

**INSTITUTO BRASILEIRO DE AVALIAÇÕES E PERÍCIAS DE ENGENHARIA
XII COBREAP - Congresso Brasileiro de Engenharia de Avaliações e Perícias.**

**USO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NA
AVALIAÇÃO DE PATOLOGIAS NA CONSTRUÇÃO CIVIL**

Mansur, Alexandra A. Piscitelli ^A, Mansur, Herman S. ^B, Nascimento, Otávio L. ^C

^A MSc. Engenharia, CREA/MG: 68462/D.

Rua Espírito Santo, 35/316 – Centro, Belo Horizonte/MG, 30.160-030

Fone: (31) 3238 1843, Fax: (31) 3238 1815, e-mail: aapiscitelli@uol.com.br

^B Doutor em Ciências, CREA/MG: 44974/D.

Rua Espírito Santo, 35/316 – Centro, Belo Horizonte/MG, 30.160-030

Fone: (31) 3238 1843, Fax: (31) 3238 1815, e-mail: hmansur@demet.ufmg.br

^C Engenheiro Civil, CREA/MG: 55585/D, IBAPE/MG: 500.

Rua Bambuí, 242 – Mangabeiras, Belo Horizonte/MG, 30.210-490

Fone: (31) 3284 9399, Fax: (31) 3287 0286, e-mail: otavio@consultare.eng.br

Resumo. *As patologias em edificações têm demandado uma série de estudos para a extinção dos problemas. Muitas vezes, no entanto, a avaliação completa do problema para a obtenção de uma solução definitiva tem passado por um estudo microestrutural do material. Neste sentido, este trabalho tem por objetivo apresentar algumas das técnicas de caracterização mais utilizadas e com maior disponibilidade. São indicados os princípios de funcionamento, as informações possíveis de serem obtidas e alguns cuidados na execução e interpretação dos resultados para as seguintes técnicas: microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, difração de raios X, análises térmicas, espectroscopia de infravermelho e porosimetria de mercúrio. Em seguida, é mostrado de um estudo de patologia em sistema de revestimento em que foi utilizada microscopia eletrônica com espectroscopia de energia dispersiva para identificação do problema.*

Palavras-chave: *Caracterização microestrutural, Patologias, Microscopia, Espectroscopia, Análises térmicas.*

1. INTRODUÇÃO

A ocorrência de patologias nas edificações tem gerado uma série de trabalhos de consultoria e perícias judiciais e extrajudiciais. A intenção destes trabalhos é de identificar a origem do problema e fornecer as soluções para a recuperação de forma a garantir a sua extinção.

No que diz respeito às patologias envolvendo os materiais de construção, de modo geral, os problemas têm sido abordados apenas de forma superficial, a partir das propriedades macroscópicas dos materiais envolvidos. Muitas vezes, entretanto, para o entendimento

completo de uma situação e uma avaliação definitiva do problema tem sido necessário um novo enfoque: a caracterização microestrutural.

Esta abordagem microestrutural é capaz de fornecer informações sobre composição química, identificação de fases cristalinas e amorfas, porosidade, tamanho médio de poros, área superficial, morfologia das fases, identificação de ligações químicas e grupamentos orgânicos, dentre muitas outras características dos materiais. Desta forma, ela representa a possibilidade de correlacionar o tripé estrutura-propriedades-processamento permitindo a avaliação do comportamento do material em serviço no sistema em que ele está sendo utilizado.

Portanto, o uso de técnicas de caracterização microestruturais tem sido cada vez mais difundido e necessário no meio técnico para a solução dos problemas de engenharia civil.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é relacionar algumas das técnicas de caracterização microestrutural mais utilizadas e com maior disponibilidade nos centros de pesquisa. Serão identificados os princípios de funcionamento, uma visão sobre o preparo das amostras e as informações possíveis de serem obtidas com a técnica. Finalmente, para exemplificar o uso desta abordagem em problemas de engenharia civil e a riqueza de informações passível de ser obtida será mostrado um estudo de caso em uma patologia de sistema de revestimento.

3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite a obtenção de uma imagem ampliada e tri-dimensional da amostra a partir da interação de um feixe de elétrons com o material, desde que este seja não transparente aos elétrons.

O feixe de elétrons (elétrons primários) gerado por efeito termo-iônico é acelerado através de uma diferença de potencial e colimado através de uma coluna ótico-eletrônica sendo conduzido à câmara que contém a amostra. Este feixe de elétrons ao focalizar um ponto da amostra gera sinais que são captados e amplificados fornecendo um sinal elétrico que gera a imagem. Conforme o feixe varre a área em análise, uma imagem virtual vai sendo formada ponto a ponto. Para a garantia do livre caminho médio dos elétrons, é necessário um sistema de alto vácuo (933 - 1333 Pa) nas partes que compõem o equipamento.

A interação do feixe de elétrons com a amostra gera uma variedade de sinais conforme pode ser observado na Figura 1. Na microscopia eletrônica de varredura para a obtenção de imagens são captados elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos.

Os elétrons secundários (SE – Secondary electrons) são resultantes da interação inelástica do feixe primário com a amostra. Nestas colisões inelásticas os elétrons do feixe perdem energia que é transferida para os elétrons da amostra que em se tratando de elétrons das últimas camadas (fracamente ligados ao núcleo) podem ser removidos do átomo e passarem a se movimentar através do material. Quando estes elétrons são removidos próximos a superfície, podem ser ejetados da amostra, sendo demais absorvidos pelos átomos adjacentes. Normalmente, estes são elétrons de baixa energia (por convenção, inferior a 50 eV) e por causa disso a sua origem está próxima à superfície (de modo geral, menor que 10 nm de profundidade). A consequência é elétrons de baixa energia (por convenção, inferior a 50 eV) e por causa disso a sua origem está próxima à superfície (de modo geral, menor que 10 nm de

profundidade). A consequência direta disto é que, em se tratando dos SE, o contraste nas imagens resulta da topografia da amostra, sendo os picos brilhantes e os vales escuros.

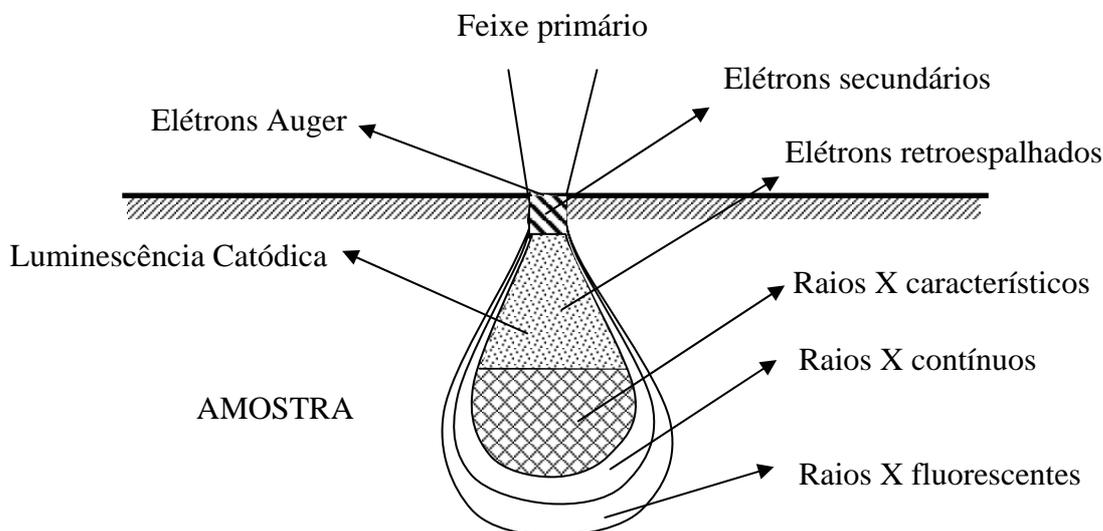


Figura 1 - Sinais resultantes da interação do feixe de elétrons primários com a amostra. Estão indicados de forma diferenciada os sinais captados na microscopia eletrônica de varredura: elétrons secundários, elétrons retroespalhados e raios X característicos (adaptado de (MANSUR, 2001)).

Os elétrons retroespalhados (BSE – Backscattered electrons) são elétrons do feixe primário que, após choques aproximadamente elásticos (interações com mudança de direção sem perda acentuada de energia) com o núcleo dos átomos da amostra, escaparam do material. Estes elétrons de alta energia (por convenção 50 eV até a voltagem de aceleração do feixe primário) resultam em um elevado volume específico de interação e em uma imagem com menor resolução que a originada pelo SE. O contraste nas imagens obtidas por BSE decorre das diferenças de número atômico dos elementos que compõem a amostra: números atômicos mais elevados retroespalham mais elétrons resultando em pontos mais brilhantes na amostra. Desta forma, a imagem virtual resultando dá idéia da heterogeneidade da composição da amostra.

Na Figura 2 são mostradas micrografias de um mesmo material analisado no microscópio eletrônico de varredura com elétrons secundários e com elétrons retroespalhados.

Raios X característicos permitem a obtenção de um mapa de imagem da distribuição de um elemento em uma amostra não-homogênea. Quando um elétron, geralmente do feixe primário, interage inelasticamente com a amostra removendo um elétron de uma camada interna (K, L, M, N) deixa o átomo em um estado excitado de energia permitindo que um elétron de uma camada mais energética decaia para preencher o vazio. Este decaimento ocorre com emissão de energia na forma de um fóton de raio X. Como as diferenças de energia são bem definidas e específicas dos elementos este fóton é denominado raio X característico e permite identificar o elemento que está emitindo a radiação. Nesta aplicação, um determinado elemento é inicialmente selecionado para ser detectado e ter sua posição identificada. Quando o elemento é detectado, enquanto o feixe primário varre a área em análise, um ponto brilhante é mostrado na tela do CRT e a sua localização está relacionada com o local de detecção na amostra. Após

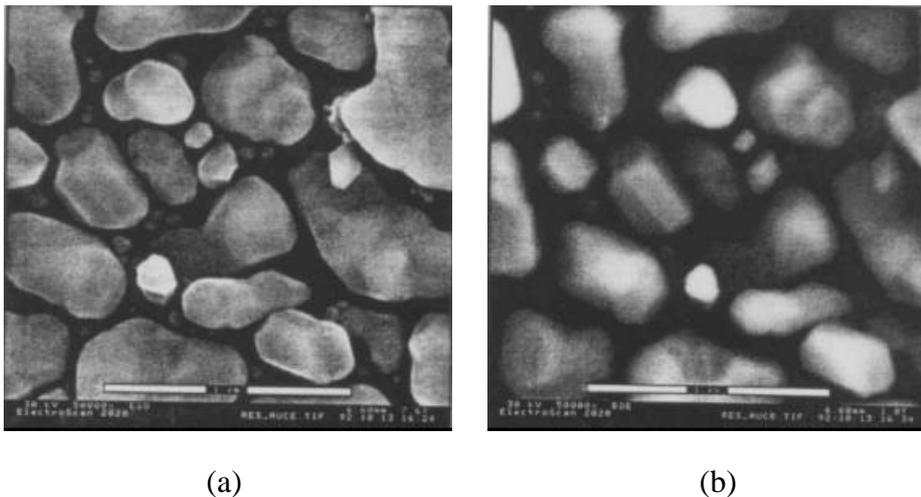


Figura 2 – Fotomicrografias de ouro em carbono observadas no MEV utilizando (a) SE e (b) BSE (MANSUR, 2001).

várias passagens do feixe de elétrons sobre a área, é gerado um mapa de regiões brilhantes que representa a distribuição relativa do elemento previamente selecionado. Um exemplo de mapa de imagem do Si em uma amostra cerâmica está mostrado na Figura 3.

Os microscópios eletrônicos de varredura apresentam, atualmente, resoluções de até 0,5 nm (SE, 30kV e aumento 600.000X), possibilidade de aumento de até 2.000.000X e são extensivamente utilizados nas pesquisas das áreas biomédicas e de materiais, nas indústrias de semi-condutores, em laboratórios de ciência forense e em muitas outras aplicações.

Os microscópios eletrônicos de varredura podem possuir equipamento de micro-análise acoplado permitindo a obtenção de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações, qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes são obtidas pela captação dos raios X característicos resultantes da interação do feixe primário com a amostra. Este tipo de análise, denominado espectroscopia de energia dispersiva (EDS), usa um material semiconductor, para detectar os raios X, e um analisador multicanal e converte a energia de um raio X em uma contagem eletrônica. A partir do valor acumulado destas contagens é criado um espectro que representa a análise química da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, deve-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. A principal desvantagem do EDS é a não possibilidade de distinção entre espécies iônicas, não-iônicas e isotrópicas, bem como de detecção de elementos de baixo número atômico ($Z < 6$). A Figura 4 mostra um espectro de EDS obtido para uma amostra cerâmica.

Na execução de avaliações utilizando MEV/EDS é importante que alguns aspectos sejam observados e considerados, a saber:

- o As amostras a serem analisadas devem estar limpas e secas. Em função da necessidade de alto-vácuo nos equipamentos de MEV amostras que contenham água devem ser primeiramente desidratadas. Em situações em que a estrutura seja deformada ou destruída pela remoção da água, as amostras devem ser estruturadas por vias químicas (agentes quelantes, por exemplo);
- o Quando amostras não condutoras são submetidas a ação do feixe de elétrons ocorre o carregamento eletrostático da superfície do material. Esta situação atrapalha a emissão dos elétrons secundários e pode desviar o feixe primário da área em estudo. Como consequência disto podem ocorrer contrastes irregulares, deformação e deslocamento da

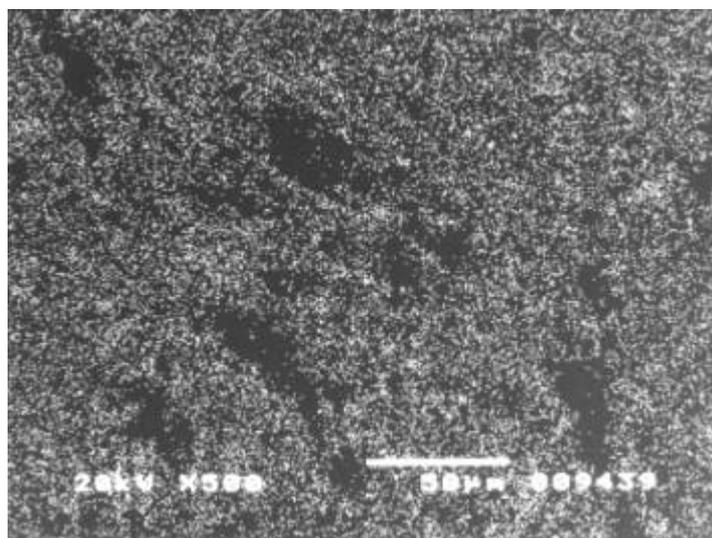


Figura 3 – Mapa de imagem do elemento Si em uma amostra de cerâmica de revestimento.

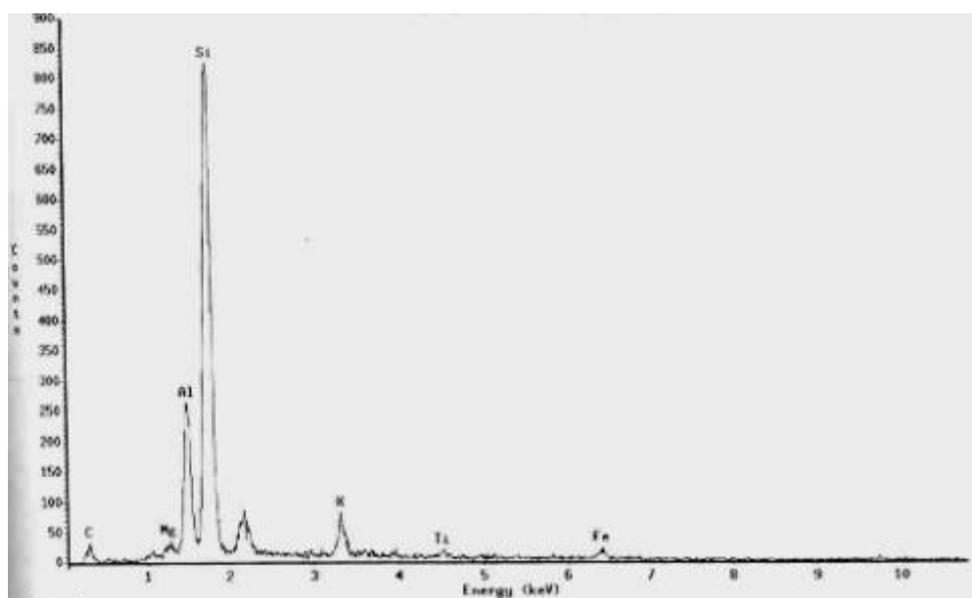


Figura 4 – Espectro de EDS para uma amostra de cerâmica de revestimento.

imagem e micro-análises de regiões diferentes das consideradas. A alternativa para a observação de amostras isolantes é o recobrimento destas com um filme fino (10 – 50 nm) de material condutor. De modo geral, utilizam-se duas categorias de materiais: carbono ou metais preciosos (Au, Au/Pd, Pt). Quando da execução do recobrimento deve-se garantir que este siga o contorno do material para não resultar em imagens não verdadeiras da topografia da amostra. Uma opção para não recobrimento da amostra é a diminuição da energia do feixe de elétrons;

- o Para as análises de EDS, a situação ideal é a não utilização de recobrimentos para uma avaliação verdadeira e precisa dos elementos presentes. Como opções para esta situação recomenda-se a diminuição da energia do feixe primário e, se necessário recobrimento, usar preferencialmente o carbono (apenas um pico no espectro);
- o O feixe de elétrons pode danificar a amostra. A situação mais comum corresponde à geração de calor na área de incidência do feixe de elétrons. Para evitar este tipo de dano deve-se usar voltagens de aceleração mais baixas, diminuir a intensidade do feixe, diminuir o tempo de exposição da amostra, controlar a espessura do recobrimento e fotografar áreas maiores com menor aumento. Uma outra situação de prejuízo para a amostra é a ocorrência de fenômenos de desgaseificação e retração decorrente do alto-vácuo.

3.2. Difração de Raios X

A difração corresponde à mudança de direção de uma onda por centros de espalhamento cujos espaçamentos são aproximadamente do mesmo tamanho do comprimento de onda da onda. Considerando que os cristais apresentam um reticulado ordenado com os espaçamentos conhecidos d_{hkl} entre os planos de átomos (hkl) é possível a ocorrência de difração nestes planos cristalinos desde que o comprimento de onda da radiação seja da ordem de 0,1 nm. A faixa de radiação eletromagnética (Figura 5) que compreende estes comprimentos de onda corresponde aos raios X (1pm a 10nm). Desta forma, é possível a caracterização da estrutura cristalina de um material através da difração de raios X (XRD – X-Ray Diffraction).

Em um experimento de difração, é necessário, inicialmente, um gerador de raios X. Estes são obtidos em um tubo no qual existe uma fonte de elétrons, uma alta tensão de aceleração e um alvo metálico. Os elétrons emitidos termo-ionicamente em um filamento e acelerados pela diferença de potencial ao interagirem com o alvo metálico resultam na emissão de raios X, principalmente pelo decaimento de elétrons, de uma camada mais externa para uma mais interna, devido à remoção de um elétron de uma camada interna (Figura 6).

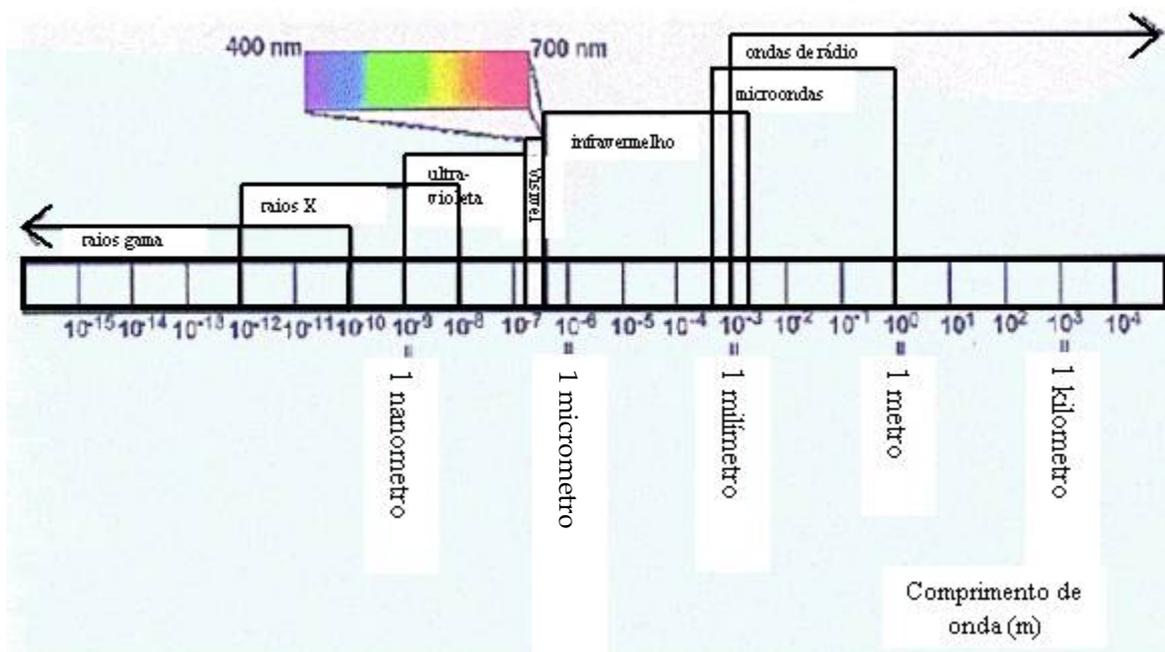


Figura 5 – Espectro das radiações eletromagnéticas mostrando, inclusive, a faixa de comprimento de onda dos raios X (www.fuse.pha.jhu.edu, 2002).

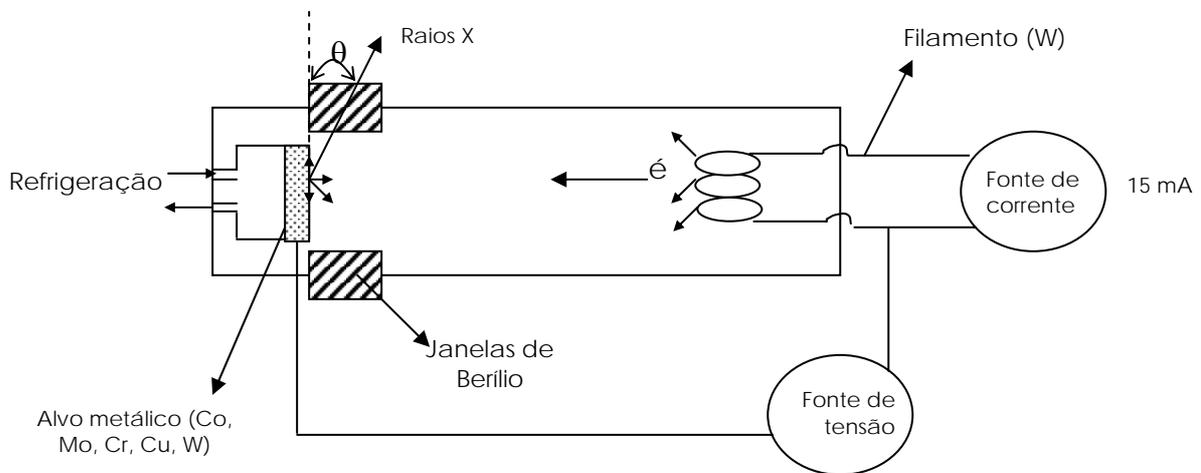


Figura 6 – Esquema de um gerador de raios X (MENEGAZZO, 2001).

Estes raios X são colimados e direcionados para o material em análise. Ao interagir com o material, será observada difração quando ocorrer interferência construtiva entre os raios difratados. Esta condição será satisfeita quando a diferença do comprimento dos caminhos entre raios X adjacentes for igual a um número inteiro (n) de comprimentos de onda (λ). A relação que demonstra esta condição é a equação de Bragg (1),

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta \quad (1)$$

onde d é o espaço interplanar e θ é o ângulo de espalhamento, conforme definido na Figura 7. É interessante observar, no entanto, que verificar a equação de Bragg é necessária, mas não suficiente para garantir a difração em materiais cristalinos cuja célula unitária possua átomos situados em outras posições além dos vértices da célula unitária, isto é, ao longo das arestas, nas faces ou no seu interior. Isto ocorre porque nestes materiais podem ocorrer espalhamento por estes átomos o que pode produzir interferência.

Os raios difratados são, então, captados pelo detector. Dependendo do tipo de detector utilizado (filmes fotográficos ou contadores) serão obtidos os padrões de difração do material na forma de pontos brilhantes no filme ou de picos no espectro.

O XRD é uma poderosa técnica usada, primeiramente, para identificar as fases cristalinas presentes nos materiais pois cada sólido cristalino tem o seu padrão único de difração de raios X que pode ser usado como uma “impressão digital” para a sua identificação. Permite também a medida de propriedades estruturais destas fases, tais como: estado de deformação, tamanho de grão, composição da fase, orientação preferencial e estrutura de defeitos e é usada para determinação da espessura de filmes finos e multi-camadas e arranjos atômicos em materiais amorfos e em interfaces.

Alguns aspectos devem ser observados na execução e interpretação de espectros de XRD, a saber:

- o A amostra a ser examinada deve ser representativa do material que está sendo investigado e deve-se lembrar que o método de preparo do pó para análise não deve ocasionar a distorção do reticulado. O tipo mais comum de amostra é aquela que pelo seu caráter

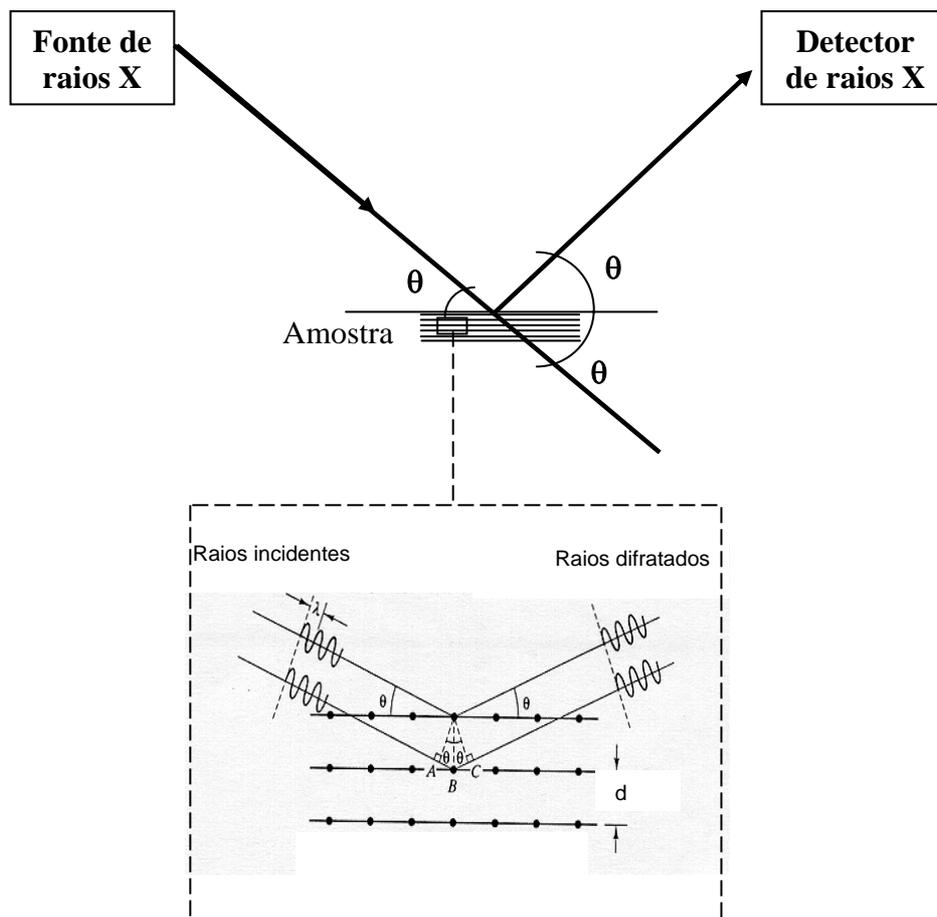


Figura 7 – Esquema de difração de raios X. No detalhe a interação do feixe com a amostra de forma construtiva (Lei de Bragg) (SHACKELFORD, 2000).

frágil pode ser facilmente pulverizada por processo de moagem/trituração. Materiais que ocorrem na forma de particulado fino e que sejam suaves ao tato não necessitam qualquer tipo de tratamento enquanto que o particulado grosseiro deve ser triturado. De modo geral, utilizam-se materiais passantes nas peneiras 200 mesh ou em malhas inferiores. A redução do tamanho do material é importante pois aumenta a reprodutibilidade das intensidades difratadas e diminui o efeito da orientação preferencial (também conhecida como textura, é encontrada em grande parte dos materiais e corresponde a ausência de uma orientação aleatória para os cristais presentes na amostra);

- o Os espectros com o resultado de um experimento são fornecidos relacionando os valores do ângulo de difração (2θ) com a sua intensidade (contagens). A partir dos valores do comprimento de onda do raio X utilizado, (normalmente utiliza-se o cobre cujo comprimento de onda de K_{α} é $1,5418\text{\AA}$, e resolvendo a equação de Bragg com $n = 1$ podem ser obtidos os valores de d correspondentes. Na maioria dos equipamentos atuais, entretanto, este trabalho é desnecessário, pois estes valores já são calculados e fornecidos juntamente com as intensidades relativas dos picos que são indicadas em relação ao pico mais intenso (considerado 100);
- o As fases cristalinas presentes em um espectro de XRD são identificadas pela comparação dos espectros obtidos nos ensaios com fichas de padrões, que inclusive já estão

disponíveis em programas de computadores. Uma ficha de identificação de fase cristalina é mostrada na Figura 8 para a clinoenstatita. Na ficha é possível obter diversas informações: tipo de célula unitária e parâmetros do reticulado, as distâncias interplanares com as intensidades relativas e os índices de Miller dos planos correspondentes, a radiação utilizada para a obtenção do espectro, bem como de onde foi obtida a referência dentre outras informações. De modo geral, para um material inicialmente desconhecido, as tentativas de identificação devem ser feitas na busca de um padrão que verifique para os três picos mais intensos o valor de d e as intensidades relativas dos picos correspondentes;

- o Em um espectro de difração de um material policristalino será verificada a superposição dos padrões de cada uma das fases cristalinas presentes de modo que poderão ocorrer superposições de picos. Neste sentido, existem tratamentos auxiliares específicos para os diversos sistemas que podem ser realizadas de modo a permitir a eliminação de uma das fases ou provocar alterações nas distâncias interplanares dos materiais favorecendo a interpretação dos resultados;
- o O espectro de XRD permite uma análise quantitativa do material pois a intensidade do pico do componente é proporcional à sua quantidade na amostra (devendo ser corrigida, apenas, devido à absorção). Considera-se como uma grande vantagem a possibilidade de identificação da quantidade das espécies químicas presentes e não apenas dos elementos químicos, o que não é possível através da análise química via úmida. Além disso, o espalhamento de fundo do espectro (background) fornece informação sobre a quantidade de fase não cristalina presente.

76-1931					Wavelength= 1.54060					C				
MgSiO₃					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Magnesium Silicate					22.609	50	1	0	1	60.348	125	1	3	1
					25.782	393	1	1	0	60.991	8	3	1	0
					25.782		0	0	2	62.611	29	3	1	1
Clinoenstatite, syn					28.890	99	1	1	1	65.165	116	1	3	2
Rad.: CuK α 1: 1.54060 Filter:					35.944	229	0	2	0	65.732	154	0	2	4
d-sp: Calculated					36.792	999*	1	1	2	66.817	141	2	0	4
Cut off: 17.7 Int.: Calculated I _{corr.} : 0.99					37.604	197	2	0	0	67.338	294	3	1	2
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)					38.309	24	0	2	1	67.813	10	2	2	3
Ref: Yagi, T., Mao, H.K., Bell, P.M., Phys. Chem. Miner., 3, 97 (1978)					40.742	21	1	2	0	68.665	8	2	3	0
					41.872	75	2	1	0	69.753	1	2	1	4
					42.883	88	1	2	1	69.993	13	3	2	0
Sys.: Orthorhombic S.G.: Pbnm (62)					43.626	185	1	0	3	70.189	14	2	3	1
a: 4.78(1) b: 4.993(1) c: 6.902(1) A: 0.9573 C: 1.3823					43.968	229	2	1	1	71.018	14	1	0	5
Z: 4 mp:					44.769	113	0	2	2	72.040	5	3	0	3
Ref: ibid.					46.164	62	2	0	2	72.816	34	1	3	3
					47.448	125	1	1	3	73.879	1	1	1	5
					48.852	70	1	2	2	74.682	2	2	3	2
					49.835	56	2	1	2	74.886	5	3	1	3
Dx: 4.048 Dm: ICSD #: 036405					52.999	736	2	2	0	75.966	4	3	2	2
					52.999		0	0	4	76.210	38	0	4	0
					54.170	71	0	2	3	77.675	18	0	4	1
Peak height intensity. Specimen from synthetic					54.766	75	2	2	1	78.273	146	2	2	4
clinoenstatite at 300 kbar. R-factor: 0.100. C.D. Cell:					57.761	35	1	2	3	79.256	18	0	2	5
a=4.993, b=6.902, c=4.780, a/b=0.7234, c/b=0.6926,					58.692	111	2	1	3	79.256	1	4	0	
S.G.=Pnma(62). PSC: oP20. Calculated density unusual but					58.692		1	3	0	80.272	25	4	0	0
tolerable. Structural reference: Yagi, T., Mao, H.K., Bell,					59.494	4	3	0	1	81.974	32	2	3	3
P.M., Phys. Chem. Miner., 3, 97 (1978). Mwt: 100.39.					59.855	92	2	2	2	81.974	0	4	2	
Volume[CD]: 164.73.					59.855		1	1	4	82.250	37	1	2	5

2 θ	Int	h	k	l
63.047	64	4	1	0
63.047	64	1	3	4
63.227	35	3	2	3
64.078	4	3	3	0
64.078		0	0	6
64.465	15	4	1	1
65.048	4	1	4	2
65.048		3	1	4
65.457	8	3	3	1
66.024	9	4	0	2
68.246	10	2	4	0
68.755	5	4	1	2
69.791	85	1	1	6
69.791		3	3	2

Figura 8 – Ficha para identificação de clinoenstatita (JCPDS, 2001).

3.3. Análises Térmicas

As análises térmicas consistem em uma série de técnicas nas quais uma propriedade de um material ou sistema é avaliada em função da temperatura durante um programa de tratamento térmico. Diversas são as propriedades possíveis de serem avaliadas (físicas, termodinâmicas, mecânicas, óticas, magnéticas, elétricas, acústicas), mas as análises principais são as associadas à avaliação de variação de massa, temperatura, entalpia e dimensões. As técnicas associadas com cada uma destas propriedades estão mostradas na Tabela 1.

Tabela 1– Principais análises térmicas.

Propriedade	Técnica
Massa	Análise Termogravimétrica – TG (Thermogravimetric Analysis)
Temperatura	Análise Térmica Diferencial – DTA (Differential Thermal Analysis)
Entalpia	Análise Calorimétrica Diferencial – DSC (Differential Scanning Calorimetry)
Dimensões	Análise Dilatométrica – TD (Thermodilatometry)

3.3.1. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica consiste na medida da massa da amostra em função da temperatura.

As análises termogravimétricas são aplicadas e fornecem valiosas informações nas avaliações de água adsorvida e de água de cristalização e nos estudos de estabilidade térmica de substâncias e de reações de decomposição e oxidação. Os principais tipos de curvas termogravimétricas podem ser visualizados na Figura 9.

A aplicação da TG é limitada na medida em que nem todos os eventos térmicos possíveis de ocorrer em no material em análise ocorrem acompanhados de variações de massa como por exemplo transições de fase no estado sólido, fusão e polimerização.

Um aumento da resolução das curvas de TG mais complexas pode ser obtida colocando os resultados na forma diferencial (dm/dt – dm/dt). Esta análise é conhecida como análise termogravimétrica diferencial – DTG (Derivative Thermogravimetric). As análises DTG são capazes de mostrar pequenas variações nas curvas de TG além de que as temperaturas do início e do fim dos picos obtidos pela DTG correspondem ao começo e ao fim das transformações. A Figura 10 compara curvas de TG e DTG.

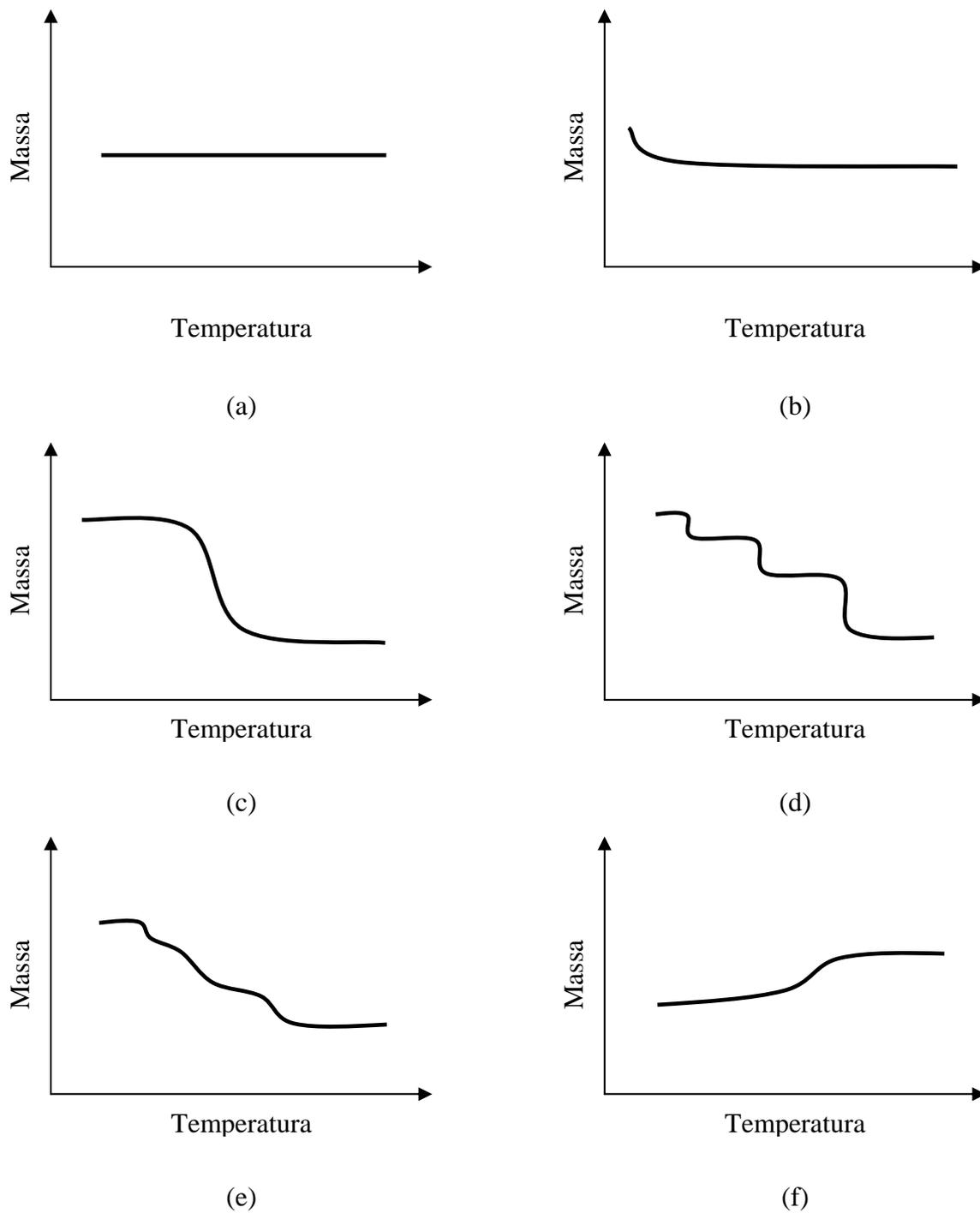
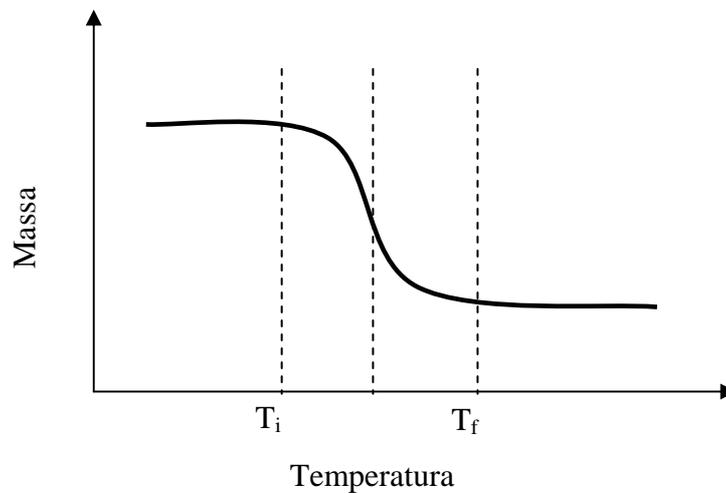
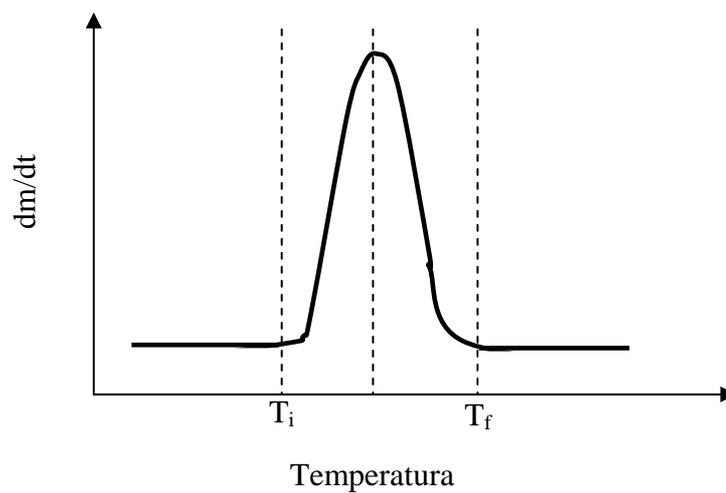


Figura 9 – Principais tipos de curvas de TG. (a) Ausência de decomposição com liberação de produtos voláteis. (b) Curva característica de processos de desorção e secagem. (c) Decomposição em um único estágio. (d) e (e) Decomposição em vários estágios. (f) Reação com aumento de massa, e.g. oxidação (adaptado de (MANSUR, 2001)).



(a)



(b)

Figura 10 – Comparação de curvas de TG (a) e DTG (b) (adaptado de (MANSUR, 2001)).

3.3.2. Análise Térmica Diferencial

No DTA a diferença de temperatura, ΔT , entre a amostra e um material de referência, é representada enquanto ambos são submetidos a um mesmo tratamento térmico, conforme representado esquematicamente na Figura 11.

Durante o DTA, quando a amostra e a referência são submetidas ao programa de aquecimento, as temperaturas de ambos se elevam. O material de referência, pela sua exigência de ser inerte nas condições do tratamento térmico, sofrerá um aumento da temperatura ao longo do tempo. A amostra, no entanto, pode passar, por exemplo, por uma transformação endotérmica, que ao consumir a energia que esta sendo fornecida para a

transformação permanecerá com a temperatura constante e inferior à da referência gerando um $\Delta T = T_s - T_r$ que na curva de DTA corresponderá a um pico negativo ou vale ($\Delta T < 0$). Caso a transformação pela qual a amostra esteja passando ocorra com liberação de energia, a sua temperatura será superior à da referência e, conseqüentemente, ΔT será positivo (MANSUR, 2001).

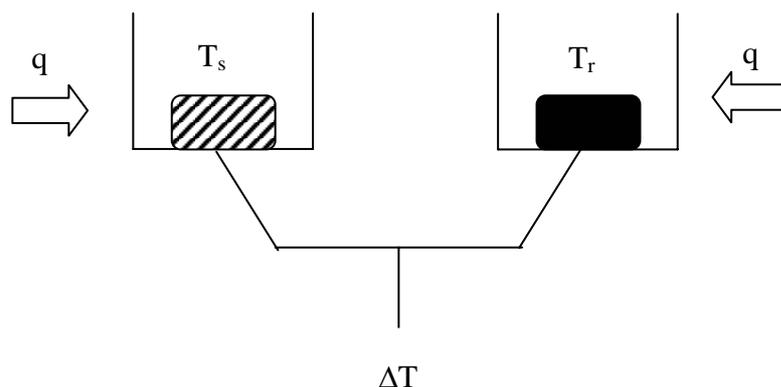


Figura 11 – Representação esquemática do DTA. T_s indica a temperatura da amostra, T_r a temperatura do material de referência e q representa a energia fornecida ao sistema.

A representação da curva típica de DTA está na Figura 12, mostrando ΔT X Temperatura. É interessante observar que, como no equipamento é utilizado um termopar para avaliação da diferença de temperatura, as curvas resultantes para a análise também podem ser apresentadas na forma de Tensão (μV) X Temperatura.

As análises de DTA são utilizadas para determinação das propriedades térmicas da amostra tais como temperaturas de transição, ponto de fusão, temperaturas de reação. Os eventos endotérmicos usualmente verificados são perda de água capilar e de constituição, decomposição de carbonatos e sulfatos e mudanças de estado endotérmicas. Os picos exotérmicos são resultado de mudanças de estado exotérmicas, recristalização, neomineralizações e oxidação.

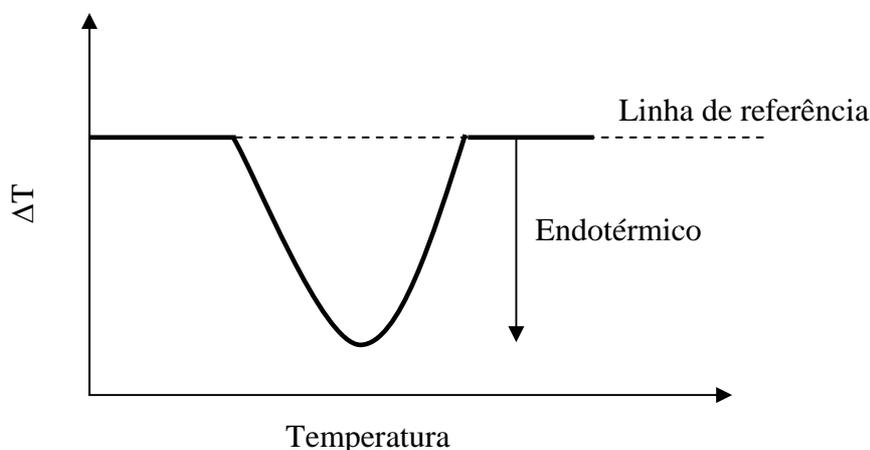


Figura 12 – Curva típica de DTA (adaptado de (MANSUR, 2001)).

3.3.3. Análise Calorimétrica Diferencial

No DSC, a amostra e o material de referência são mantidos à mesma temperatura ($\Delta T = T_s - T_r = 0$) durante o programa térmico sendo a diferença de energia (dq) necessária para manter as amostras na mesma temperatura controlada. Um esquema é fornecido na Figura 13.

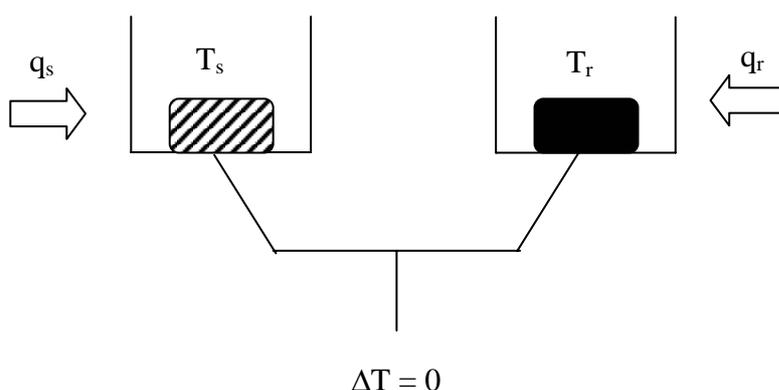


Figura 13 – Representação esquemática do DSC. As representações q_s e q_r indicam as energias fornecidas para a amostra e a referência, respectivamente, para mantê-las na mesma temperatura.

Os eventos térmicos que ocorrem na amostra aparecem, então, como desvios da linha de referência na forma de picos negativos ou positivos dependendo se energia está sendo fornecida (evento endotérmico) ou retirada (evento exotérmico) da amostra, respectivamente. A Figura 14 mostra uma curva típica de DSC.

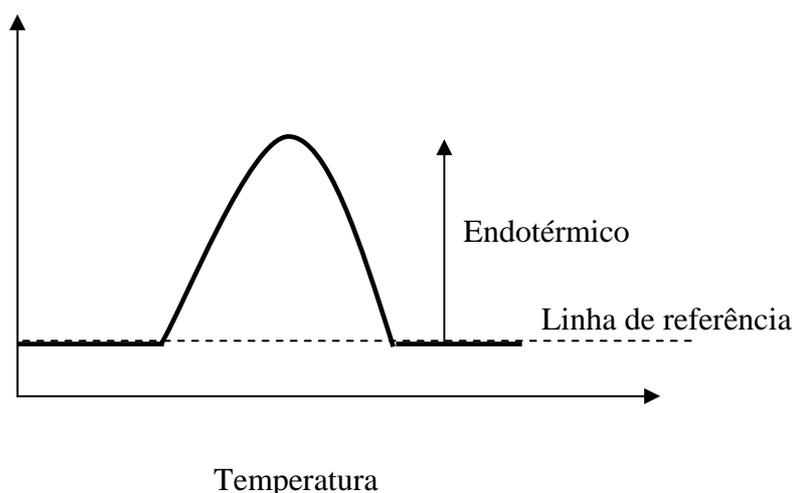


Figura 14 – Curva típica de DSC (adaptado de (MANSUR, 2001)).

As curvas de DSC são muito utilizadas para determinação do calor específico e variações de entalpia que acompanham as transformações de fase de uma substância.

3.3.4. Análise Dilatométrica

É a técnica na qual a dimensão de uma substância sob carga desprezível é medida em função da temperatura enquanto a substância é submetida a um controle de temperatura programado. Na análise dilatométrica a amostra é colocada em um porta-amostra especial dentro de um forno móvel. Uma peça localizada diretamente em contato com a amostra transmite as variações de comprimento para um transdutor de deslocamentos. Conforme o comprimento da amostra varia durante o programa de temperatura o núcleo do transdutor se move e um sinal de saída proporcional aos deslocamentos é registrado. Como as medidas de variação de comprimento incluem tanto a amostra como o porta-amostra, as medidas são automaticamente corrigidas usando um padrão de referência adequado. O programa de temperatura é normalmente controlado usando um termopar posicionado próximo ao elemento de aquecimento ou próximo à amostra.

As curvas de dilatometria são utilizadas para a determinação de coeficientes de dilatação térmica linear, coeficientes de expansão térmica (CTE), temperaturas de sinterização, estágios de sinterização, transformações de fase, temperaturas de decomposição, temperaturas de transição vítrea, pontos de amolecimento e densidades. Um exemplo de aplicação de dilatometria, mostrando a retração de corpos-de-prova cerâmicos durante a sinterização, é mostrado na Figura 15.

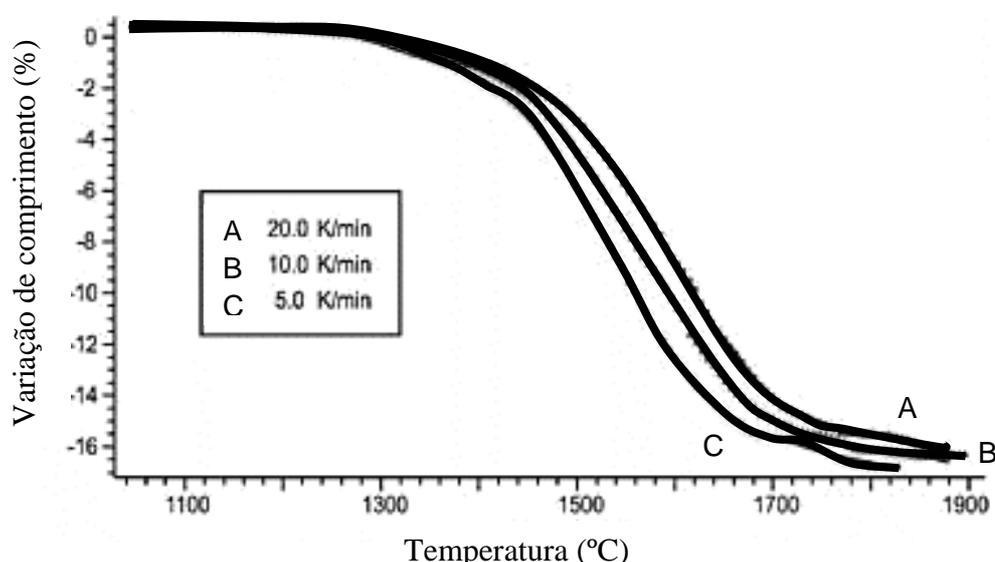


Figura 15 – Variação de comprimento de corpo-de-prova (retração) durante processo de sinterização (www.ceramicindustry.com, 2002).

A literatura consultada surge com algumas considerações que são importantes na execução dos ensaios e na avaliação dos resultados obtidos nas curvas de análise térmica, a saber:

- o As análises térmicas TG, DTA e DSC, que no início da sua utilização eram realizadas com amostras da ordem de um grama ou mais, com o desenvolvimento dos equipamentos têm

sido realizadas, atualmente, com amostras de 10 mg ou menos. Isto se mostra importante na medida em que favorece a obtenção de uma distribuição de temperatura uniforme na amostra e diminui o tempo de resposta do equipamento. Além disso permite a avaliação de pequenas amostras, como as existentes nas pesquisas farmacêuticas. No entanto, para alguns materiais, amostras reduzidas não são representativas do material como um todo;

- o Exemplo de estudo de utilização de análise térmica DTA em placas cerâmicas para revestimento, objetivando determinação da quantidade de quartzo, identificou a necessidade de cuidados para garantir uma amostra representativa do todo, verificando melhores resultados, quando comparados com dados de difração de raios X, para amostras da ordem de 900 mm³ em detrimento das amostras de 90 mm³. Além disso, em função da dispersão dos resultados obtidos, ressalta a importância da homogeneidade das amostras antes das análises;
- o Cuidado deve ser tomado no preparo das amostras. O porta-amostra deve ser adequado ao programa térmico previsto, não-reativo com a amostra e estável na atmosfera de ensaio. Além disso, deve apresentar a superfície inferior o mais plana possível para garantir bom contato térmico com a amostra e com o detector;
- o Existe a possibilidade de escolha da atmosfera de ensaio nas análises TG, DTA e DSC. A adoção de um fluxo constante de gás inerte (N₂) na amostra previne um aumento ou queda da pressão parcial permitindo a obtenção de melhores dados e facilitando a sua análise. Outras atmosferas para as análises térmicas são possíveis em função de propósitos específicos (ar, oxigênio e vácuo);
- o Nos ensaios de TG, DTA e DSC as amostras podem ser sólidas ou líquidas. Qualquer que seja a forma de apresentação da amostra (pulverizada, filme, folha, sólido) é importante que seja garantida uma espessura fina e homogênea e que a forma de corte e/ou disposição promova seu completo contato com o fundo do porta-amostra. Em algumas situações é recomendada a selagem ou prensagem do porta-amostra com uma tampa. Na primeira condição encontram-se as amostras líquidas voláteis ou sólidas que possam sublimar para impedir a evaporação ou sublimação, respectivamente, e na segunda, por exemplo, amostras fibrosas, por deformarem durante o aquecimento, devem ser prensadas para garantir uma distribuição mais uniforme da temperatura na amostra. As amostras para TD podem ser sólidas, líquidas, podem estar pulverizadas ou na forma de pasta;
- o Nas avaliações de DTA e DSC existe a necessidade de um material de referência. A exigência para estes materiais é que não passem por eventos térmicos durante o programa de aquecimento, que não reajam com o porta-amostra nem com o termopar e que apresentem propriedades térmicas similares às da amostra. Para materiais inorgânicos normalmente utiliza-se alumina (α -Al₂O₃) ou Carbetto de Silício (SiC) enquanto para compostos orgânicos têm sido utilizados óleo de silicone e octil fitalato. Existe ainda a possibilidade de utilizar o porta-amostra vazio como referência. É importante que seja avaliada nas recomendações do aparelho a quantidade destes materiais que devem ser utilizadas em relação à quantidade da amostra, bem como que seja seguida a orientação do fabricante sobre a posição da amostra de referência no equipamento. Além disso, recomenda-se que seja feita a selagem ou prensagem do porta-amostra se a amostra em estudo estiver sob estas condições;
- o O programa térmico deve ser definido de tal maneira que garanta melhor resolução para a curva da análise térmica. A altura e forma dos picos variam com a taxa de aquecimento. Menores taxas (1 a 5 °C/min) são necessárias quando os picos ocorrem muito próximos um dos outros e pode-se usar taxas maiores (10 a 40 °C/min) para medidas de calor ou quando os picos são relativamente pequenos.

3.4. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho esta associada ao uso de radiação eletromagnética nesta região do espectro para estudar a composição e a estrutura da matéria. A região do infravermelho (Figura 5) engloba radiações com comprimentos de onda de 0,78 μm a 1000 μm . Sob o ponto de vista de aplicação e instrumentação o espectro de infravermelho é convenientemente dividido em radiação do infravermelho próximo, médio ou distante. Os limites aproximados dessas faixas estão mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Regiões do espectro de infravermelho.

Região	Comprimento de onda λ [μm]	Frequência ν [Hz]
próximo	0,78 a 2,5	$3,8 \times 10^{14}$ a $1,2 \times 10^{14}$
médio	2,5 a 50	$1,2 \times 10^{14}$ a $6,0 \times 10^{12}$
distante	50 a 1000	$6,0 \times 10^{12}$ a $3,0 \times 10^{11}$
Faixa mais usual	2,5 a 15	$1,2 \times 10^{14}$ a $2,0 \times 10^{13}$

O resultado da interação da radiação com a matéria depende diretamente da energia incidente que está associada ao comprimento de onda da radiação eletromagnética através da equação

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

onde E representa energia da radiação incidente, h é a constante de Planck e ν a frequência da radiação. O comprimento de onda (λ) e a frequência estão relacionados através da velocidade de propagação da luz no meio (C), conforme mostrado na equação 3.

$$C = \lambda \cdot \nu \quad (3)$$

A energia associada à absorção na faixa do infravermelho é capaz de promover transições vibracionais-rotacionais (infravermelho próximo), vibracionais (infravermelho médio) ou rotacionais (infravermelho distante) provocando mudanças na amplitude das movimentações de espécies moleculares. Considerando que a faixa mais usual de utilização corresponde à região do infravermelho médio o estudo das transições vibracionais é o mais importante.

As vibrações podem ser divididas em duas categorias básicas que são as de estiramento e as de dobramento. Uma vibração de estiramento envolve uma mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. Vibrações de dobramento são caracterizadas por uma mudança no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: “scissoring”, “rocking”, “wagging” e “twisting”. Os vários tipos de vibrações estão esquematizados na Figura 16.

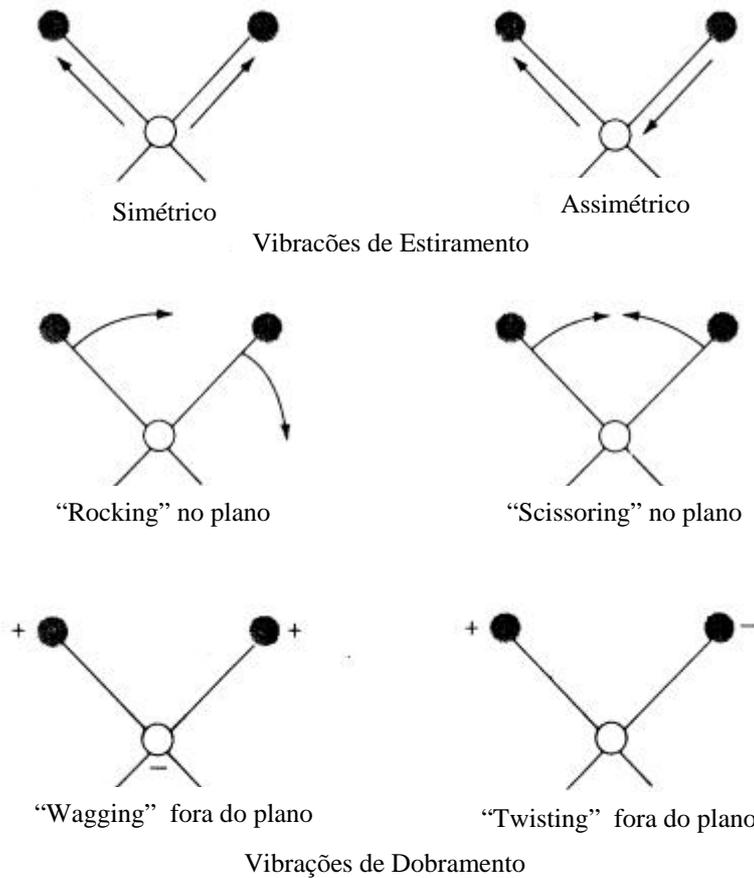


Figura 16 - Tipos de vibrações moleculares. O símbolo + indica um movimento se aproximando do leitor e o - indica um movimento se afastando do leitor (MANSUR, 2001).

Assim, quando um material for avaliado utilizando radiação infravermelha ser obtido um espectro que relaciona o comprimento de onda (normalmente é utilizado o número de onda que é o inverso do comprimento de onda) versus absorvância, que indica a ocorrência ou não de absorção pelo material da energia associada àquele comprimento de onda. Como os grupos funcionais absorvem em diferentes comprimentos de onda, é possível identificar os grupos químicos presentes na amostra. A análise do espectro é feita pela comparação das curvas obtidas com curvas padrão ou de referência (Figura 17).

Na utilização da espectroscopia no infravermelho alguns aspectos importantes devem ser observados:

- o Podem ser analisadas amostras em qualquer um dos estados físicos (sólido, líquido e gasoso) desde que se tenham os acessórios necessários para cada situação;
- o Para que uma molécula seja capaz de absorver no infravermelho é necessário que ela apresente um momento dipolo resultante, de modo que, de modo geral, apenas espécies homonucleares, tais como O_2 , N_2 ou Cl_2 , não podem absorver no infravermelho;
- o Diversas são as técnicas experimentais de espectroscopia na faixa do infravermelho (Transmissão, Reflexão interna, Refletância difusa, Refletância interna, Reflexão

especular, etc). A escolha da melhor técnica a ser utilizada deve ser feita em função das características do material a ser avaliado e do equipamento disponível;

- o Apesar de ser mais utilizada para análises qualitativas, a espectroscopia de infravermelho também é aplicada para análises quantitativas. A concentração de um composto pode ser determinada a partir da área sob a curva em regiões características do espectro de infravermelho. A calibração da concentração é obtida pela definição de uma curva padrão obtida a partir de amostras de concentrações conhecidas.

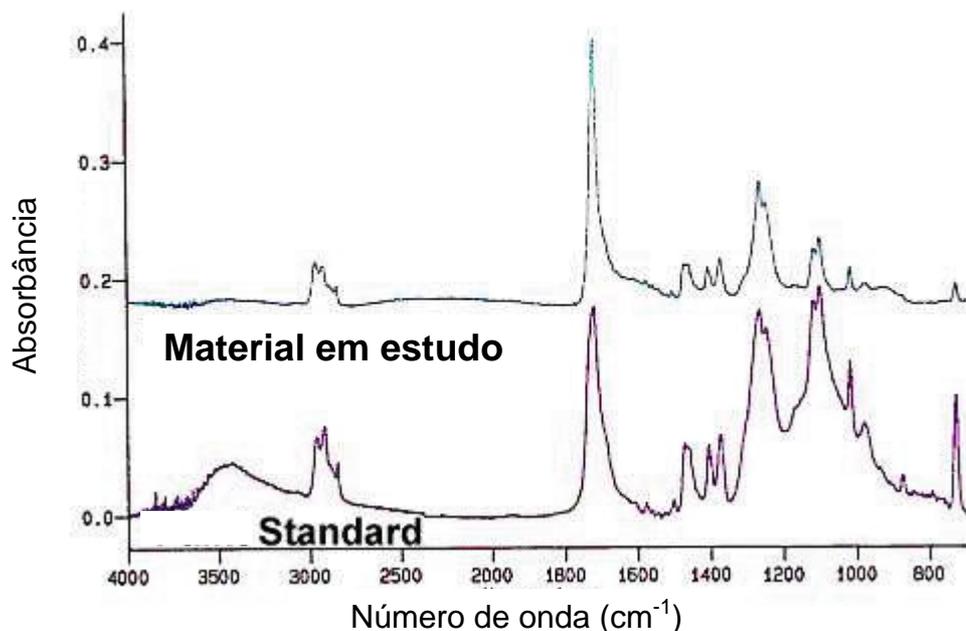


Figura 17 – Espectro de análise de FTIR para um material e comparação com o padrão (www.mee-inc.com/ftir.html, 2003).

3.5. Porosimetria de Mercúrio

A técnica de porosimetria de mercúrio permite obter a distribuição de tamanho de poros, o tamanho médio de poro, a porosidade e a densidade de materiais porosos e pós.

O fundamento da porosimetria de mercúrio se baseia no fato de que o mercúrio é um líquido não-molhante e não reativo em relação à maioria dos substratos, o que pode ser facilmente verificado através do seu valor de tensão superficial ($\gamma = 480 \text{ dyna.cm}^{-1}$) e do ângulo de contato entre o mercúrio e a parede do poro ($\theta = 140^\circ$). Em função disto, quando uma substância é colocada em contato com o mercúrio ele não penetra espontaneamente em poros e fissuras até que uma força seja aplicada para forçar a sua entrada.

No ensaio, a amostra a ser avaliada, após secagem em estufa, é colocada no porta-amostra que contém um tubo capilar. Neste recipiente é, então, feito vácuo e, em seguida, ele é preenchido com mercúrio. Feita a pressão sobre o líquido este penetrará nos poros da amostra, tendo o equipamento de porosimetria sensores que determinam a variação de volume do mercúrio no

recipiente (o que corresponde ao volume que foi injetado na amostra) em função da pressão aplicada.

A partir destes dados é possível obter a curva de distribuição de tamanho de poros utilizando a equação de Washburn que relaciona o raio do poro R com a pressão aplicada P :

$$R = \frac{2 \cdot \gamma \cdot \cos \theta}{P} \quad (4)$$

É importante observar que o modelo que originou esta equação considera os poros cilíndricos, paralelos e sem conexão entre eles. Desta forma, os valores obtidos não representam uma quantidade geométrica real, mas contém muita informação útil sobre a microestrutura de uma amostra porosa.

Os equipamentos comerciais permitem a medida de poros de diâmetro a partir de 0,7 mm até poros da ordem de 60Å. Uma forma de apresentação dos resultados é mostrada a seguir na Figura 18 para alguns materiais porosos.

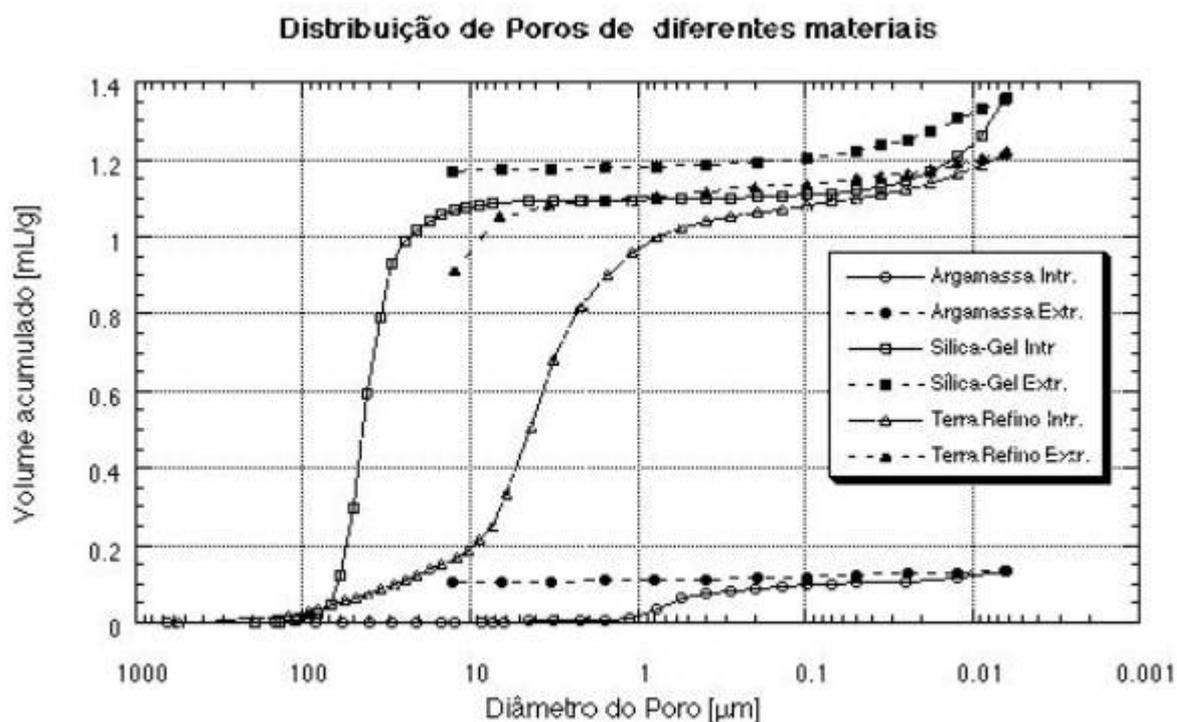


Figura 18 – Distribuição de tamanho de poros para alguns materiais (www.pmp.ufsc.br/porosimetria, 2003).

4. TRABALHO EXEMPLIFICANDO O USO DE TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL NA SOLUÇÃO DE PROBLEMAS DE ENGENHARIA

A seguir será transcrito, de forma resumida, um trabalho em que técnicas de caracterização microestrutural foram utilizadas para a avaliação de patologia em sistema de revestimento.

4.1. Título do Trabalho

Uso de MEV e EDS para Estudo de Patologia em Piso

4.2. Objetivo do Trabalho

Este trabalho tem como objetivo apresentar resultados de técnicas de caracterização e análise realizadas em componentes de sistema de revestimento de piso com manifestações patológicas.

4.3. Manifestação patológica

Ocorrência de fissuração em placas de revestimento de vidro assentadas em piso, conforme sistema de revestimento indicado na Figura 19, com deposição de material (sedimento) junto a estas fissuras.

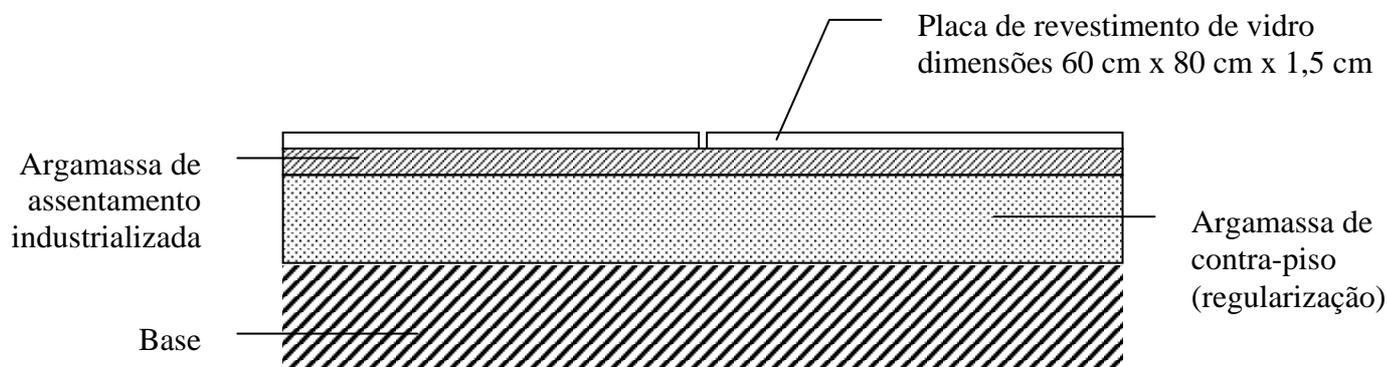


Figura 19 – Representação esquemática do sistema de revestimento com manifestação patológica.

4.4. Procedimento Experimental

Foram analisados a placa de revestimento, o sedimento existente sobre a placa na região de fissuras e a argamassa de assentamento. Foi escolhida a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para obtenção de imagens das amostras e a espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para avaliação dos elementos químicos presentes. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura JSM 5410, da JEOL, acoplado com detector de raios-X característicos para EDS. Os materiais analisados foram coletados diretamente da obra e o preparo da amostra constou de obtenção de peças menores, compatíveis com o tamanho do

equipamento, através de fratura e recobrimento destas peças com um filme fino de ouro, através “sputtering”, para tornar a superfície a ser analisada condutora. As análises foram conduzidas com energia do feixe de elétrons de 15 kV e as imagens foram obtidas a partir de elétrons secundários sendo feitas ampliações de 35X a 2000X.

4.5. Resultados e Discussões

A placa de revestimento de vidro submetida à observação apresentava, a olho nu, uma superfície íntegra, sem fissuras aparentes e sem qualquer depósito de material. A fotomicrografia obtida em uma ampliação de 35X (Figura 20) não revelou qualquer alteração na placa, no entanto, em aumentos iguais ou maiores que 1000X, conforme pode ser visualizado nas Figuras 21 e 22, é facilmente identificada a presença de microfissuras.



Figura 20 – Imagem da placa de vidro com aumento de 35X.

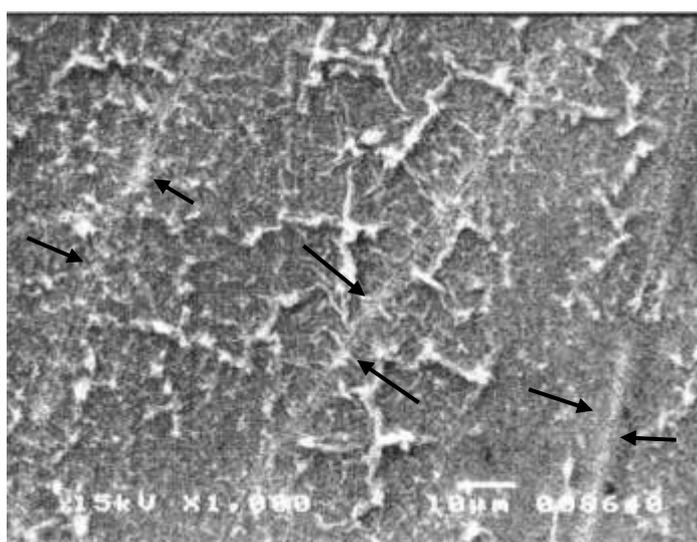


Figura 21 – Ampliação de 1000X da placa de revestimento. As setas indicam a presença de microfissuras no material.

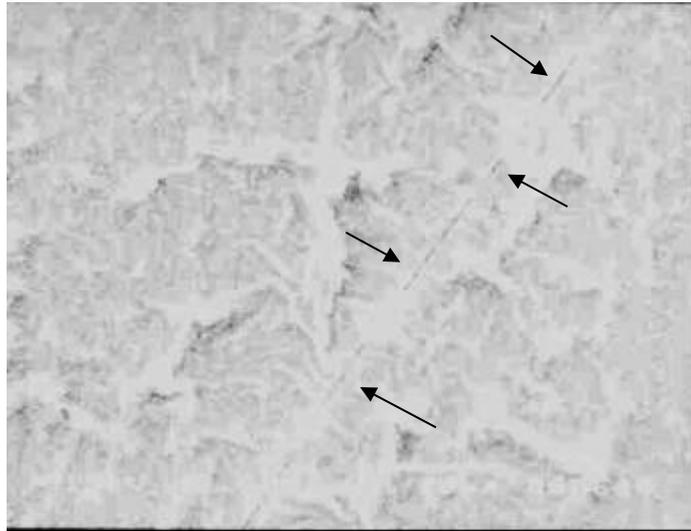


Figura 22 – Detalhe da Fig. 21, obtida com aumento de 2000X, mostrando a microfissura.

Os dados obtidos por EDS para a placa de revestimento (Figura 23) mostram a presença dos elementos tipicamente encontrados em vidros. Verificam-se elevados teores de silício (Si) acompanhados de menores quantidades de elementos modificadores do reticulado, sódio (Na) e potássio (K), que atuam como fundentes, e de cálcio (Ca) e alumínio (Al) que são estabilizadores do reticulado.

A argamassa de assentamento das placas, conforme retirada na obra, apresentava-se homogênea e sua coloração era clara, por se tratar de uma argamassa industrializada com cimento branco para evitar ocorrência de sombras na placa de revestimento que também era branca. A imagem obtida por microscopia eletrônica com ampliação de 50X permite a identificação do composto Ca(OH)_2 resultante do processo de hidratação do cimento. Este hidróxido de cálcio forma as finas placas hexagonais, muitas vezes com dezenas de micrometros, indicadas na Figura 24.

Os resultados de espectroscopia de energia dispersiva desta argamassa de assentamento (Figura 25) indicaram maiores teores de cálcio (Ca) e silício (Si) que formam o silicato de cálcio hidratado que corresponde ao principal produto de hidratação do cimento. Encontra-se também cálcio no Ca(OH)_2 que é um produto secundário da reação de hidrólise dos componentes do cimento. É importante também lembrar que o Ca e Si podem estar associados aos agregados miúdos utilizados na argamassa. Neste caso, por se tratar de argamassa industrializada na qual, muitas vezes, são utilizados agregados artificiais (britagem do calcário), o mais provável é que o cálcio seja o principal representante destes materiais. No espectro podem ser, ainda, identificados a presença de pequenas proporções de Mg (magnésio), Al (alumínio) e K (potássio) que também fazem parte dos materiais que entram na composição do cimento. O magnésio e o alumínio são oriundos dos calcários e argilas e o potássio, normalmente, têm origem nas argilas. A ocorrência de um pequeno pico de Carbono (C) provavelmente está relacionado aos aditivos adesivos presentes no material.

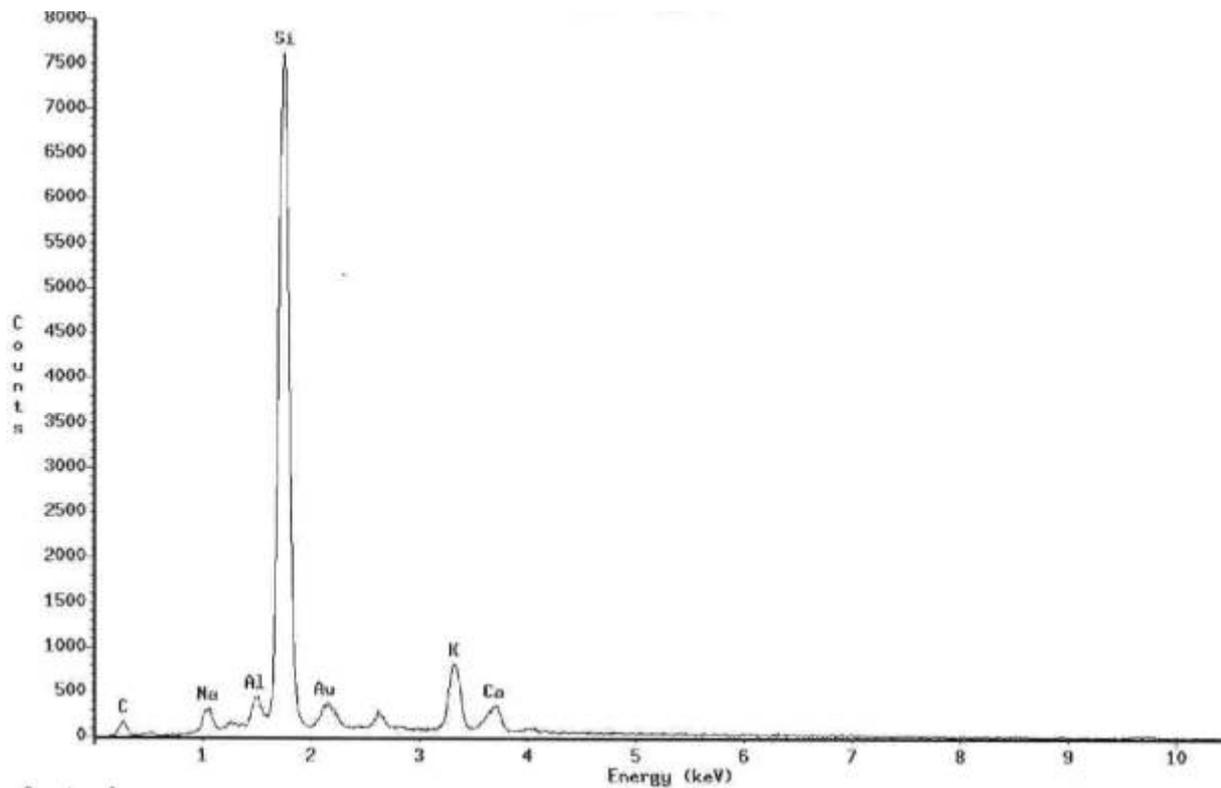


Figura 23 – Espectro de EDS típico obtido para a placa de revestimento.

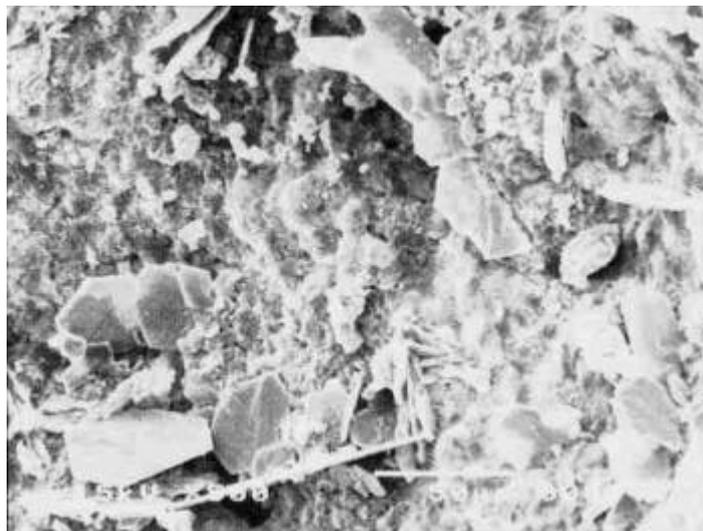


Figura 24 – Imagem obtida a partir da argamassa de assentamento em ampliação de 500X. As formas hexagonais indicadas com setas correspondem ao hidróxido de cálcio formado durante a hidratação do cimento.

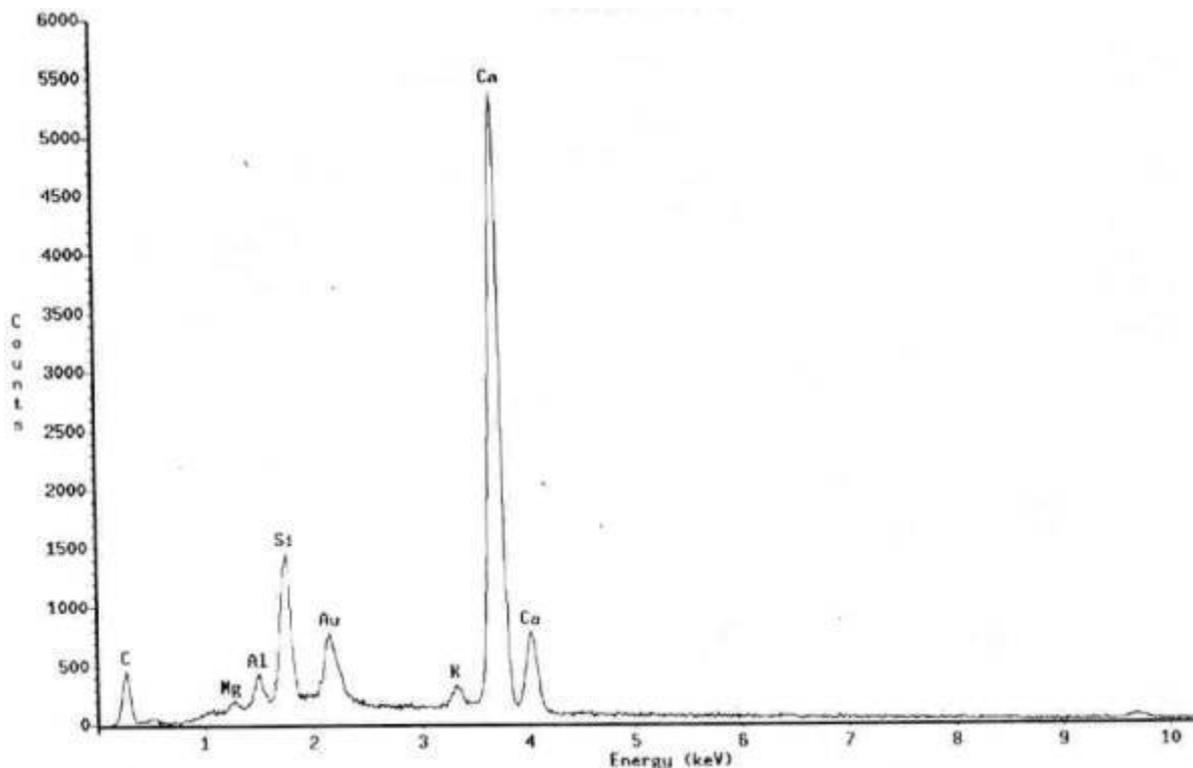


Figura 25 – Espectro de EDS obtida para uma região homogênea da argamassa de assentamento.

A imagem obtida por MEV da região de fissuração macroscópica da placa de vidro com depósito de sedimento pode ser verificada na Figura 26. A análise química desta região via EDS (Figura 27) indica a presença de silício, cálcio, magnésio, alumínio e sódio. Acredita-se que a elevada proporção de Si e o Al estão associados à placa de revestimento de vidro, sobre a qual o sedimento está depositado (o feixe de elétrons interage também com a placa durante a avaliação do material sobre ela). O alto teor de cálcio (quando avaliado em conjunto com o espectro do vidro) pode ser resultado da lixiviação dos compostos solúveis da cal presentes nas argamassas de assentamento e regularização (não avaliada neste trabalho, mas também à base de cimento) que percolou através das fissuras. De forma similar, pode-se atribuir a presença do K e Na aos sais solúveis (carbonatos de sódio e potássio) presentes nessas argamassas que foram carregados pela água de percolação. É interessante observar que o Na, apesar de não ter sido detectado nas análises da argamassa, é encontrado também no cimento, mas em pequenas proporções em função da recomendação de limitação dos teores de álcalis (Na e K) na composição deste material.

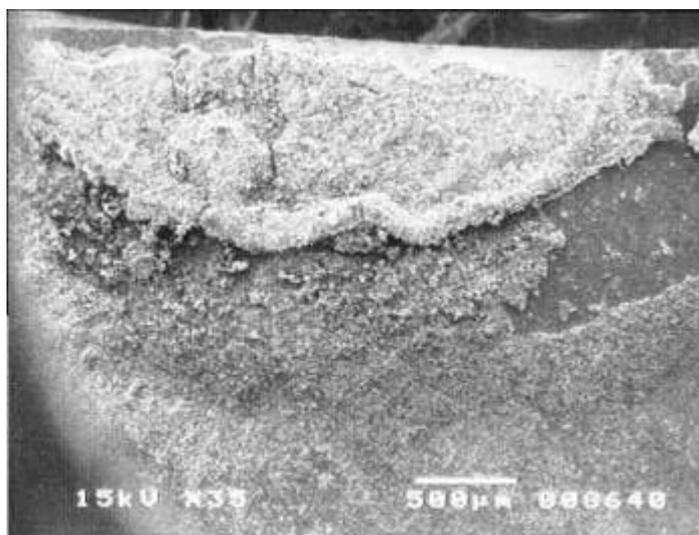


Figura 26 – Imagem obtida através de MEV com aumento de 35X. Nesta figura observa-se o material depositado sobre a placa.

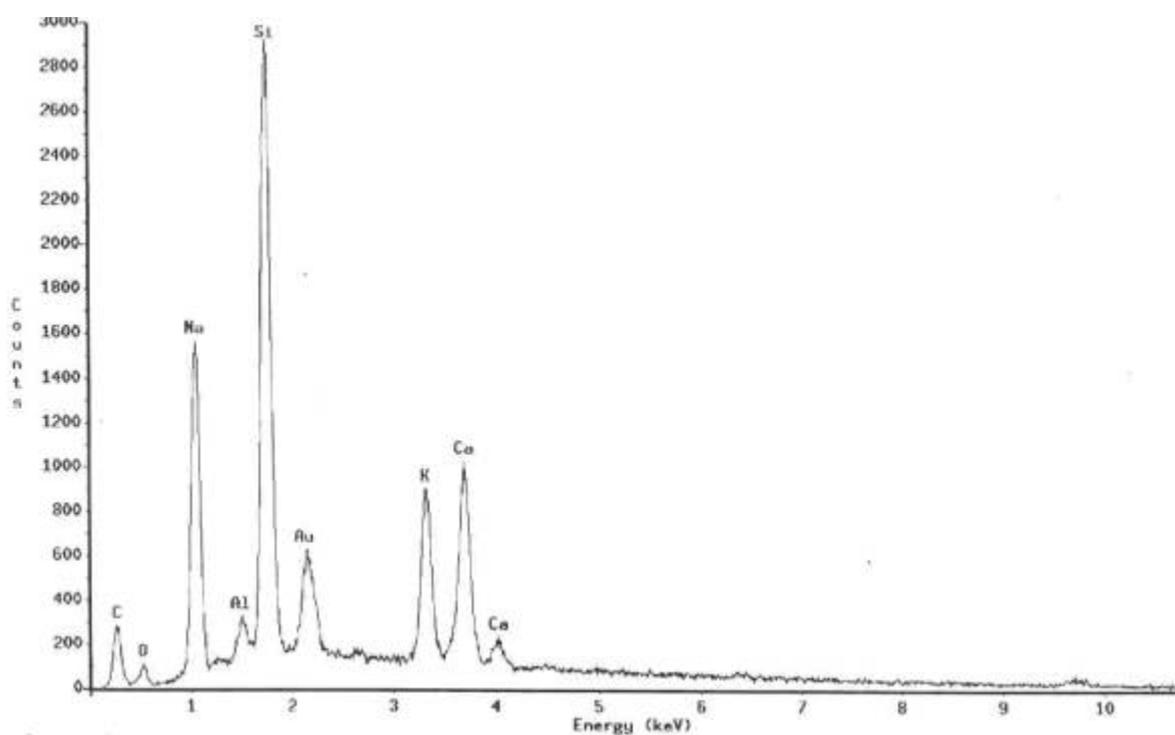


Figura 27 – Espectro de EDS obtida em análise sobre o sedimento depositado na placa de revestimento.

4.6. Conclusões

Os resultados das análises indicam que o material depositado sobre a placa foi formado a partir da percolação de umidade através de fissura que carrou os compostos solúveis das camadas constituintes do sistema de revestimento, especialmente aqueles resultantes da hidratação do cimento. A presença de ascensão de água pelo sistema de revestimento indica uma falha ou ausência de sistema de impermeabilização adequado para a situação. Portanto, a solução definitiva para o problema passa pela revisão do sistema de impermeabilização ou sua especificação se não existente.

Um outro fator importante diz respeito as microfissuras existentes na placa de revestimento. É importante avaliar se estas sempre estão presentes nas placas, como consequência do processo de fabricação, transporte e/ou manuseio, criando uma situação de fragilização que reduziu a resistência do material, ou se foram decorrentes da aplicação destas placas em sistemas conectados, isto é, em uma situação em que todas as camadas estão solidarizadas transmitindo tensões e deformações entre elas. Neste último caso, a ocorrência de fissuras está associada a uma especificação inadequada do material, considerando que as tensões atuantes foram superiores às capazes de serem resistidas pela placa.

5. CONCLUSÕES

As técnicas de caracterização microestrutural têm se mostrado importantes ferramentas na avaliação de patologias de construção civil. No entanto, ainda se observa um grande desconhecimento por parte dos engenheiros das suas possibilidades e importância. Muito é preciso ser feito para que o uso de avaliação microestrutural faça parte do dia-a-dia da Engenharia Civil permitindo uma análise mais profunda das patologias em materiais e sistemas construtivos.