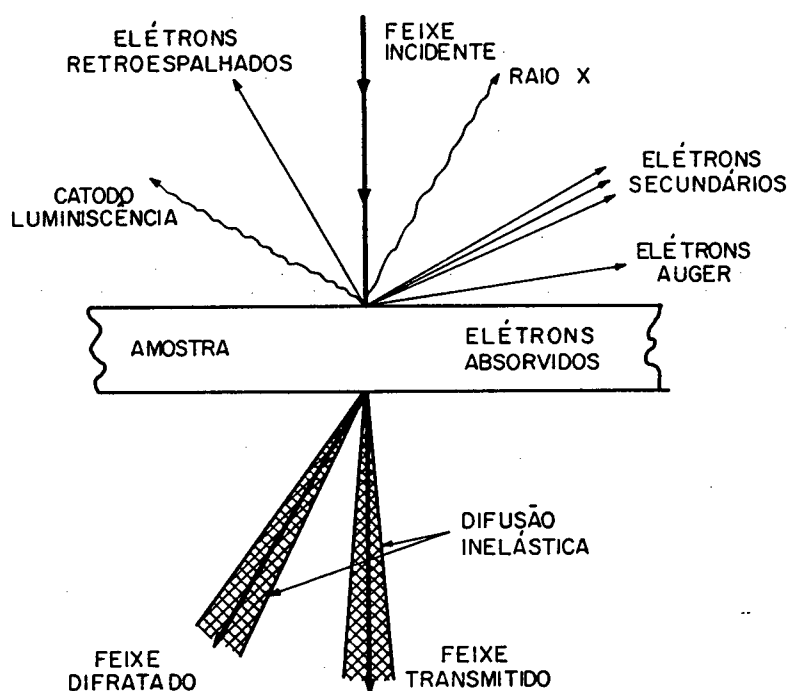


Figura A.2 Sinais que se originam na superfície de uma amostra alcançada por um feixe eletrônico de alta energia, 25 kV. Cada um destes sinais pode ser detectado e visualizado na tela de observação.

Dependendo do sinal detectado, diferentes informações podem ser obtidas da amostra. Diferentes modos de operação do microscópio eletrônico, permitem então, trabalhar com cada um dos sinais emitidos. A tabela A.1

descreve os distintos modos de operação, a máxima resolução obtida por cada um deles, e a informação que cada modo proporciona.

Tabela A.1

Modos de operação do microscópio eletrônico de varredura.

MODO	SINAL DETECTADO	INFORMAÇÃO	RESOLUÇÃO
EMISSIVO	Elétrons Secundários	Topografia	100 Å
REFRATIVO	Elétrons Retroespalhados	Composição Topografia	1000 Å
ABSORÇÃO	Corrente Absorvida pela amostra	Topografia	1 $\mu\text{m}$
CONDUTIVO	Correntes Inducidas na amostra	Condutividade Inducida	1000 Å
RAIOS X	Raios X Característicos	Composição	1 $\mu\text{m}$
TRANSMISSÃO	Elétrons Transmitidos	Cristalografia	10 a 100 Å
AUGER	Elétrons Auger	Composição	1 $\mu\text{m}$

A facilidade de interpretação das imagens, particularmente no modo emissivo, é um dos fatores responsáveis pela rápida extensão da microscopia eletrônica para o estudo de todo tipo de superfícies. Além do aumento da resolução, quase 100 Å no modo emissivo, a grande vantagem do MEV reside na facilidade de preparação das amostras, já que sua maior profundidade de foco permite obter imagens "em foco" de todos os pontos de uma superfície irregular, e.g. superfície de fratura.

Finalmente a extensa faixa de possíveis aumentos ( 12x a 80000x ) e a facilidade de passagem de um a outro, deve ser mencionada.

## 2 - DESCRIÇÃO DE UM MEV.

Nesta seção descrevemos brevemente os elementos básicos que compõem um microscópio eletrônico de varredura, assim como os princípios ópticos-eletrônicos nos quais se fundamenta seu funcionamento. O conhecimento destes princípios se faz necessário para escolher as condições de observação em cada passo particular, e analisar posteriormente a informação obtida.

O MEV está composto por uma coluna de vácuo, dentro da qual se coloca o filamento emissor de elétrons, as lentes magnéticas, as bobinas defletoras e os distintos detectores. Um poderoso sistema de vácuo possibilita uma pressão de trabalho de  $10^{-5}$  torr no interior da coluna.

Os sistemas de amplificação, circuitos eletrônicos, monitor de visualização e câmaras fotográficas estão dispostos em consoles exteriores.

### 2.1 - EMISSOR DO FEIXE ELETRÔNICO

A fonte de elétrons mais utilizada até o presente momento é denominada de canhão eletrônico do tipo triodo. Consiste num fino filamento de Tungstênio, que atua como cátodo, quando esquentado por uma corrente elétrica. O ânodo, é uma peça com uma abertura muito fina, pela qual emerge o feixe de elétrons acelerados. A alta tensão se aplica entre o filamento e este ânodo. Existe também, em eletrodo adicional de controle, polarizado negativamente em relação ao filamento, chamado cilindro de Wehnelt.

Os elétrons são emitidos por efeito termoiônico a partir do filamento, são acelerados pela alta tensão aplicada, e por ação do cilindro de Wehnelt, são focalizados num ponto de cruzamento (cross over) situado entre o cilindro de Wehnelt e o ânodo.

A eficiência do canhão eletrônico, que determina também a do MEV, está dada pelo brilho,  $B$ , da fonte de elétrons. Para filamentos de tungstênio,  $B \approx 10^9 \text{ Am}^{-2} \text{ esterad}^{-1}$ . A busca por melhorar o brilho resultou no desenvolvimento de outros cátodos, como o cátodo de hexaburo de lantano  $\text{LaB}_6$ , que melhora o brilho até valores da ordem  $10^{10} \text{ Am}^{-2} \text{ esterad}^{-1}$  e o

cátodo frio ou de emissão de campo, que consiste numa ponta muito aguda de tungstênio próxima de um ânodo polarizado positivamente, que alcança brilhos 50 vezes maiores que os de um cátodo de emissão termoiônica.

## 2.2 - DETECTORES.

Nos limitaremos aqui, apenas ao detector utilizado nos modos de operação emissivo e refrativo, já que são estes, os mais utilizados no estudo da topografia.

O detector consiste basicamente de um cristal centelhador que converte o fluxo de elétrons num pulso elétrico que posteriormente é amplificado e enviado ao tubo de raios catódicos. A intensidade do sinal detectado é controlada por uma grade de metal polarizada, colocada entre a fonte e o cristal centelhador.

Para detectar elétrons secundários, de baixa energia, a grade se polariza positivamente a 250 volts. Os elétrons emitidos pela amostra, são então acelerados até o detector, pelo campo elétrico produzido na grade, e novamente acelerados por um potencial mais elevado, 10 kV, até o cristal centelhador. Se origina assim um pulso de fótons que é convertido em pulso elétrico para posteriormente ser amplificado.

Para detectar elétrons retroespalhados, de alta energia, se utiliza o mesmo sistema, mas levando-se a zero o potencial da grade, de maneira a que só os elétrons de alta energia, possam chegar até o cristal centelhador.

## 2.3 - MONITOR DE VIZUALIZAÇÃO.

Cada instrumento tem no mínimo dois tubos catódicos para a visualização das imagens: um de longa persistência de imagem para a observação, focalização e correção de astigmatismo, e outro de baixa persistência da imagem, para o registro em fotografia.

Os sistemas eletrônicos permitem distintas variantes que facilitam a análise das imagens. Se pode, e.g. obter as imagens Y, que ressaltam a topografia da amostra.

## 2.4 - LENTES.

Um MEV possui geralmente duas lentes eletrônicas condensadoras e uma objetiva. Ambas demagnificam o feixe eletrônico e focalizam finalmente um feixe muito fino sobre a amostra. O valor das demagnificações depende das correntes nas lentes e da distância de trabalho entre a amostra e a lente objetiva, que usualmente é de 10 mm.

A varredura do feixe sobre a amostra se realiza de duas bobinas defletoras situadas próximas a lente objetiva.

## 2.5 - PODER DE RESOLUÇÃO DO MEV.

Se denomina resolução máxima do microscópio, à mínima distância entre dois pontos particulares de uma amostra, para os quais se podem diferenciar os respectivos sinais emitidos. Deste modo, a resolução, está associada fundamentalmente com o diâmetro do feixe incidente e os efeitos da dispersão deste feixe no interior da amostra. Também afetam a resolução do aparelho, todo tipo de vibrações mecânicas, campos eletromagnéticos externos e a relação sinal/ruído.

### 2.5.1 Diâmetro do Feixe Incidente.

A resolução de um MEV, nunca pode ser melhor do que as dimensões do feixe de elétrons incidente sobre a superfície da amostra.

O diâmetro real,  $d_f$ , do feixe incidente sobre a amostra é dado por,

$$d_f^2 = d^2 + d_{ab}^2$$

onde  $d$  é o diâmetro do feixe demagnificado pelas lentes e  $d_{ab}$  é o diâmetro do círculo de confusão provocada por aberrações que afetam a lente magnética. Atualmente o mínimo valor de  $d_f$  está próximo dos 100 Å, porém feixes mais finos devem ser obtidos, a partir do desenvolvimento de fontes de elétrons mais intensas. Este valor de 100 Å é atingido apenas no modo emissivo, em condições ótimas do aparelho e quando os distintos parâmetros tomam valores muito particulares.

### 2.5.2 Efeito da Interação do Feixe com a Amostra.

Quando um feixe de elétrons incide sobre a superfície de uma amostra, os diferentes processos de interação do feixe com os átomos da amostra, fazem com que os elétrons do feixe primário, se dispersam dentro de um volume, que tem a forma aproximada à de uma gota. A resolução em cada modo de operação está determinada pelas dimensões do volume onde se geram os respectivos sinais, figura A.3. Quanto menor o volume, maior a resolução.

Os elétrons secundários são gerados em todo o volume de excitação, entretanto, devido a sua baixa energia, estes se recombinaam com os átomos da amostra ao atravessar distâncias da ordem dos 200 Å. Como consequência, somente a parcela de volume de excitação próxima à superfície, contribue com a emissão de elétrons que chegam ao detector. Logo a imagem obtida com elétrons secundários é a de maior resolução. Deste modo uma resolução de 100 Å, próxima à dimensão do diâmetro do feixe incidente pode ser obtida no modo emissivo, operando com um feixe de energia superior aos 20 kV. A resolução piora quando se diminui a intensidade do feixe já que aumenta assim a difusão transversal e a relação ruído/sinal.

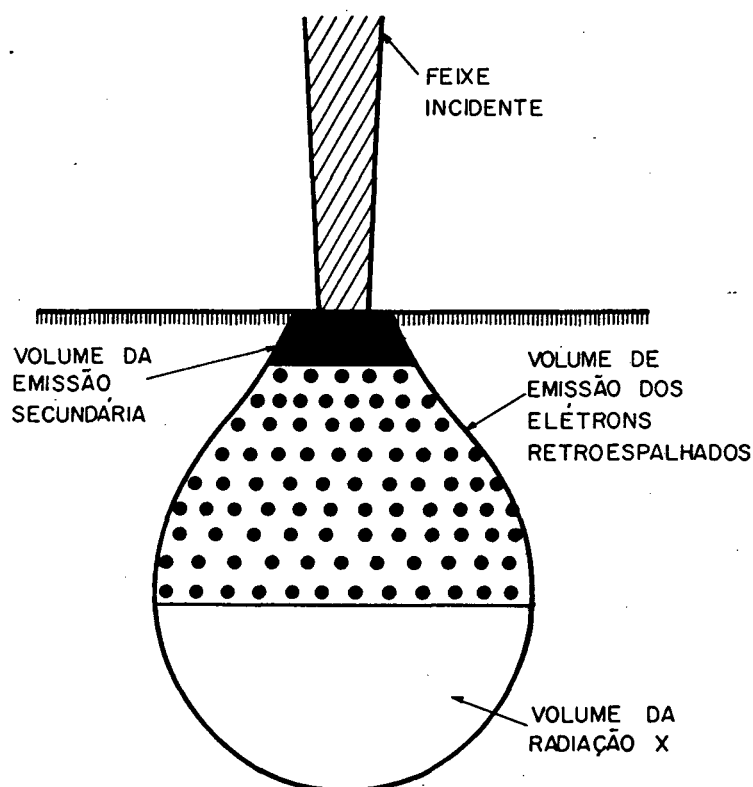


Figura A.3 Volume no qual se dispersam os elétrons incidentes na superfície da amostra.

Já os elétrons retroespalhados, provém devido a sua alta energia, de todo o volume de excitação. Deste modo a melhor resolução das imagens obtidas com estes elétrons é de aproximadamente 1000 Å. Um comportamento análogo apresenta a detecção de raios X, que são emitidos em todos os pontos do volume de excitação.

### 3 - INTERPRETAÇÃO DAS IMAGENS

Analisaremos aqui apenas as principais características dos modos emissivo e refrativo que são os mais utilizados no MEV.

Tanto o modo emissivo como o refrativo, são sensíveis a variações de topografia e variações de composição. Porém o contraste topográfico é dominante no modo emissivo, enquanto que o refrativo é mais eficiente para detectar variações na composição, ainda que geralmente revela certas rugosidades não visíveis no modo emissivo.

O fato mais relevante da microscopia eletrônica é o da emissão secundária de elétrons depender fortemente da inclinação da superfície em relação ao feixe incidente. Assim uma zona mais inclinada com relação ao feixe como por exemplo, uma borda aguda ou uma saliência, gera um maior número de elétrons secundários, que na tela do tubo de raios catódicos, aparece como uma zona clara, indicando uma elevação. Além disso, a tensão aplicada entre a amostra e a grade do detector, favorece a eficiência de detecção de elétrons secundários em bordas e saliências, tendo em vista o intenso campo elétrico atuante nestas regiões. Este mesmo campo elétrico permite que cheguem ao detector, elétrons emitidos em zonas situadas atrás de uma saliência ou no interior de uma depressão, figura A.4.a.

A variação da emissão secundária em função da topografia da superfície, é tal, que a imagem obtida por elétrons secundários se assemelha a uma imagem óptica dessa superfície, quando iluminada por uma luz bem difusa, atenuando os efeitos de sombra.

Já no caso das imagens obtidas por elétrons retroespalhados, a alta energia destes elétrons faz com que estes sigam trajetórias retilíneas, figura A.4.b. Deste modo se perdem os detalhes das zonas não enfrentadas diretamente pelo detector. A analogia com as imagens obtidas por microscopia óptica também é válida, porém neste caso a iluminação deve ser considerada como sendo pontual. A imagem obtida é mais contrastada, com zonas bem definidas de luz e sombra.



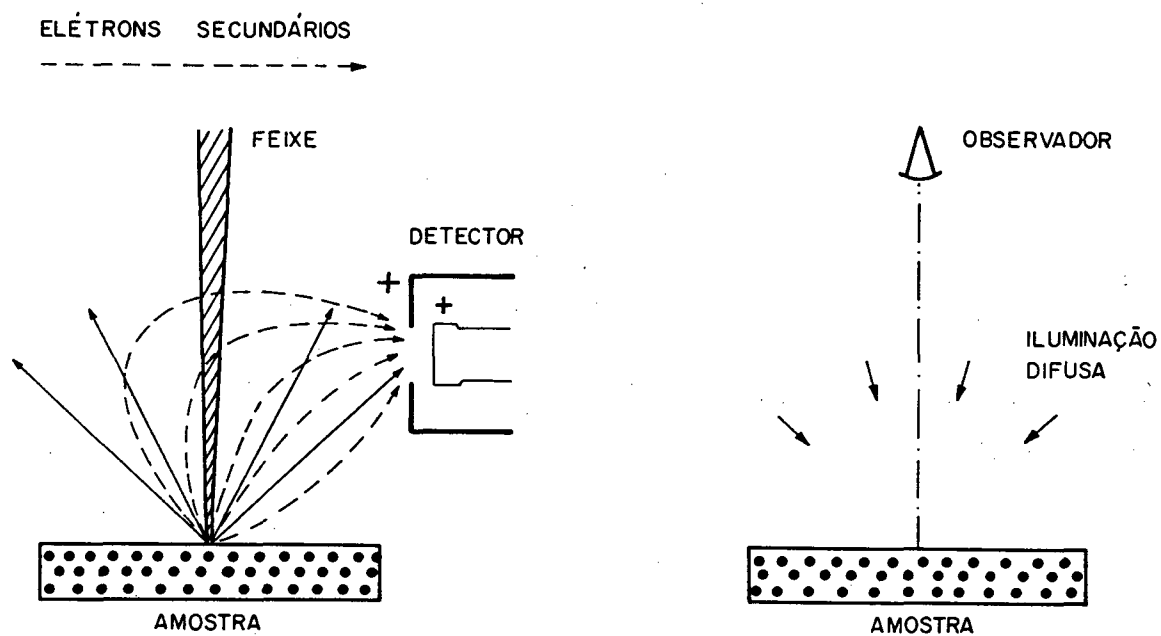


Figura A.4.a Devido ao campo elétrico aplicado entre o detector e a amostra, todos os elétrons secundários emitidos chegam ao detector. Os efeitos de luz e sombra da imagem são difusos, sem sombras muito marcadas.

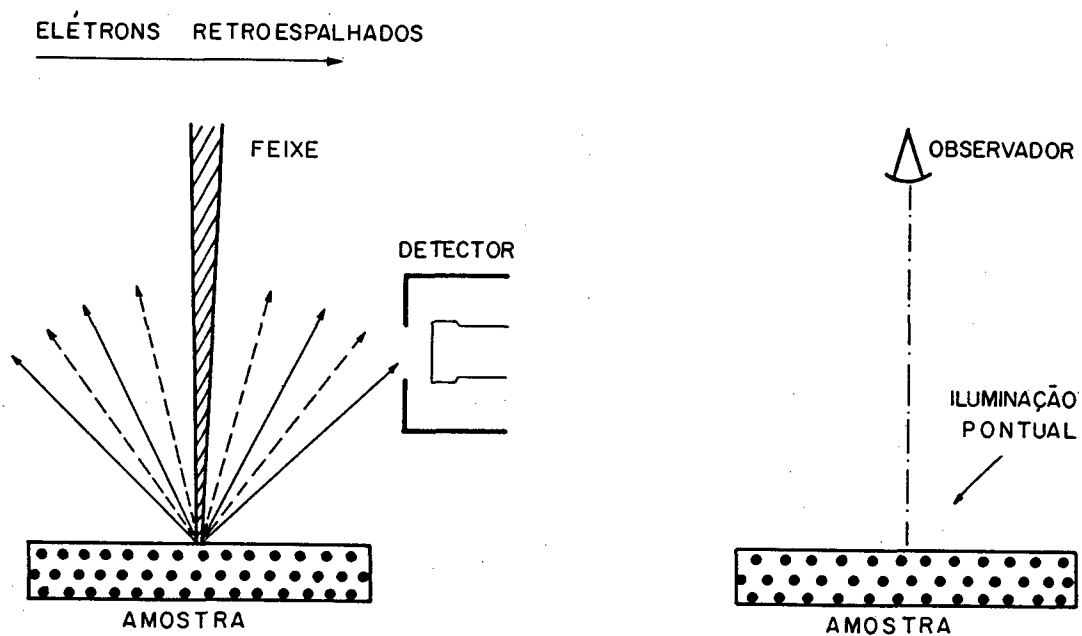


Figura A.4.b Devido a sua alta energia, os elétrons retroespalhados seguem trajetórias retilíneas. As imagens apresetam contrastes bem marcados, com efeitos de luz e sombra bem definidos.

## APÊNDICE B

UMIDADE RELATIVA DO AR EM CONTATO COM SOLUÇÕES SALINAS SATURADAS  
(NORMA FRANCESA NF X 15-014)

Soluções salinas saturadas	Umidade relativa em % por temperatura em °C						
	15	20	25	30	35	40	50
Hidróxido de potássio KOH	10	9	8	7	6	6	6
Cloreto de lítio LiCl	13	12	12	12	12	11	11
Acetato de potássio KCH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub>	21	22	22	22	21	20	-
Cloreto de magnésio MgCl	34	33	33	33	32	32	31
Carbonato de potássio K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	44	44	43	43	43	42	-
Nitrato de magnésio Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	56	55	53	52	50	49	46
Bicromato de sódio Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	56	55	54	52	50	51	47
Nitrito de sódio NaNO <sub>2</sub>	-	66	65	63	62	62	59
Sulfato de amônio (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	81	81	80	80	80	79	79
Nitrato de potássio KNO <sub>3</sub>	94	93	92	91	89	88	85
Sulfato de potássio KSO <sub>4</sub>	97	97	97	96	96	96	96