

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE CONSTRUÇÃO CIVIL

LIZ DE MELLO ZANCHETTA

**Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais
cimentícios – uma análise multiescala**

São Paulo

2021

LIZ DE MELLO ZANCHETTA

**Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais
cimentícios – uma análise multiescala**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

São Paulo
2021

LIZ DE MELLO ZANCHETTA

**Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais
cimentícios – uma análise multiescala**

Versão Corrigida

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de concentração:
Engenharia de Construção Civil e Urbana

Orientador:
Prof. Dr. Vanderley Moacyr John

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de dezembro de 2021

Assinatura do autor: Liz M. Zanchetta

Assinatura do orientador: [assinatura]

Catálogo-na-publicação

Zanchetta, Liz de Mello

Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais cimentícios uma análise multiescala / L. M. Zanchetta -- versão corr. -- São Paulo, 2021. 326 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Construção Civil.

1.Filer calcário 2.Microestrutura 3.Análise multiescala 4.Material cimentício 5.Microscopia eletrônica de varredura I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Construção Civil II.t.

A todos da minha família e ao Edvaldo Pinto Braga por terem se dedicado muito mais do que eu me dediquei.

Deixo aqui a poesia de Billy Blanco, eternizada na voz de Elis Regina.

A banca do distinto

“Não fala com pobre, não dá mão a preto
Não carrega embrulho
Pra que tanta pose, doutor?
Pra que esse orgulho?
A bruxa que é cega esbarra na gente
A vida estanca
O infarto te pega, doutor
Acaba essa banca
A vaidade é assim, põe o tonto no alto
E retira a escada
Fica por perto esperando sentada
Mais cedo ou mais tarde ele acaba no chão
Mais alto o coqueiro, maior é o tombo do tonto, afinal
Todo mundo é igual quando o tombo termina
Com terra por cima e na horizontal”

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Vanderley John por ter compartilhado comigo este trabalho durante estes 6 anos. Desde o início, confirmado com aquele aperto de mão, quando me disse: "este trabalho é nosso" até os dias de conclusão. Obrigada pelo convite do doutorado e por ter valorizado o meu trabalho.

Agradeço também...

ao Edvaldo Pinto Braga, o meu querido Vavá, por ter aceitado esse desafio, por nunca ter dito "não", por ter agarrado com otimismo e profissionalismo este trabalho. Obrigada, querido, por ter trazido ótimas ideias, por ter dedicado seu tempo pensando em soluções, em melhores métodos, em alternativas melhores. Obrigada pela parceria, por me ouvir e por dividir comigo todos os momentos bons e ruins destes anos. Você sabe que sem você esse trabalho não seria nem a metade do que foi! Parabéns pelo trabalho lindo que você fez e faz e eu espero ter deixado aqui um bom registro dele.

a meus pais e minha família. Obrigada, amores, por me apoiarem sempre e, principalmente, me aceitarem como bolsista aos 43 anos... Obrigada pela dedicação, compreensão e pela paciência de terem que conviver comigo sempre lendo, trabalhando e me dedicando sem nunca ter conseguido um emprego. Eu amo vocês! Especialmente, agradeço a minha amada Kai por me mostrar que amor nada tem a ver com genética ou idade. Obrigada, meu anjo querido, por tudo! por me ouvir, por falar, por dividir momentos sérios e divertidos, por fazer tudo por mim, por sermos 2 almas conectadas pelo amor há 43 anos! Eu te amo.

ao Dr. Marco Quattrone por ter me orientado e me ensinado tanto. Desde fazer uma câmara de umidade relativa a entender planilhas extremamente chatas e difíceis em Excel... Serei sempre grata...! Obrigada pela paciência de repetir a mesma coisa *n* vezes e por nunca me negar ajuda.

ao meu amigo querido, meu irmão, meu companheiro de vida, ator, diretor, professor, que tem uma alma linda, um coração enorme, uma inteligência imensa, Fernando Nitsch. Querido, você faz parte de mim, então este trabalho também tem você.

a minha amiga Dra. Juliana Livi Antoniassi por caminhar sempre ao meu lado! Por dividir comigo angústias, medos, alegrias, saudades, trabalhos...! Obrigada, linda, por ser a irmã que eu não tive...

aos amigos verdadeiros e companheiros Rafael Hernandes C. Silva e Thatyana Benevides por terem dividido comigo, nestes muitos anos de vida, os momentos de alegria, tristeza, esperança, amor e muito trabalho! Queridos, eu sei que nós vamos seguir lutando, sempre!!

ao Antonio Carlos Joaquim e ao Luiz Carlos Jacinto por terem me ensinado. Obrigada, meus amigos queridos, por terem transmitido a mim tanto conhecimento! Serei eternamente grata a vocês! Obrigada, Antó, pela paciência de sempre tirar

minhas dúvidas, sempre estar por perto, sempre ser minha referência! Luiz, obrigada por tantas horas que passamos juntos nestes anos, ao lado dos MEVs desmontados, nas manutenções; quanto conhecimento você me deu e dá! Muito obrigada por dividirem comigo esta técnica fantástica que nos uniu.

a toda a equipe do LME - Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência da POLIUSP, professores, pesquisadores, técnicos por terem me acolhido nestes 6 anos. Aprendi muito...! Obrigada a todos que estiveram comigo e me acompanharam. Meu agradecimento especial ao Victor Keniti Sakano e a Gabriela Araujo Valencia, por confirmarem o que sempre acreditei: o mais importante nessa vida não são os títulos e sim as amizades que fazemos nesta caminhada!

ao LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLIUSP pelos mais de 10 anos de muito trabalho, muitas amizades, muito conhecimento. Foi lá que me apaixonei pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e aprendi tudo que sei. Obrigada Prof. Henrique Kahn, coordenador do LCT em 2004, quando me aceitou para fazer parte da equipe e transformou minha vida. Agradeço a todos das equipes passadas e da atual, que dividiram comigo mais de 10 anos de vida profissional e pessoal. Especialmente, para este trabalho, agradeço ao geólogo e pesquisador Daniel Uliana pelo excelente trabalho com a técnica de microtomografia de raios-X. Agradeço também ao engenheiro e pesquisador Guilherme Pinho Nery por ter me mostrado outros pontos de vista, o que me ajudou imensamente, nestes 6 anos, a ver o mundo além do trabalho.

à Profa. Lilia Mascarenhas Sant'Agostino por ter me guiado na vida profissional e pessoal. Lilia, muito obrigada pelo apoio, amizade e incentivo! Quem plantou uma das sementinhas deste trabalho foi você e eu fico feliz em poder, agora, mostrar o resultado.

aos queridos Prof. Tito Bonagamba, Dr. Éverton Lucas de Oliveira e Dra. Mariane Andreetta do LEAR-Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN - IFSC USP por terem participado com tanto empenho e dedicação das análises dos dados de microtomografia de raios-X. Agradeço a todos pela parceria que nasceu durante este doutorado e que promete sucesso com tantos planos que temos! Muito obrigada pelos ensinamentos. Mari, quanto eu aprendi com você!

à Wandréa Dantas secretária do programa de Pós-Graduação em Eng. Civil da POLIUSP por toda a atenção e dedicação aos alunos de pós-graduação. Querida, muito obrigada por ter sempre a informação certa na hora certa, por nos guiar, nos informar e nos apoiar nos momentos de ansiedade e dúvida! Obrigada por sempre nos responder e, principalmente, ser essa pessoa doce e otimista!

o apoio da FAPESP, através do projeto de Auxílio a Pesquisa 2016/05278-5, da CAPES, pela bolsa de demanda social durante 48 meses, e do INCT-CEMtec - Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas.

RESUMO

ZANCHETTA, L. M. Efeito do teor de filer calcário na microestrutura de materiais cimentícios: uma análise multiescala. 2021. 305p. Tese (Doutorado) – Departamento de Engenharia Civil, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo

O crescente consumo mundial de cimento impõe para a indústria cimenteira a necessidade de redução das emissões de CO₂ gerado na produção do cimento. Para isso, uma das estratégias é o desenvolvimento de ligantes com baixo teor de clínquer e diferentes materiais cimentícios suplementares (SCMs), reativos ou não. Filer calcário, material particulado, fino, pouco ou nada reativo e interessante pela perspectiva econômica e ambiental, vem sendo utilizado como substituto do clínquer (25% em massa no Brasil). Pesquisas em andamento já mostraram a viabilidade do uso em teores acima de 50%, mas existe ainda a necessidade de compreender a microestrutura destes novos materiais cimentícios. Neste estudo, microestruturas de pastas de cimento e concretos (zona de transição pasta-agregado) elaborados com até 70% de filer calcário foram analisadas por diferentes técnicas laboratoriais como microscopia eletrônica de varredura (MEV), porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), microtomografia de raios-X (XRM) e determinação das isotermas de sorção (IS) a fim de se obter uma caracterização multiescala. Foram detalhados os protocolos de preparação de amostras para MEV e XRM com objetivo de alcançar resoluções de imagens que pudessem retratar de forma fiel as feições da microestrutura e de comprovar a importância da etapa de preparação de amostras, principalmente para MEV. O método inédito de observação da microestrutura por MEV proporcionou análise detalhada, com resolução suficiente para observação de feições menores que 1µm em áreas com 1mm² nas pastas de cimento e 16mm² nos concretos. Os resultados quantitativos de MEV e XRM não foram coerentes com resultados de outras técnicas e com valores estimados de literatura, mas as imagens geradas garantiram dados inéditos do efeito da substituição do clínquer por filer calcário. Para o desenvolvimento das isotermas de sorção foi proposta a construção inédita de câmara de umidade relativa, o que proporcionou a aferição da massa das amostras no mesmo ambiente de ensaio. Os resultados de IS e MIP foram coerentes entre si e com os valores estimados de literatura. Os resultados de resistência à compressão aos 28 dias de hidratação das pastas de cimento mostraram alta correlação com a porosidade capilar: menor a porosidade, maior a resistência, independentemente do teor de filer adicionado.

Palavras-chave: filer calcário, microestrutura, análise multiescala, material cimentício, cimento, microscopia eletrônica de varredura, microtomografia de raios-X.

ABSTRACT

ZANCHETTA, L. M. Effect of limestone filler content on the microstructure of cementitious materials: a multiscale analysis. 2021. 305p. Thesis of Doctorate – Civil Engineering Department, Polytechnical School, University of São Paulo, São Paulo.

The increasing global consumption of cement imposes on the cement industry the need to reduce CO₂ emissions generated in cement production. For this, one of the strategies is the development of binders with low clinker content and different reactive or inert supplementary cementitious materials (SCMs). Limestone filler, particulate, fine, poor, or not reactive material, interesting from an economic and environmental perspective, has been used as clinker replacement (25% by mass in Brazil). Ongoing research has already shown the feasibility of use it with a replacement ratio >50%; the need to understand the microstructure of these new cementitious materials still exists. In this study, the microstructure of cement pastes and concretes (Interfacial Transition Zone) proportioned with up to 70% of limestone filler were analyzed by different laboratory techniques such as scanning electron microscopy (SEM), mercury intrusion porosimetry (MIP), X-ray microtomography (XRM), and sorption isotherms (IS) to obtain a multiscale characterization. The sample preparation protocols for SEM and XRM were detailed to achieve images' resolutions that could accurately describe the features of the microstructure and to prove the importance of the sample preparation, especially for SEM. The unique method of observation of the microstructure by SEM provided detailed analysis, with sufficient resolution for the observation of features smaller than 1 μ m in areas of 1mm² in cement pastes and 16mm² in concrete. The quantitative results of SEM and XRM were not consistent with results from other techniques or with estimated values from literature, but the generated images ensured original results on the effect of clinker substitution by limestone filler. The sorption isotherm measurements were carried out in a relative humidity chamber built on purpose, which provided the measurement of the samples' mass in the same test environment. Results of IS and MIP were consistent with each other and with the estimated values from literature. The 28-days compressive strength of cement pastes showed a strong correlation with capillary porosity: the lower the porosity, the greater the strength, regardless the added filler content.

Keywords: limestone filler, microstructure, multiscale analysis, cementitious materials, cement, scanning electron microscopy, X-ray microtomography

LISTA DE ABREVIACÕES

Ao longo do texto algumas abreviações / siglas remetem ao termo abreviado em português, outras em inglês, de acordo com o mais usado no dia a dia do pesquisador nos laboratórios da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- MIP - Mercury Intrusion Porosimetry (Porosimetria por Intrusão de Mercúrio)
- MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura
- MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM, em inglês)
- RC - Resistência à Compressão Uniaxial
- XRM - X-Ray Microtomography (Microtomografia de Raios-X)
- PXCT - Ptychographic X-ray computed tomography
- FIB-SEM - Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy
- IS - Isotermas de Sorção por Gravimetria
- BH - Porosidade pelo Método da Balança Hidrostática
- SE – Secondary Electrons (Elétrons Secundários)
- SED - Secondary Electrons Detector (Detector de Elétrons Secundários)
- BSE - Backscattered Electrons (Elétrons Retroespalhados)
- BSED - Backscattered Electrons Detector (Detector de Elétrons Retroespalhados)
- EDS - Energy Dispersive X-Ray Spectrometry (Espectrometria por Dispersão de Energia)
- ITZ - Interfacial Transition Zone (Zona de Transição pasta-agregado)
- CPV - CPV-ARI cimento Portland segundo NBR-5733 (ABNT, 1991)
- PC5 - filer calcítico - nome comercial: PROcarb5
- PF1 - filer calcítico - nome comercial: PROfine1
- P325 - filer dolomítico - nome comercial: PRO325
- LEAP - Low Emission Advanced Performance
- TG/TGA - Análises termogravimétricas

Nota: a expressão ‘relação água/cimento’ (relação *a/c*) adotada ao longo de todo o texto refere-se à relação água/ligante, uma vez que o tipo de cimento utilizado foi o CPV-ARI.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – EMISSÕES DOS PRINCIPAIS GASES DO EFEITO ESTUFA. CO ₂ EM VERMELHO GERADO PELA QUEIMA DE COMBUSTÍVEIS FÓSSEIS E PROCESSOS INDUSTRIAIS; CO ₂ EM VERDE, PELO USO DA TERRA. GASES F SÃO OS CHAMADOS GASES FLUORADOS. <i>FONTE: MODIFICADO DE US EPA, 2016 (FONTE DE DADOS: IPCC, 2014).</i>	41
FIGURA 2 – ESQUEMA ILUSTRANDO A CALCINAÇÃO DO CALCÁRIO EM FORNO ROTATIVO NA FABRICAÇÃO DE CIMENTO COM AS FONTES DE CO ₂ E SUAS RESPECTIVAS PARTICIPAÇÕES. <i>BASEADO EM DADOS DE LAFARGE-WWF, 2008.</i>	42
FIGURA 3 – PRODUÇÃO ESTIMADA DOS PRINCIPAIS MATERIAIS DE CONSTRUÇÃO ENTRE 2002 E 2005. <i>MODIFICADO DE SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.</i>	43
FIGURA 4 – PRODUÇÃO DE CIMENTO (AZUL) E SUAS EMISSÕES DE CO ₂ (VERMELHO) NO BRASIL EM 2005 E ESTIMATIVAS PARA 2020. LINHA PONTILHADA REFERE-SE ÀS EMISSÕES DE CO ₂ CONSIDERANDO O CENÁRIO BAU (<i>BUSINESS-AS-USUAL</i>). <i>FONTE: MULLER; HARNISCH, 2008.</i>	43
FIGURA 5 – PARTICIPAÇÃO DOS SUBSTITUTOS DO CLÍNQUER NA PRODUÇÃO MUNDIAL DO CIMENTO DE 1990 A 2014. GYPSUM: GESSO; LIMESTONE: FILER CALCÁRIO; SLAG: ESCÓRIA; FLY ASH: CINZA VOLANTE; PUZZOLANA: POZOLANA; OTHERS: OUTROS - QUALQUER MATERIAL AMORFO CONTENDO SÍLICA E/OU ALUMINA. <i>FONTE: SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.</i>	44
FIGURA 6 – TEOR DE FILER CALCÁRIO NO CIMENTO PARA DETERMINADAS REGIÕES E PAÍSES DO MUNDO E SUA EVOLUÇÃO DE 1990 A 2015. CIS - COMMONWEALTH OF INDEPENDENT STATES - RÚSSIA; EU28 - EUROPEAN UNION - COMUNIDADE EUROPEIA. <i>MODIFICADO DE SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.</i>	45
FIGURA 7 – UTILIZAÇÃO DE ADIÇÕES E SUBSTITUIÇÕES AO CLÍNQUER NA PRODUÇÃO DE CIMENTO ATENDENDO AO "CENÁRIO 2°C", FIRMADO NO ACORDO DE PARIS EM 2015. <i>FONTE VISEDO; PECCHIO, 2019.</i>	46
FIGURA 8 – (A) SISTEMA COM CLÍNQUER E ÁGUA; (B) SISTEMA COM CLÍNQUER, FILER E ÁGUA SEM DISPERSANTE: AS PARTÍCULAS DE FILER AGLOMERAM E DEMANDAM MAIS ÁGUA; (C) SISTEMA COM CLÍNQUER, FILER, ÁGUA E DISPERSANTE: SEM AGLOMERADOS, COM MENOS DEMANDA DE ÁGUA. <i>MODIFICADO DE SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.</i>	47
FIGURA 9 – BENCHMARK DE 29 PAÍSES EXPRESSO PELO ÍNDICE DE LIGANTES EM FUNÇÃO DA RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS. LINHA VERMELHA CORRESPONDE AOS MELHORES RESULTADOS PRÁTICOS CONSIDERANDO A TECNOLOGIA ATUAL. <i>FONTE: SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.</i>	47
FIGURA 10 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO AOS 28 DIAS DE CONCRETOS EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO EM VOLUME. <i>FONTE: ABRAMS, 1918.</i>	48
FIGURA 11 – ESQUEMA SIMPLIFICADO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO CIMENTO PORTLAND. <i>MODIFICADO DE JOHN ET AL., 2015.</i>	51
FIGURA 12 – PASTA DE CIMENTO, ARGAMASSA E CONCRETO E A RELAÇÃO MULTIESCALA DE SUAS MICROESTRUTURAS. MO - MICROSCOPIA ÓPTICA; MEV - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA, ELÉTRONS RETROESPALHADOS. IMAGENS DE MEV COM LARGURA HORIZONTAL DE 2,76MM. SETAS AZUIS INDICAM ITZ (<i>INTERFACIAL TRANSITION ZONE</i>). <i>FONTE: PRÓPRIA AUTORA.</i>	54
FIGURA 13 – MODELO MULTIESCALA DAS MICROESTRUTURAS DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS E COMO ELAS SE RELACIONAM. <i>FONTE: JENNINGS; BULLARD, 2011.</i>	55

FIGURA 14 – QUADRO COMPARATIVO DE TAMANHO DE FEIÇÕES DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS SEGUNDO 4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS. INTERVALOS COM GRADIENTE INDICAM QUE NÃO HÁ LIMITE SUPERIOR DE TAMANHO ESTIPULADO PELOS AUTORES.....	55
FIGURA 15 – CURVA ESQUEMÁTICA MOSTRANDO A EVOLUÇÃO DO FLUXO DE CALOR LIBERADO DURANTE A HIDRATAÇÃO DE PASTA DE CIMENTO. <i>MODIFICADO DE BAZZONI, 2014; BENSTED; BARNES, 2008.</i>	56
FIGURA 16 – ESQUEMA DO DESENVOLVIMENTO DA MICROESTRUTURA DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND PROPOSTO POR SCRIVENER, 1984. FSS = FERRITA SOLUÇÃO SÓLIDA; AFT = ETRINGITA; AFM = TETRACÁLCIO MONOSULFOALUMINATO HIDRATADO; C-S-H = SILICATO DE CÁLCIO HIDRATADO.	57
FIGURA 17 – ESQUEMA DA REAÇÃO DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO: (A) GRÃOS DE CIMENTO ANIDRO -1- MISTURADOS COM ÁGUA (AZUL); (B) PRODUTOS RESULTANTES DA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO -2-; (C) IMAGEM ANÁLOGA DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DE PASTA DE CIMENTO. <i>MODIFICADO DE SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018 (A E B); SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 (C).</i>	58
FIGURA 18 – EVOLUÇÃO DA MICROESTRUTURA DE CIMENTO PORTLAND AO LONGO DE UMA CURVA TÍPICA DE CALORIMETRIA. NAS IMAGENS, O TEMPO REFERE-SE AO TEMPO DE HIDRATAÇÃO E O NÚMERO, À RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO DO SISTEMA. <i>MODIFICADO DE KJELLEN; LAGERBLAD, 2007; MAKAR; CHAN, 2008; JUILLAND ET AL., 2010; GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010; BAZZONI, 2014; BERODIER, 2015.</i>	59
FIGURA 19 – MECANISMOS DE DISSOLUÇÃO. (A) 2D VACANCY ISLANDS; (B) ETCH PIT; (C) STEP RETREAT. (A) E (B) SÃO PROCESSOS RÁPIDOS E (C) É LENTO, OCORRENDO QUANDO HÁ CONDIÇÕES DE EQUILÍBRIO. <i>FONTE: JUILLAND ET AL., 2010.</i>	60
FIGURA 20 – EVOLUÇÃO DA RELAÇÃO CA/SI EM FASE SÓLIDA EM FUNÇÃO DA MESMA RELAÇÃO EM FASE LÍQUIDA. <i>FONTE: BAZZONI, 2014.</i>	60
FIGURA 21 – NA ESQUERDA, ESQUEMA DA ESTRUTURA DE DREIERKETTEN COM AS CAMADAS CENTRAIS DE CA E O ₂ (COMPLEX LAYER) ENVOLTAS POR TETRAEDROS (SILICATOS) E SEPARADAS POR CAMADA DE CA E MOLÉCULAS DE ÁGUA (INTERLAYER). NA DIREITA, MODELO DA ESTRUTURA CRISTALINA DA TOBERMORITA 14Å EM [100]. <i>MODIFICADO DE ROSSEN, 2014.</i>	61
FIGURA 22 – MODELOS DA ESTRUTURA DO C-S-H. <i>MODIFICADO DE HEWLETT; LIŠKA, 2019; MULLER, 2014.</i> (A) POWERS; BROWNYARD, 1947A. (B) FELDMAN; SEREDA, 1970 (B1) C-S-H GEL ONDE I INDICA LIGAÇÃO E II AUSÊNCIA DE LIGAÇÃO; (B2) LIGAÇÕES QUÍMICAS ENTRE E AO LONGO DAS CAMADAS SÓLIDAS. (C) DAIMON ET AL., 1977 (C1) PORO DE GEL E (C2) DETALHE DA ESTRUTURA DA PARTÍCULA DE GEL. (D) JENNINGS, 2008 (D1) GLÓBULOS D-DRIED COM IGP -POROS INTRAGLOBULARES - VAZIOS E SATURADOS (D2) FLOCO GLOBULAR COM SGP - POROS DE GEL PEQUENOS E LGP - POROS DE GEL GRANDES.	63
FIGURA 23 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET) DE C-S-H EM DIVERSOS TEMPOS DE HIDRATAÇÃO, POR DIFERENTES AUTORES. SE - SECONDARY ELECTRONS (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS); BSE - BACKSCATTERED ELECTRONS (ELÉTRONS RETROESPALHADOS); BF - BRIGHT FIELD (CAMPO CLARO); PC - CIMENTO PORTLAND; A/C - RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO.	64
FIGURA 24 – ESTRUTURA ATÔMICA DO CA(OH) ₂ . (A) VISTA EM PERSPECTIVA (B) VISTA DE CIMA DE UM PLANO ATÔMICO. <i>FONTE: AIERKEN ET AL., 2015.</i>	65
FIGURA 25 – EVOLUÇÃO DA FORMAÇÃO DA PORTLANDITA NAS PRIMEIRAS 15 HORAS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND ATRAVÉS DA COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (ABSCISSA = 2θ). <i>FONTE: GOBBO, 2009.</i>	66

FIGURA 26 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E DE TRANSMISSÃO (MET) DE PORTLANDITA EM DIVERSOS TEMPOS DE HIDRATAÇÃO, POR DIFERENTES AUTORES. SE - SECONDARY ELECTRONS (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS); BSE - BACKSCATTERED ELECTRONS (ELÉTRONS RETROESPALHADOS); PC - CIMENTO PORTLAND; A/C - RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO.	66
FIGURA 27 –PROGRESSO DA HIDRATAÇÃO DAS FASES ANIDRAS DO CIMENTO PORTLAND E FORMAÇÃO DAS FASES HIDRATADAS AO LONGO DAS PRIMEIRAS 1000H DE HIDRATAÇÃO. MODIFICADO DE HEWLETT; LIŠKA, 2019. ÁREA EM VERDE INDICA PERÍODO DE INDUÇÃO; EM AMARELO, PERÍODO DE ACELERAÇÃO; EM AZUL, PERÍODO DE DESACELERAÇÃO. FONTE: HEWLETT; LIŠKA, 2019; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.	67
FIGURA 28 – ESTRUTURA CRISTALINA DA ETRINGITA. (A) PROJEÇÃO AO LONGO DO EIXO C (B) PROJEÇÃO PERPENDICULAR AO EIXO C. 'D' REMETE A DEUTÉRIO, UM DOS ISÓTOPOS ESTÁVEIS DO HIDROGÊNIO. FONTE: HARTMAN; BERLINER, 2006.....	68
FIGURA 29 – EVOLUÇÃO DA FORMAÇÃO DA ETRINGITA NAS PRIMEIRAS 15 HORAS DE HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND ATRAVÉS DA COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X (ABSCISSA = 2θ). FONTE: GOBBO, 2009.....	68
FIGURA 30 – TEORES MÁXIMO DE FILER CALCÁRIO (% EM PESO) PERMITIDOS EM NORMAS DE CIMENTO. AS DATAS SÃO AS DE PRIMEIRA PUBLICAÇÃO DA NORMA. FONTE: JOHN ET AL., 2018.	70
FIGURA 31 – EFEITO DE DILUIÇÃO NA POROSIDADE E NO VOLUME DE PASTA PELA ADIÇÃO DE FILER MANTENDO-SE A RELAÇÃO ÁGUA/SÓLIDOS. DENSIDADE DO CIMENTO PORTLAND 3,1 G/CM ³ ; DO FILER 2,6 G/CM ³ ; ÁGUA COMBINADA 0,24 G/G LIGANTE. MODIFICADO DE JOHN ET AL., 2018.	70
FIGURA 32 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DE CONCRETOS EM FUNÇÃO DO TEOR DE FILER. FONTE: JOHN ET AL., 2018.	71
FIGURA 33 –ESQUEMA DA DISTRIBUIÇÃO DE PARTÍCULAS EM SISTEMAS COM E SEM ADIÇÃO DE FILER E SUAS RESPECTIVAS MICROESTRUTURAS. (A-B) CIMENTO SEM ADIÇÃO DE FILER: DISTRIBUIÇÃO NÃO OTIMIZADA E ALTA POROSIDADE. (C-D) CIMENTO COM ADIÇÃO DE FILER DE DILUIÇÃO. (E-F) CIMENTO COM ADIÇÃO DE FILERES DE DILUIÇÃO E DE PREENCHIMENTO: MELHOR EMPACOTAMENTO, MENOR POROSIDADE E DEMANDA DE ÁGUA. MODIFICADO DE JOHN ET AL., 2018.	72
FIGURA 34 – CALOR DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PURO (PC) E COM ATÉ 30% DE FILER (LS) COM PARTÍCULAS DE ATÉ 20μM. (A) EVOLUÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO (B) CURVA ACUMULADA DO CALOR DE HIDRATAÇÃO. FONTE: THONGSANITGARN ET AL., 2014.	72
FIGURA 35 – EVOLUÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PURO (OPC) E COM 10% DE FILER (LS) COM PARTÍCULAS DE 0,7, 3 E 15μM. FONTE: VANCE ET AL., 2013.	73
FIGURA 36 – CALOR DE HIDRATAÇÃO EM PASTAS DE CIMENTO PORTLAND PURO (PC) E COM ATÉ 30% DE FILER (LS) COM PARTÍCULAS DE ATÉ 5μM. (A) EVOLUÇÃO DO CALOR DE HIDRATAÇÃO. (B) CURVA ACUMULADA DO CALOR DE HIDRATAÇÃO. FONTE: THONGSANITGARN ET AL., 2014.	74
FIGURA 37 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE HOLLOW-SHELLS EM DIVERSOS TEMPOS DE HIDRATAÇÃO, SUPERFÍCIE FRATURADA. SE - SECONDARY ELECTRONS (ELÉTRONS SECUNDÁRIOS); PC - CIMENTO PORTLAND; A/C - RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO.	75
FIGURA 38 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE HOLLOW-SHELLS EM DIVERSOS TEMPOS DE HIDRATAÇÃO, SUPERFÍCIE POLIDA. BSE - BACKSCATTERED ELECTRONS (ELÉTRONS RETROESPALHADOS); PC - CIMENTO PORTLAND; A/C - RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO.	76
FIGURA 39 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS - PASTA DE CIMENTO, A/C 0.55, 1 DIA DE HIDRATAÇÃO. A = ALITA, B = BELITA, CH = PORTLANDITA, FLECHAS BRANCAS = SHELLS VAZIAS, FLECHAS PRETAS = SHELLS PARCIALMENTE PREENCHIDAS COM	

ANIDROS, CÍRCULOS AMARELOS = REGIÕES DO GRÃO SEM ALITA E QUE A SHELL NÃO SE DESTACA DA SUPERFÍCIE. MODIFICADO DE KJELLEN; LAGERBLAD; JENNINGS, 1997.	77
FIGURA 40 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. (A) PASTA DE CIMENTO, A/C 0.3, 270 DIAS DE HIDRATAÇÃO; A = ALITA, B = BELITA, FLECHAS BRANCAS = SHELLS VAZIAS, X BRANCOS = FASES AFM, X PRETOS = PORTLANDITA; BELITA PARCIALMENTE HIDRATADA, COM SUA ESTRUTURA ESTRIADA E ALGUNS ESPAÇOS VAZIOS AO REDOR. FONTE: KJELLEN; LAGERBLAD; JENNINGS, 1997. (B) PASTA DE CIMENTO, A/C 1.05, COM 70% DE FILER CALCÁRIO, 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO; BELITA PARCIALMENTE HIDRATADA, COM CARAPAÇA DE HIDRATADOS AO REDOR. FONTE: PRÓPRIA AUTORA.	78
FIGURA 41 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. (A) PASTA DE C ₃ S, A/C 0.4, 24 HORAS. (B) PASTA DE CIMENTO PORTLAND, A/C 0.4, 24 HORAS. FONTE: KJELLEN; LAGERBLAD, 2007.	79
FIGURA 42 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO, CAMPO ESCURO. PASTA DE CIMENTO PORTLAND, 10 HORAS. CARAPAÇA SE FORMA AO REDOR DE GRÃO POLIFÁSICO E SE SEPARA DA SUPERFÍCIE DO GRÃO ANIDRO NA PORÇÃO COMPOSTA POR SILICATO (CÍRCULO AMARELO). A PORÇÃO COM AL E FE APRESENTA CARAPAÇA EM CONTATO COM A SUPERFÍCIE (CÍRCULO VERMELHO) CÍRCULO PRETO INDICA REGIÃO INTERSTICIAL. MODIFICADO DE MATHUR, 2007.	79
FIGURA 43 – (A) ESQUEMA ILUSTRANDO A FORMAÇÃO DA CARAPAÇA DE HIDRATAÇÃO (SHELL) AO REDOR DE GRÃO DE CIMENTO POLIFÁSICO. A SEPARAÇÃO ENTRE CARAPAÇA E GRÃO ANIDRO OCORRE SOMENTE EM REGIÕES ONDE A SUPERFÍCIE DO GRÃO É COMPOSTA POR SILICATO - NO ESQUEMA, ALITA, C ₃ S. FONTE: MATHUR, 2007. (B) IMAGEM ANÁLOGA AO ESQUEMA DE (A). FONTE: GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010.	80
FIGURA 44 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO. FLIMSY C-S-H PREENCHENDO AS CARAPAÇAS DE HIDRATAÇÃO. U = GRÃO ANIDRO, F = FLIMSY C-S-H, S = SHELL OU CARAPAÇA DE HIDRATAÇÃO. (A) 10 HORAS; (B) 24 HORAS. MODIFICADO DE MATHUR, 2007.	80
FIGURA 45 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO. PRESENÇA DE AGULHAS DE ETRINGITA DENTRO DA CARAPAÇA EM PASTA DE CIMENTO COM 24 HORAS DE HIDRATAÇÃO. FONTE: MATHUR, 2007.	81
FIGURA 46 – TIPOS DE POROS EM ROCHAS. FONTE: HAMBLIN; CHRISTIANSEN, 2003.	82
FIGURA 47 – INTERVALOS DIMENSIONAIS DE SÓLIDOS E POROS DA PASTA DE CIMENTO HIDRATADA. MODIFICADO DE MEHTA; MONTEIRO, 2008.	83
FIGURA 48 – ESQUEMA DA VARIAÇÃO DE VOLUME DEVIDO À HIDRATAÇÃO TOTAL DE PASTA DE CIMENTO COM RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO 0,5. MODIFICADO DE NEVILLE, 2011.	85
FIGURA 49 – QUADRO COMPARATIVO DA CLASSIFICAÇÃO DIMENSIONAL DE POROS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS ADOTADA POR 37 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS, ABRANGENDO MAIS DE 40 ANOS.	86
FIGURA 50 – LEGENDA DE CORES E RESPECTIVAS NOMENCLATURAS PARA O QUADRO COMPARATIVO DA FIGURA 49.	87
FIGURA 51 - ESQUEMA MOSTRA O DUPLEX FILM (SETA) NA SUPERFÍCIE DO AGREGADO, AO LADO A ZONA DE INTERFACE E, EM SEGUIDA, A PASTA DE CIMENTO BULK. FONTE: BENSTED; BARNES, 2008. A IMAGEM DE MEV ANÁLOGA (DIREITA) MOSTRA SUPERFÍCIE DE AGREGADO COM PRODUTOS HIDRATADOS EM CONCRETO COM ADIÇÃO DE FILER CALCÁRIO; A = AGREGADO; F = FILER CALCÁRIO. FONTE: PRÓPRIA AUTORA.....	88
FIGURA 52 - ESQUEMA ILUSTRANDO O "EFEITO PAREDE": A SERIA A SITUAÇÃO IDEAL, COM EMPACOTAMENTO DAS PARTÍCULAS E B A AÇÃO DO EFEITO PAREDE, FORMANDO UMA FAIXA COMPOSTA POR PARTÍCULAS FINAS EM CONTATO COM A SUPERFÍCIE DO AGREGADO. FONTE SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004. A IMAGEM DE MEV (DIREITA) DE CONCRETO COM ADIÇÃO	

DE FILER CALCÁRIO EXEMPLIFICA O ESQUEMA, COM FAIXA DE PARTÍCULAS FINAS DE FILER (F) ACUMULADAS SOBRE A SUPERFÍCIE DO AGREGADO (A). <i>FONTE: PRÓPRIA AUTORA</i>	89
FIGURA 53 - ESQUEMA ILUSTRANDO A EXSUDAÇÃO EM CONCRETOS. A = AGREGADOS; M = ARGAMASSA (PASTA DE CIMENTO E AGREGADOS FINOS); LENTES PRETAS = ÁGUA. <i>MODIFICADO DE: MINDESS, 1996</i>	89
FIGURA 54 - ESQUEMA ILUSTRANDO O EFEITO DO CORTE, NO PREPARO DE SEÇÕES POLIDAS, NAS MEDIDAS DA DISTÂNCIA DO AGREGADO, OU SEJA, NA ESPESSURA DA ITZ. <i>FONTE: SCRIVENER, 1999</i>	90
FIGURA 55 –MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) DE ZONAS DE TRANSIÇÃO PASTA-AGREGADO DE 9 AUTORES QUE PROPUSERAM PARÂMETROS DA TÉCNICA DE MEV PARA AVALIAR ITZ (TABELA 3).	92
FIGURA 56 –MÉTODO DAS <i>STRIPS</i> PARA AVALIAÇÃO DA ITZ EM CONCRETOS E ARGAMASSAS ILUSTRADO POR DIFERENTES AUTORES..	94
FIGURA 57 – DISTRIBUIÇÃO DE GRÃOS ANIDROS NA ITZ DE CONCRETOS (A/C=0.4) COM DELIMITAÇÕES DE FAIXAS COM GRÃOS FINOS (ATÉ 15µM), GROSSOS (DE 15 A 30µM) E DA PASTA DE CIMENTO <i>BULK</i> . <i>FONTE: SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004</i>	94
FIGURA 58 – EXEMPLOS DA LITERATURA DE RESULTADOS OBTIDOS APLICANDO-SE O MÉTODO DAS <i>STRIPS</i> NA AVALIAÇÃO DE ITZ DE CONCRETOS (A, B E C) E ARGAMASSA (D).	96
FIGURA 59 – PAÍSES REFERENTES AO PRIMEIRO AUTOR DOS 272 ARTIGOS QUE COMPÕEM A BASE DE DADOS ELABORADA.	97
FIGURA 60 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS DE PAÍSES QUE REPRESENTAM 70% DA BASE DE DADOS. A LISTA A ESQUERDA É DOS PAÍSES QUE COMPÕEM OS 30% RESTANTES.	98
FIGURA 61 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS DOS 18 PERIÓDICOS (LISTA À DIREITA) QUE REPRESENTAM 82,7% DA BASE DE DADOS. OS 17,3% RESTANTES REPRESENTAM OUTROS 47 PERIÓDICOS.	98
FIGURA 62 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE ESTUDAM ADIÇÕES REATIVAS E NÃO REATIVAS EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.	99
FIGURA 63 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE ESTUDAM PASTA DE CIMENTO COM E SEM ADIÇÃO DE FILER CALCÁRIO.	99
FIGURA 64 – PORCENTAGEM DE CITAÇÕES DE TEORES DE FILER (% MASSA) ADICIONADO EM MATERIAIS CIMENTÍCIOS.....	100
FIGURA 65 – DISTRIBUIÇÃO DISCRETA E ACUMULADA DA CONTAGEM (%) DAS RELAÇÕES ÁGUA/CIMENTO DE PASTAS DE CIMENTO COM FILER (VERDE) E SEM FILER (CINZA). O VALOR QUE IDENTIFICA A CLASSE ESTÁ CONTIDO NA PRÓPRIA.....	100
FIGURA 66 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE CITAM UMA OU MAIS TÉCNICAS LABORATORIAIS DAS 29 ELENCADAS NA BASE DE DADOS.	101
FIGURA 67 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE CITAM A TÉCNICA XRM E O TAMANHO DE PIXEL DA IMAGEM ADQUIRIDA.	102
FIGURA 68 – PORCENTAGEM ACUMULADA DOS ARTIGOS QUE CITAM TAMANHO DE PIXEL DE IMAGENS DE XRM. PONTOS CIRCULADOS EM VERMELHO INDICAM XRM EM SÍNCROTRON COM RESPECTIVAS ETIQUETAS. PONTO VERDE INDICA TAMANHO DE PIXEL ADQUIRIDO NESTA PESQUISA.	103
FIGURA 69 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE CITAM A TÉCNICA MEV E O TAMANHO DE PIXEL DA IMAGEM ADQUIRIDA.	105
FIGURA 70 – PORCENTAGEM ACUMULADA DOS ARTIGOS QUE CITAM TAMANHO DE PIXEL DE IMAGENS DE MEV. PONTO LARANJA INDICA TAMANHO DE PIXEL PARA ESTUDO DE PASTA DE CIMENTO E PONTO VERDE, PARA ESTUDO DE ITZ EM CONCRETOS, NESTA PESQUISA.....	105
FIGURA 71 – PORCENTAGEM ACUMULADA DOS ARTIGOS QUE CITAM TAMANHO DE PIXEL DE IMAGENS DE XRM (AZUL) E DE MEV (VERDE). PONTOS CIRCULADOS EM VERMELHO INDICAM XRM EM SÍNCROTRON COM RESPECTIVAS ETIQUETAS.....	106
FIGURA 72 – PORCENTAGEM DE ARTIGOS QUE CITAM A TÉCNICA MEV E A FERRAMENTA EDS - <i>DOTMAP</i>	107
FIGURA 73 – QUANTIDADE ACUMULADA DE ARTIGOS QUE CITAM MEV, MIP E XRM AO LONGO DOS ANOS DE PUBLICAÇÃO.	108

FIGURA 74 - DOIS GRUPOS DE PASTAS DE CIMENTO ESTUDADAS: AS DE POROSIDADE TOTAL CONSTANTE E AS DE POROSIDADE CAPILAR CONSTANTE; A AMOSTRA REFERÊNCIA PERTENCE A AMBOS.....	119
FIGURA 75 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DO CIMENTO CPV. LINHA TRACEJADA, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA. LINHA CONTÍNUA, DISTRIBUIÇÃO DISCRETA. CÍRCULO PRETO = D_{50} E DIAMANTE = D_{90}	120
FIGURA 76 – TG/DTG DO CIMENTO CPV. LINHA TRACEJADA CORRESPONDE À DTG. LINHA CONTÍNUA, TG.....	121
FIGURA 77 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DOS FILERES CALCÁRIOS (PF1 E PC5) E DOLOMÍTICO (P325). LINHA TRACEJADA, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA. LINHA CONTÍNUA, DISTRIBUIÇÃO DISCRETA. CÍRCULO PREENCHIDO, D_{50} ; DIAMANTE, D_{90}	122
FIGURA 78 – TG/DTG DOS FILERES CALCÍTIOS PC5 E PF1. LINHA TRACEJADA CORRESPONDE À DTG. LINHA CONTÍNUA, TG.	123
FIGURA 79 – TG/DTG DO FILER DOLOMÍTICO P325. LINHA TRACEJADA CORRESPONDE À DTG. LINHA CONTÍNUA, TG.....	123
FIGURA 80 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DOS AGREGADOS UTILIZADOS NA PRODUÇÃO DOS CONCRETOS.	124
FIGURA 81 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DO CIMENTO CPV E DA MISTURA DE FILERES PC5 E P325. DISTRIBUIÇÃO GRANULOMÉTRICA DOS MATERIAIS DETERMINADA POR DIFRAÇÃO A LASER (SYMPATECH HELOS) (DE BOER ET AL., 1987).	124
FIGURA 82 – PROPORÇÃO EM VOLUME DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA ELABORAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO COM DIFERENTES TEORES DE FILER E AS POROSIDADES CAPILAR E DE GEL ESTIMADAS CONSIDERANDO-SE A COMPLETA HIDRATAÇÃO DO CIMENTO. LINHA LARANJA INDICA MESMA POROSIDADE TOTAL; LINHA VERDE, MESMA POROSIDADE CAPILAR.	125
FIGURA 83 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DA MISTURA DOS 3 CONCRETOS NAT. LINHA TRACEJADA, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA. LINHA CONTÍNUA, DISTRIBUIÇÃO DISCRETA.	126
FIGURA 84 – DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS DA MISTURA DO CONCRETO LEAP. LINHA TRACEJADA, DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA. LINHA CONTÍNUA, DISTRIBUIÇÃO DISCRETA.	127
FIGURA 85 - FLUXOGRAMA RELACIONANDO AS TÉCNICAS LABORATORIAIS PROPOSTAS E OS PARÂMETROS DAS MICROESTRUTURAS QUE PODEM SER AVALIADOS COM CADA UMA DELAS. RC = RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO UNIAXIAL, BH = MÉTODO DA BALANÇA HIDROSTÁTICA; IS = ISOTERMAS DE SORÇÃO POR GRAVIMETRIA; MIP = POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO; XRM = MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X; MEV/EDS = MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM MICROANÁLISE QUÍMICA POR DISPERSÃO DE ENERGIA.	128
FIGURA 86 - INTERVALOS DIMENSIONAIS DE SÓLIDOS E POROS DE PASTA DE CIMENTO HIDRATADA E O QUANTO ALGUMAS TÉCNICAS PROPOSTAS ABRANGEM DESTES INTERVALOS. <i>MODIFICADO DE MEHTA; MONTEIRO, 2008</i>	129
FIGURA 87 – ESQUEMA DO PROCEDIMENTO E DAS GEOMETRIAS CISALHANTES USADOS PARA A MISTURA DAS MATÉRIAS-PRIMAS NA ELABORAÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.	130
FIGURA 88 – (A) ESQUEMA DO EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA EVITAR A SEGREGAÇÃO DOS MATERIAIS; (B) FOTO DO EQUIPAMENTO EM LABORATÓRIO, SEM AS MISTURAS.	130
FIGURA 89 – ESQUEMA DA SEQUÊNCIA DE MISTURA DOS MATERIAIS CONSTITUINTES DOS CONCRETOS NAT: ETAPA 1 - PREPARAÇÃO DA PASTA DE CIMENTO (CIMENTO, FILER, ÁGUA E ADITIVOS); ETAPA 2 - ADIÇÃO DOS AGREGADOS GRAÚDOS; ETAPA 3 - ADIÇÃO DOS AGREGADOS MIÚDOS.	131
FIGURA 90 – PARALISAÇÃO DA HIDRATAÇÃO DAS PASTAS CIMENTÍCIAS POR TROCA DE SOLVENTE. AS FATIAS DE PASTA COM 2MM DE ESPESSURA PASSAM POR 2 TROCAS DE SOLVENTE - ISOPROPANOL - E DEPOIS SECAM EM DESSECADOR, EM VÁCUO.	132

FIGURA 91 – ESQUEMA DO APARATO MONTADO SOBRE BALANÇA ANALÍTICA PARA DETERMINAR A MASSA SUBMERSA DAS PASTAS DE CIMENTO. (A) APARATO QUE SUSTENTA O BÉQUER (B) COM ÁGUA E QUE CONTÉM O PORTA-AMOSTRAS (D) PENDURADO NA HASTE (C)	134
FIGURA 92 – (A) ESQUEMA COMPARANDO O ÂNGULO DE CONTATO DO MERCÚRIO (Hg) E DA ÁGUA; (B) ESQUEMA ILUSTRANDO LIMITES DAS INTERFACES ENTRE SÓLIDO, LÍQUIDO E VAPOR PARA O MERCÚRIO. <i>MODIFICADO DE MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.</i>	134
FIGURA 93 – (A) ESQUEMA DO MERCÚRIO SOBRE PORO ONDE A TENSÃO SUPERFICIAL IMPEDE A PENETRAÇÃO; (B) COM APLICAÇÃO DE PRESSÕES EXTERNAS, O MERCÚRIO PENETRA. <i>MODIFICADO DE MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.</i>	135
FIGURA 94 – ILUSTRAÇÃO DA EQUAÇÃO DE WASHBURN RELACIONANDO A PRESSÃO COM O RAI DO PORO.	136
FIGURA 95 – (A) SEÇÃO TRANSVERSAL DO PENETRÔMETRO (B) ESQUEMA DO PORTA-AMOSTRA EM VÁCUO COM A AMOSTRA E MERCÚRIO. <i>MODIFICADO DE MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.</i>	136
FIGURA 96 – CURVAS TÍPICAS DE MIP; ACUMULADA ABAIXO E DERIVADA ACIMA. PASTA DE CIMENTO PORTLAND. <i>FONTE: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.</i>	137
FIGURA 97 – CURVAS ACUMULADAS (A) E DERIVADAS (B) DE MIP COMPARANDO DIFERENTES MÉTODOS DE SECAGEM. <i>FONTE: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.</i>	137
FIGURA 98 – ESQUEMA ILUSTRANDO POROS <i>INK-BOTTLE</i> : UM PORO GRANDE TEM COMO ENTRADA UM PORO PEQUENO, NO FORMATO DE UM "PESCOÇO ESTREITO". <i>FONTE: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.</i>	138
FIGURA 99 – CURVAS DE INTRUSÃO E EXTRUSÃO EM MIP ILUSTRANDO 2 CICLOS DE PRESSURIZAÇÃO E DESPRESSURIZAÇÃO. O SEGUNDO CICLO MOSTRA OS POROS <i>INK-BOTTLE</i> QUE PERMANECERAM PREENCHIDOS POR MERCÚRIO. <i>FONTE: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.</i>	138
FIGURA 100 – CURVAS ACUMULADAS DE VOLUME DE MERCÚRIO PARA PASTAS COM E SEM ADIÇÃO DE FILER CALCÁRIO (LL). DIÂMETRO CRÍTICO = DCR E <i>THRESHOLD</i> = DTH. <i>FONTE: PIPILIKAKI; BEAZI-KATSIOTI, 2009.</i>	139
FIGURA 101 – CURVA ACUMULADA DE INTRUSÃO DE MERCÚRIO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PORO POR MIP PARA PASTAS COM DIFERENTES TEORES DE FILER E PASTA DE CIMENTO PORTLAND (LINHA TRACEJADA). <i>FONTE: HUANG ET AL., 2017.</i>	139
FIGURA 102 – CURVAS DE CINÉTICA DE SECAGEM E MOLHAGEM PARA PASTA DE ALITA COM RELAÇÃO A/C 0.65. <i>FONTE: JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015.</i>	141
FIGURA 103 – ISOTERMAS DE SORÇÃO PARA PASTA DE CIMENTO (A) COM RELAÇÕES A/C = 0.45, 0.50, 0.643 - 1 CICLO DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO; (B) COM RELAÇÃO A/C = 0.45 - 3 CICLOS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO. <i>MODIFICADO DE KUMAR ET AL., 2014.</i>	142
FIGURA 104 – ESQUEMA ILUSTRANDO A HISTERESE DURANTE ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO (WVSI) E DE POROSIMETRIA POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO (MIP). <i>MODIFICADO DE ZENG ET AL., 2014.</i>	143
FIGURA 105 – FIGURA ESQUEMÁTICA DA CÂMARA DE UMIDADE CONSTRUÍDA NO LME PARA ENSAIO DE DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO. O CONTROLE DA UMIDADE É FEITO ATRAVÉS DE INJEÇÃO DE AR SECO (D) E VAPOR D'ÁGUA (E). O SENSOR (F) REGISTRA TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA AO LONGO DO TEMPO.....	144
FIGURA 106 – MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA. (A) COLUNA, (B)CÂMARA DE AMOSTRAS, (C) DETECTORES DE ELÉTRONS, (D) BASE, (E) FEIXE DE ELÉTRONS. <i>MODIFICADO DE OXFORD INSTRUMENTS.</i>	145

FIGURA 107 – FONTES DE ELÉTRONS EM MEV. (A) COLUNA, (B) CÂMARA DE AMOSTRAS, (C) DETECTOR DE ELÉTRONS, (E) FEIXE DE ELÉTRONS, (W) FONTE FILAMENTO DE TUNGSTÊNIO, (LAB ₆) FONTE HEXABORETO DE LANTÂNIO, (S) FUNCIONAMENTO DA EMISSÃO DE CAMPO (FEG). <i>MODIFICADO DE GOLDSTEIN ET AL., 2003; OXFORD INSTRUMENTS.</i>	146
FIGURA 108 – (A) CÂMARA DE AMOSTRAS DE MEV COM (1) SUPORTE DE AMOSTRAS, (2) AMOSTRA, (3 A 6) DETECTORES, (E) FEIXE DE ELÉTRONS. (B) A INTERAÇÃO FEIXE DE ELÉTRONS - AMOSTRA E SEUS PRODUTOS.	147
FIGURA 109 – (A) IMAGENS DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS: PORTLANDITA (ESQUERDA - <i>FRANUS; PANEK; WDOWN, 2015</i>) E <i>HOLLOW-SHELL</i> (DIREITA – <i>PRÓPRIA AUTORA</i>). (B) FUNCIONAMENTO DO COLETOR NO DETECTOR DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. <i>MODIFICADO DE OXFORD INSTRUMENTS.</i>	147
FIGURA 110 – (A) FUNCIONAMENTO DO DETECTOR DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. <i>FONTE: OXFORD INSTRUMENTS</i> (B) IMAGEM DE BSE DE AMOSTRA NÃO POLIDA: PONTOS BRANCOS SÃO NANOPARTÍCULAS DE PRATA. (C) IMAGEM DE BSE DE PASTA DE CIMENTO POLIDA, A/C 0.5, 28 DIAS DE HIDRATAÇÃO.....	148
FIGURA 111 – FUNCIONAMENTO DO DETECTOR DE EDS. (A) DETECTORES FINOS (<i>SLIM-LINE</i>) TÊM MELHOR DESEMPENHO, (B) ÂNGULO SÓLIDO E (C) ÂNGULO DE SAÍDA OU TOA - <i>TAKE-OFF ANGLE</i> . <i>MODIFICADO DE BRUKER NANO GMBH, 2019.</i> ...	149
FIGURA 112 – (A) DISTÂNCIA DE TRABALHO (WD) RESPEITANDO O ÂNGULO DE SAÍDA (<i>TAKE-OFF ANGLE</i>) DO DETECTOR DE EDS E (B) SUA INFLUÊNCIA NO PLANO DE FOCO (D _f) DA AMOSTRA. <i>MODIFICADO DE GOLDSTEIN ET AL., 2018.</i>	149
FIGURA 113 – NÍVEIS DE ENERGIA DA NUVEM ELETRÔNICA DE ELEMENTOS QUÍMICOS E O ESPECTRO DE EDS. <i>MODIFICADO DE OXFORD INSTRUMENTS.</i>	150
FIGURA 114 – INFLUÊNCIA DA ENERGIA INCIDENTE DO FEIXE E DO NÚMERO ATÔMICO NO VOLUME DE INTERAÇÃO FEIXE - AMOSTRA. <i>MODIFICADO DE OXFORD INSTRUMENTS.</i>	150
FIGURA 115 – VOLUMES DE INTERAÇÃO FEIXE - AMOSTRA E OS RAIOS CALCULADOS POR KANAYA-OKAYAMA (SETA LARANJA) PARA C, AL, CU E AU A 20KEV E 0° DE INCLINAÇÃO. <i>FONTE: GOLDSTEIN ET AL., 2018.</i>	151
FIGURA 116 – ESQUEMA MOSTRANDO ESPECTRO DE MICROANÁLISE POR EDS E SUA RELAÇÃO COM O VOLUME DE INTERAÇÃO FEIXE - AMOSTRA.....	152
FIGURA 117 – ESQUEMA ILUSTRANDO A INTERFERÊNCIA DA RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA EM RESULTADOS DE MICROANÁLISES POR EDS. <i>MODIFICADO DE OXFORD INSTRUMENTS.</i>	153
FIGURA 118 – RUGOSIDADE DA SUPERFÍCIE DA AMOSTRA INFLUENCIANDO AS INTENSIDADES DE RAIOS-X CARACTERÍSTICOS. (A) COEFICIENTE DE VARIAÇÃO (%) DAS INTENSIDADES DAS LINHAS LA E MA DO OURO. (B) PROFUNDIDADE DAS RANHURAS EM SUPERFÍCIE DE AMOSTRA DE FeO <i>VERSUS</i> K-RATIO. <i>MODIFICADO DE GOLDSTEIN ET AL., 2018.</i>	154
FIGURA 119 – (A) MOLDES PLÁSTICOS DE 30MM DE DIÂMETRO ONDE AS FATIAS SECAS DAS PASTAS DE CIMENTO SÃO EMBUTIDAS EM RESINA EPÓXI, SOB VÁCUO. APÓS 3 A 5 DIAS AS AMOSTRAS PODEM SER DESMOLDADAS (B).	155
FIGURA 120 – IMAGENS DE MEV-BSE. (A) PASTA DE CIMENTO PURO, A/C=0.5; (B) ARGAMASSA; (C E D) PASTA DE CIMENTO COM 60% DE FILER CALCÁRIO, A/C=0.85; (E E F) PASTA DE CIMENTO COM 50% DE FILER CALCÁRIO, A/C=0.74. SETAS BRANCAS INDICAM FISSURAS; SETAS AMARELAS, ZONA DE TRANSIÇÃO PASTA-AGREGADO; SETAS AZUIS, CONTATO FILER CALCÁRIO-PASTA; ● SUPERFÍCIES RUGOSAS E DANIFICADAS; ● RISCOS; ● FEIÇÕES DE ARRANCAMENTO.....	156
FIGURA 121 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV-BSE. TESTE 24 – PASTA DE CIMENTO PURO, A/C=0.5.....	157
FIGURA 122 – (A) MICROSCOPIA ÓPTICA; (B A D) MEV - BSE. TESTE 25 – PASTA DE CIMENTO PURO, A/C=0.5.....	158
FIGURA 123 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV – BSE. TESTE 26 – PASTA DE CIMENTO PURO, A/C=0.5.	158

FIGURA 124 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV – BSE. TESTE 27 – PASTA DE CIMENTO COM 70% DE FILER, A/C=1.05. ● FILER DOLOMÍTICO; ● FILER CALCÍTICO. SETAS INDICAM DESNÍVEL (RELEVO) ENTRE PASTA E FILER.....	159
FIGURA 125 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV – SE; (E A H) MEV – BSE. TESTE 28 – PASTA DE CIMENTO COM 70% DE FILER, A/C=1.05. ● FILER DOLOMÍTICO; ● FILER CALCÍTICO; ● RISCOS. SETAS INDICAM DESNÍVEL (RELEVO) ENTRE PASTA E FILER.....	160
FIGURA 126 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV – SE; (E E F) MEV – BSE. TESTE 29 – PASTA DE CIMENTO COM 70% DE FILER, A/C=1.05. ● FILER DOLOMÍTICO; ● FILER CALCÍTICO; SETAS INDICAM ARRANCAMENTO DE GRÃOS DE FILER.	161
FIGURA 127 – (A E B) MICROSCOPIA ÓPTICA; (C E D) MEV – SE; (E E F) MEV – BSE. TESTE 31 – PASTA DE CIMENTO PURO, A/C=0.5.....	162
FIGURA 128 – FORÇA DO PISTÃO SOBRE AS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE POLIMENTO. PASTAS DE CIMENTO PURO - TESTES 24 A 26 E 31. CONDIÇÕES VÁLIDAS PARA A POLITRIZ USADA NESTA PESQUISA. LÍQUIDO POLIDOR: QUEROSENE DESODORIZADO. ETIQUETAS INDICAM ROTAÇÃO DO PRATO EM RPM.....	163
FIGURA 129 – FORÇA DO PISTÃO SOBRE AS AMOSTRAS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE POLIMENTO. PASTAS DE CIMENTO COM 70% DE FILER - TESTES 27 A 29. CONDIÇÕES VÁLIDAS PARA A POLITRIZ USADA NESTA PESQUISA. LÍQUIDO POLIDOR: QUEROSENE DESODORIZADO. ETIQUETAS INDICAM ROTAÇÃO DO PRATO EM RPM.....	163
FIGURA 130 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS DE PASTA DE CIMENTO COM ÁREA ANALISADA DELIMITADA EM VERMELHO E ESQUEMA DA MATRIZ DE 8x8 IMAGENS (ESQUERDA); CADA IMAGEM COM 138µM DE LARGURA SE UNE ÀS VIZINHAS COM SOBREPOSIÇÃO ENTRE ELAS DE 5%.....	165
FIGURA 131 – (A) MICROSCOPIA ÓPTICA DA SEÇÃO POLIDA DE CONCRETO COM AS 3 ÁREAS EM VERMELHO ESCOLHIDAS PARA MEV-BSE. (B) ÁREA DE 16MM ² RESULTANTE DA UNIÃO DE 64 IMAGENS DE BSE, CADA UMA COM 550µM DE LADO (C).....	167
FIGURA 132 – FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DA IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS DOS CONCRETOS PARA SEGMENTAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE AGREGADOS. SOFTWARE AVIZO FIRE 8.1.	168
FIGURA 133 – CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER - ÁREA 1. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS COMPOSTA POR 64 IMAGENS. (B) IMAGEM BINÁRIA DE PARTÍCULAS DE AGREGADO >50µM (BRANCO E CINZA) APÓS PROCESSAMENTO EM SOFTWARE AVIZO FIRE 8.1; PRETO = PASTA DE CIMENTO, FILER E AR. TAMANHO DAS IMAGENS: 4173x4202µM (22808x22964px).	168
FIGURA 134 – CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER - PARTE DA ÁREA 1. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. (B) RESPECTIVA IMAGEM BINÁRIA COM AGREGADOS SEGMENTADOS EM BRANCO; PASTA DE CIMENTO COM FILER EM PRETO; SETAS INDICAM FISSURAS NOS AGREGADOS GRAÚDOS; CÍRCULOS INDICAM PORÇÃO DA PASTA SEGMENTADA POR ERRO. TAMANHO DAS IMAGENS: 1057x917µM.	169
FIGURA 135 – CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER (A) IMAGEM BINÁRIA CORRIGIDA, COM AGREGADOS SEGMENTADOS EM BRANCO; QUADRADO VERMELHO INDICA ÁREA DE B. TAMANHO DA IMAGEM: 4173x4202µM. (B) FAIXAS DE 5µM DE ESPESURA QUE COMPÕEM A PROVÁVEL ITZ. TAMANHO DA IMAGEM: 732x549µM.....	170
FIGURA 136 – (A) CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER. IMAGEM BINÁRIA INVERTIDA PARA POROS, EM BRANCO. TAMANHO DA IMAGEM: 4173x4202µM. (B) CONCRETO LEAP - 36% DE FILER. BOLHAS DE AR EM VERMELHO, AGREGADOS EM BRANCO E PASTA DE CIMENTO E FILER EM CINZA. TAMANHO DA IMAGEM: 4108x4168µM.....	170
FIGURA 137 – CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER. AGREGADOS EM BRANCO, ITZ EM AZUL E RESTANTE, PASTA DE CIMENTO <i>BULK</i> NÃO AFETADA PELA ITZ. TAMANHO DA IMAGEM: 1140x648µM.	172

FIGURA 138 – CONCRETO NAT 2.5 - 50% DE FILER. (A) POROSIDADES DAS FAIXAS DE 5 μ M EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA A PARTIR DA BORDA DO AGREGADO. (B) VALORES NORMALIZADOS DE (A). ÁREA AZUL REPRESENTA A ZONA DE TRANSIÇÃO. LINHA TRACEJADA, O LIMITE APROXIMADO ENTRE ITZ E PASTA DE CIMENTO BULK.	172
FIGURA 139 – ESQUEMA DO PRINCÍPIO DO <i>BEAM DECELERATION</i> . SB – <i>SPECIMEN BIAS</i> , HV - <i>HIGH VOLTAGE</i> . MODIFICADO DE PHIFER ET AL., 2009.	173
FIGURA 140 – (A) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS COM 3NM DE RESOLUÇÃO, SEM <i>BEAM DECELERATION</i> COM ACELERAÇÃO DE 1KV; (B) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS COM 2NM DE RESOLUÇÃO, COM <i>BEAM DECELERATION</i> E <i>LANDING ENERGY</i> DE 1KV. MODIFICADO DE FEI.	174
FIGURA 141 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS DE PARTÍCULAS DE FILER DA MATRIZ DE CONCRETO COM 70% DE FILER. SEM <i>BEAM DECELERATION</i> (A) AS AGULHAS DE PRODUTOS HIDRATADOS ENTRE AS PARTÍCULAS DE FILER SÃO MENOS NÍTIDAS QUE COM <i>BEAM DECELERATION</i> (B) ATUANDO.	174
FIGURA 142 – NÚMERO DE PUBLICAÇÕES DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS. FONTE: BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.	175
FIGURA 143 – ESQUEMA DO ARRANJO FONTE-AMOSTRA-DETECTOR NA TÉCNICA DE MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X. FONTE: BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.	175
FIGURA 144 – COEFICIENTE DE ATENUAÇÃO LINEAR DE ALGUMAS FASES DO CIMENTO HIDRATADO E ANIDRO ALÉM DO FERRO, ÁGUA E AR SECO. LINHA VERMELHA REFERE-SE À ENERGIA DO FEIXE DE RAIOS-X (80kV) UTILIZADA NESTA PESQUISA. MODIFICADO DE BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.	176
FIGURA 145 – MICROTOMÓGRAFO DE RAIOS-X MODELO VERSA XRM-510, DA ZEISS. FONTE: XRADIA.	177
FIGURA 146 – (A) ARQUITETURA DE MICROTOMÓGRAFO CONVENCIONAL COM FEIXE CÔNICO. (B) ARQUITETURA DO MICROTOMÓGRAFO VERSA ZEISS XRADIA. (C) RELAÇÃO DA RESOLUÇÃO EM FUNÇÃO DO TAMANHO DA AMOSTRA PARA EQUIPAMENTOS CONVENCIONAIS (FAIXA AZUL) E VERSA ZEISS XRADIA (LINHA AZUL). MODIFICADO DE XRADIA.	178
FIGURA 147 – (A) ESQUEMA EM SEÇÃO TRANSVERSAL DO SISTEMA DE REVESTIMENTO DE ONDE FORAM RETIRADAS AS AMOSTRAS (B) PARA TESTE DE RESOLUÇÃO EM MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X.	178
FIGURA 148 – IMAGENS DE SISTEMA DE REVESTIMENTO E RESPECTIVA POROSIDADE (LINHA AMARELA - EIXO X) POR XRM. RESOLUÇÃO 50 μ M. FASES DE MAIOR NÚMERO ATÔMICO SÃO MAIS DENSAS, TENDENDO AO BRANCO. VAZIOS SÃO PRETOS. LINHA LARANJA DESTACA O TARDOZ DA CERÂMICA.	180
FIGURA 149 – CP DE PASTA CIMENTÍCIA AMOSTRADO COM SERRA COPO PARA ANÁLISE POR XRM.	180
FIGURA 150 – PALITOS PRISMÁTICOS DE 2MM DE LARGURA PARA XRM, SECOS PELO MÉTODO DA TROCA DE SOLVENTES.	181
FIGURA 151 – PALITO DE PASTA CIMENTÍCIA PREPARADO PARA ANÁLISE POR XRM. (A) DETALHE DA CAMADA DE PARAFINA SOBRE O PALITO; (B) PALITO POSICIONADO NO MICROTOMÓGRAFO ENTRE A FONTE DE RAIOS-X (DIREITA) E O DETECTOR (ESQUERDA).	181
FIGURA 152 – RESULTADO DAS ANÁLISES PILOTO POR XRM DA PASTA 70F-40/31. (A) CENÁRIO 50-2; (B) CENÁRIO 50-1; (C) CENÁRIO 40-2; (D) CENÁRIO 80-1. BARRA DE ESCALA EQUIVALE A 500 μ M PARA A, B E C; 250 μ M PARA D.	183
FIGURA 153 – (A) SEÇÃO TRANSVERSAL DO TUBO DE PP QUE FOI PREENCHIDO POR PASTA DE CIMENTO. (B A F) ESQUEMA DO PROCEDIMENTO DE MOLDAGEM A VÁCUO. (G) MOLDE PREENCHIDO COM PASTA DE CIMENTO (SETA VERMELHA) POSICIONADO ENTRE FONTE DE RAIOS-X E DETECTOR NO MICROTOMÓGRAFO.	184

FIGURA 154 – FLUXOGRAMA DO PROCESSAMENTO DAS IMAGENS RECONSTRUÍDAS ADQUIRIDAS POR XRM PARA SEGMENTAÇÃO DOS POROS DAS PASTAS DE CIMENTO. SOFTWARE AVIZO FIRE 8.1.....	186
FIGURA 155 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DAS PASTAS AOS 28 DIAS <i>VERSUS</i> RELAÇÃO ÁGUA/CIMENTO (A), TEOR DE FILER (B), POROSIDADE TOTAL (C) E POROSIDADE CAPILAR (D). AS ETIQUETAS, EM B, INDICAM POROSIDADE CAPILAR.	187
FIGURA 156 – (A) COMPARAÇÃO ENTRE POROSIDADE TOTAL ESTIMADA E EXPERIMENTAL; ETIQUETAS INDICAM TEOR DE FILER E LINHA VERMELHA É LINHA DE IGUALDADE. (B) POROSIDADE TOTAL EXPERIMENTAL EM FUNÇÃO DO TEOR DE FILER; ETIQUETAS INDICAM POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA.	188
FIGURA 157 – ANDAMENTO DO ENSAIO PARA DETERMINAÇÃO DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO. VARIAÇÃO DA UMIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO (CURVA AZUL). DESSORÇÃO ATÉ O 120º DIA E ADSORÇÃO DO 121º ATÉ O 211º DIA. PONTOS VERDES: CONDIÇÃO DE EQUILÍBRIO; VERMELHOS: CONDIÇÃO DE NÃO EQUILÍBRIO. ID DAS AMOSTRAS NO EIXO VERTICAL À DIREITA.	189
FIGURA 158 – PORCENTAGEM DO TEMPO TOTAL DE EQUILÍBRIO (VERDE) E DESEQUILÍBRIO (VERMELHO) DURANTE AS ETAPAS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO.	190
FIGURA 159 – ISOTERMAS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO DAS PASTAS DE CIMENTO.....	190
FIGURA 160 – ISOTERMAS DE DESSORÇÃO (LINHA CHEIA) E ADSORÇÃO (LINHA PONTILHADA) DAS PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL.	191
FIGURA 161 – ISOTERMAS DE DESSORÇÃO (LINHA CHEIA) E ADSORÇÃO (LINHA PONTILHADA) DAS PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR.....	191
FIGURA 162 – RELAÇÃO ENTRE ÁREAS DE HISTERESE DAS ISOTERMAS DE SORÇÃO E O VOLUME DE SÓLIDOS HIDRATADOS DAS PASTAS (A) E TEOR DE FILER (B). ETIQUETAS EM (A) REFEREM-SE AO TEOR DE FILER.....	192
FIGURA 163 – ISOTERMAS DE DESSORÇÃO (LINHA CHEIA) E ADSORÇÃO (LINHA PONTILHADA) DAS PASTAS COM 50% DE FILER; CURVAS LARANJAS - PASTA 50F-40/26; CURVAS VERDES - PASTA 50F-32/16.....	192
FIGURA 164 – RELAÇÃO ENTRE TEOR DE UMIDADE E TEOR DE FILER DAS PASTAS DE CIMENTO NAS ETAPAS DE DESSORÇÃO E ADSORÇÃO PARA DIFERENTES UMIDADES RELATIVAS.....	193
FIGURA 165 – TEOR DE UMIDADE DAS PASTAS DE CIMENTO <i>VERSUS</i> UMIDADE RELATIVA ATÉ 50% - ETAPA DE DESSORÇÃO. ÁREA AZUL É ONDE O TEOR DE UMIDADE AUMENTA A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA E A CINÉTICA DE CORROSÃO. LINHA VERMELHA INDICA 75% DE UMIDADE.....	193
FIGURA 166 – TEOR DE UMIDADE EM FUNÇÃO DO TEMPO NA ETAPA DE DESSORÇÃO. A LARGURA DAS CURVAS REPRESENTA O DESVIO PADRÃO DAS MEDIDAS. ETIQUETAS INDICAM UMIDADE RELATIVA DO AMBIENTE.	194
FIGURA 167 – TEMPO, EM DIAS, PARA PASTAS ATINGIREM TEOR DE UMIDADE DE 0.15G/G NA ETAPA DE DESSORÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE FILER.	195
FIGURA 168 – VOLUME DE POROS INCREMENTAL (A) E POROSIDADE (B) <i>VERSUS</i> DIÂMETRO DE POROS (μM) POR MIP.....	195
FIGURA 169 – DIÂMETRO DE <i>THRESHOLD</i> POR MIP EM FUNÇÃO DA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA. ETIQUETAS INDICAM TEOR DE FILER DAS PASTAS DE CIMENTO.	196
FIGURA 170 – COMPARAÇÃO ENTRE POROSIDADE ESTIMADA E EXPERIMENTAL POR INTRUSÃO DE MERCÚRIO. (A) POROSIDADE TOTAL (B) POROSIDADE CAPILAR. ETIQUETAS INDICAM TEOR DE FILER.	197
FIGURA 171 – POROSIDADE ACUMULADA <i>VERSUS</i> DIÂMETRO DE POROS (μM) POR MIP. (A) PASTAS COM POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA. (B) PASTAS COM MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. LINHA AZUL LIMITE ENTRE POROS CAPILARES E DE GEL (10NM).	197

FIGURA 172 – PASTA DE CIMENTO SEM FILER - 0F-40/16 - IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. TAMANHO DA IMAGEM 1030x1048μm.	199
FIGURA 173 – PASTA DE CIMENTO SEM FILER - 0F-40/16 - DOTMAP POR EDS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Si (AZUL), Ca (AMARELO), Mg (VERMELHO) E Al (AZUL CLARO). MESMA ÁREA DA FIGURA 172. TAMANHO DA IMAGEM 1030x1048μm.	200
FIGURA 174 – PASTA DE CIMENTO COM 50% DE FILER - 50F-40/26 - IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. TAMANHO DA IMAGEM 1038x1044μm.	201
FIGURA 175 – PASTA DE CIMENTO COM 50% DE FILER - 50F-40/26 - DOTMAP POR EDS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Si (AZUL), Ca (AMARELO), Mg (VERMELHO), Al (AZUL CLARO). MESMA ÁREA DA FIGURA 174. TAMANHO DA IMAGEM 1038x1044μm.	202
FIGURA 176 – PASTA DE CIMENTO COM 70% DE FILER - 70F-40/31 - IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. TAMANHO DA IMAGEM 1038x1046μm.	203
FIGURA 177 – PASTA DE CIMENTO COM 70% DE FILER - 70F-40/31- DOTMAP POR EDS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Si (AZUL), Ca (AMARELO), Mg (VERMELHO), Al (AZUL CLARO). MESMA ÁREA DA FIGURA 176. TAMANHO DA IMAGEM 1038x1046μm.	204
FIGURA 178 – PASTA DE CIMENTO COM 35% DE FILER - 35F-35/16- IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. TAMANHO DA IMAGEM 1036x1049μm.	205
FIGURA 179 – PASTA DE CIMENTO COM 35% DE FILER - 35F-35/16- DOTMAP POR EDS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Si (AZUL), Ca (AMARELO), Mg (VERMELHO), Al (AZUL CLARO). MESMA ÁREA DA FIGURA 178. TAMANHO DA IMAGEM 1036x1049μm.	206
FIGURA 180 – PASTA DE CIMENTO COM 50% DE FILER - 50F-32/16- IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. TAMANHO DA IMAGEM 1037x1051μm.	207
FIGURA 181 – PASTA DE CIMENTO COM 50% DE FILER - 50F-32/16- DOTMAP POR EDS DOS ELEMENTOS QUÍMICOS Si (AZUL), Ca (AMARELO), Mg (VERMELHO), Al (AZUL CLARO). MESMA ÁREA DA FIGURA 180. TAMANHO DA IMAGEM 1037x1051μm.	208
FIGURA 182 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26 (A) ÁREA 2C E (B) ÁREA 2D DA MATRIZ DA FIGURA 174. IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● ESCÓRIA, ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH).	209
FIGURA 183 – PASTA DE CIMENTO 50F-32/16. ÁREA 4G DA FIGURA 180. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ● FILER CALCÍTICO, ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH).	209
FIGURA 184 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26 ÁREA 2G DA FIGURA 174. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ● FILER CALCÍTICO, ● ESCÓRIA, ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	210
FIGURA 185 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31 ÁREA 4F DA FIGURA 176. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● SILICATO, ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	210
FIGURA 186 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31 ÁREA 6E DA FIGURA 176. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. SETA INDICA RISCO DO POLIMENTO EM PARTÍCULA DE FILER. ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	211
FIGURA 187 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31 ÁREA 3C DA FIGURA 176. (A) IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (B) IMAGEM DE ELÉTRONS SECUNDÁRIOS. ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	211

FIGURA 188 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31 - ÁREA 7H (A) E ÁREA 7G (B) DA FIGURA 176. IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. DISSOLUÇÃO DOS GRÃOS ANIDROS DE CIMENTO. ● FILER CALCÍTICO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● ANIDRO DE CIMENTO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	212
FIGURA 189 – PASTA DE CIMENTO (A) 70F-40/31 ÁREA 7F DA FIGURA 176 E (B) 0F-40/16 ÁREA 6H DA FIGURA 172. IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. ● FILER CALCÍTICO, ● ESCÓRIA, ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH).....	212
FIGURA 190 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (LINHA SUPERIOR) DAS PASTAS DE CIMENTO DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA E RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (LINHA INFERIOR) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS SI (AZUL), CA (AMARELO), MG (VERMELHO) E AL (AZUL CLARO). (A E B) PASTA REFERÊNCIA 0F-40/16, SEM ADIÇÃO DE FILER, 1030X1048μm; (C E D) PASTA 50F-40/26 COM 50% DE FILER, 1038X1044μm; (E E F) PASTA 70F-40/31 COM 70% DE FILER, 1038X1046μm.....	213
FIGURA 191 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (LINHA SUPERIOR) DAS PASTAS DE CIMENTO DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA E RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (LINHA INFERIOR) DOS ELEMENTOS QUÍMICOS SI (AZUL), CA (AMARELO), MG (VERMELHO) E AL (AZUL CLARO). (A E B) PASTA REFERÊNCIA 0F-40/16, SEM ADIÇÃO DE FILER, 1030X1048μm; (C E D) PASTA 35F-35/16 COM 35% DE FILER, 1036X1049μm; (E E F) PASTA 50F-32/16 COM 50% DE FILER, 1037X1051μm.	214
FIGURA 192 – PASTA DE CIMENTO 0F-40/16, ÁREA 1A DA FIGURA 172 (A) E DA FIGURA 173 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVO ESPECTRO.....	215
FIGURA 193 – PASTA DE CIMENTO 0F-40/16, ÁREA 7A DA FIGURA 172 (A) E DA FIGURA 173 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● PONTOS DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVOS ESPECTROS.....	216
FIGURA 194 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31, ÁREA 6F DA FIGURA 176 (A) E DA FIGURA 177 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS, ● PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVO ESPECTRO.....	217
FIGURA 195 – PASTA DE CIMENTO 50F-32/16, ÁREA 5E DA FIGURA 180 (A) E DA FIGURA 181 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● ESCÓRIA, ● PONTOS DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVOS ESPECTROS.....	218
FIGURA 196 – PASTA DE CIMENTO 35F-35/16, ÁREA 4D DA FIGURA 178 (A) E DA FIGURA 179 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● PONTOS DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVOS ESPECTROS.	219
FIGURA 197 – PASTA DE CIMENTO 50F-32/16, ÁREA 2C DA FIGURA 180 (A) E DA FIGURA 181 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ESCÓRIA, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● PONTOS DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVOS ESPECTROS.....	220

FIGURA 198 – BORDA DE REAÇÃO DOS GRÃOS DE ESCÓRIA. (A) PASTA 50F-32/16, ÁREA 6F DA FIGURA 180. (B) PASTA 70F-40/31, ÁREA 1G DA FIGURA 176. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● ESCÓRIA, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	221
FIGURA 199 – FEIÇÕES DE DISSOLUÇÃO EM GRÃOS DE ESCÓRIA. (A) PASTA 35F-35/16, ÁREA 2D DA FIGURA 178. (B) PASTA 70F-40/31, ÁREA 8G DA FIGURA 176. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ● ESCÓRIA, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	221
FIGURA 200 – PASTA DE CIMENTO 0F-40/16, ÁREA 3C DA FIGURA 172 (A) E DA FIGURA 173 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ◆ PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVO ESPECTRO.	222
FIGURA 201 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31, ÁREA 3E DA FIGURA 176 (A) E DA FIGURA 177 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ◆ ◆ PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVOS ESPECTROS.	223
FIGURA 202 – PASTA DE CIMENTO 50F-32/16, ÁREA 8E DA FIGURA 180 (A) E DA FIGURA 181 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ◆ PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS E RESPECTIVO ESPECTRO.	224
FIGURA 203 – PASTA DE CIMENTO 0F-40/16, ÁREA 3H DA FIGURA 172 (A) E DA FIGURA 173 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H) E RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS, ● PORTLANDITA (CH), ● PROVÁVEL ETTRINGITA, RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS E DOTMAP PARA ENXOFRE.	225
FIGURA 204 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26, ÁREA 7F DA FIGURA 174 (A) E DA FIGURA 175 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H) E RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS, ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ◆ PONTO DE ANÁLISE QUÍMICA POR EDS EM SÓLIDO HIDRATADO E RESPECTIVO ESPECTRO.	226
FIGURA 205 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31, ÁREA 7E DA FIGURA 176 (A) E DA FIGURA 177 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H) E RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS, ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	227
FIGURA 206 – PASTA DE CIMENTO 35F-35/16, ÁREA 5C DA FIGURA 178 (A) E DA FIGURA 179 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H) E RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS, ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO.	228
FIGURA 207 – PASTA DE CIMENTO 50F-32/16, ÁREA 1B DA FIGURA 180 (A) E DA FIGURA 181 (B) COM RESPECTIVOS DOTMAPS POR EDS (SI - AZUL, CA - AMARELO, MG - VERMELHO, E AL - AZUL CLARO). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H) E RESPECTIVO ESPECTRO DE EDS, ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO. SIL INDICA SILICATO COM Mg E Qtz INDICA QUARTZO, DUAS PROVÁVEIS CONTAMINAÇÕES DO CIMENTO.	229
FIGURA 208 – AGULHAS DE SÓLIDOS HIDRATADOS (C-S-H) SOBRE SUPERFÍCIE DE PARTÍCULAS DE FILERES. (A) PASTA 50F-40/26, ÁREA 3G DA FIGURA 174. (B) PASTA 50F-40/26, ÁREA 1C DA FIGURA 174. (C E D) PASTA 70F-40/31, ÁREA 1B DA FIGURA 176. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍTICO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	230

FIGURA 209 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 70F-40/31. SETA INDICA <i>HOLLOW-SHELL</i> . ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS. POROS: 1=0,4μm; 2=0,2μm, 3=0,8μm, 4=0,2μm.	231
FIGURA 210 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 70F-40/31. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO. POROS: 1=0,1μm; 2=0,1μm, 3=0,3μm.	231
FIGURA 211 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 70F-40/31. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO. POROS: 1=0,2μm; 2=0,2μm; 3=1,2μm; 4=1,2μm.	232
FIGURA 212 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 50F-40/26. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● FILER DOLOMÍTICO. POROS: 1=0,4μm; 2=0,4μm; 3=0,4μm.	232
FIGURA 213 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 50F-40/26. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● ANIDRO DE CIMENTO. POROS: 1=0,4μm; 2=0,2μm; 3=0,5μm; AGULHAS DE HIDRATADOS ~300NM. ...	233
FIGURA 214 - DETALHES DE PRODUTOS HIDRATADOS. <i>BEAM DECELERATION</i> . PASTA 50F-40/26. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● ANIDRO DE CIMENTO. POROS: 1=1,1μm; 2=0,3μm; 3=0,2μm; AGULHAS DE HIDRATADOS ~300NM. ...	233
FIGURA 215 – SUPERFÍCIES DOS GRÃOS DE FILER QUE PARECEM INDICAR DISSOLUÇÃO - SETA BRANCA. (A) PASTA 50F-40/26 ÁREA 1D DA FIGURA 174; (B) PASTA 50F-40/26 ÁREA 6G DA FIGURA 174; (C) PASTA 70F-40/31 ÁREA 2E DA FIGURA 176; (D) PASTA 70F-40/31 ÁREA 3E DA FIGURA 176. ● ESCÓRIA, ● FILER CALCÍCIO, ● FILER DOLOMÍTICO. ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	234
FIGURA 216 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26, ÁREA 3D DA FIGURA 174 (A) E DA FIGURA 175 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	235
FIGURA 217 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26, ÁREA 2A DA FIGURA 174 (A) E DA FIGURA 175 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	235
FIGURA 218 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26, ÁREA 1F DA FIGURA 174 (A) E DA FIGURA 175 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	235
FIGURA 219 – PASTA DE CIMENTO 50F-40/26, ÁREA 2F DA FIGURA 174 (A) E DA FIGURA 175 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER DOLOMÍTICO, ● PORTLANDITA (CH), ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	236
FIGURA 220 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31, ÁREA 6F DA FIGURA 176 (A) E DA FIGURA 177 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER DOLOMÍTICO, ● FILER CALCÍCIO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	236
FIGURA 221 – PASTA DE CIMENTO 70F-40/31, ÁREA 5E DA FIGURA 176 (A) E DA FIGURA 177 (B). ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● FILER CALCÍCIO, ● FILER DOLOMÍTICO, ○ RESINA PREENCHENDO VAZIOS.	236
FIGURA 222 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (LINHA SUPERIOR) DAS PASTAS DE CIMENTO DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA E RESPECTIVOS POROS (LINHA INFERIOR): ÁREAS EM BRANCO DETERMINADAS POR NÍVEL DE <i>THRESHOLD</i> NAS IMAGENS BINÁRIAS. (A E B) PASTA REFERÊNCIA 0F-40/16 SEM ADIÇÃO DE FILER; (C E D) PASTA 50F-40/26 COM 50% DE FILER; (E E F) PASTA 70F-40/31 COM 70% DE FILER. DIMENSÃO DAS IMAGENS: 1038x1044μm.	238
FIGURA 223 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (LINHA SUPERIOR) DAS PASTAS DE CIMENTO DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA E RESPECTIVOS POROS (LINHA INFERIOR): ÁREAS EM BRANCO DETERMINADAS POR NÍVEL DE <i>THRESHOLD</i> NAS IMAGENS BINÁRIAS. (A E B) PASTA REFERÊNCIA 0F-40/16 SEM ADIÇÃO DE FILER; (C E D) PASTA 35F-35/16 COM 35% DE FILER; (E E F) PASTA 50F-32/16 COM 50% DE FILER. DIMENSÃO DAS IMAGENS: 1038x1044μm.	239
FIGURA 224 – POROSIDADE POR ANÁLISE DE IMAGENS DE MEV EM FUNÇÃO DO TEOR DE FILER DAS PASTAS DE CIMENTO.	240

FIGURA 225 – DISTRIBUIÇÕES DISCRETA (LINHA SUPERIOR) E ACUMULADA (LINHA INFERIOR) DO TAMANHO DOS POROS DETECTADOS POR MEV NAS PASTAS DE CIMENTO. (A E C) PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. (B E D) PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA.....	241
FIGURA 226 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DA PASTA REFERÊNCIA 0F-40/16 IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.	242
FIGURA 227 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DA PASTA 50F-40/26 IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	243
FIGURA 228 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DA PASTA 70F-40/31 IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	244
FIGURA 229 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DA PASTA 35F-35/16 IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	245
FIGURA 230 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DA PASTA 50F-32/16 IDENTIFICADOS E CLASSIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS.....	246
FIGURA 231 – ESFERICIDADE EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO EQUIVALENTE DOS POROS IDENTIFICADOS POR ANÁLISE DE IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (MEV) DAS PASTAS DE CIMENTO. LINHA SUPERIOR PASTAS DE CIMENTO COM MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. LINHA INFERIOR PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA.....	247
FIGURA 232 – POROSIDADE POR MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS-X DAS PASTAS DE CIMENTO ESTUDADAS.....	248
FIGURA 233 – TOMOGRAMAS DE 3 SEÇÕES TRANSVERSAIS (FATIAS) DAS PASTAS DE CIMENTO ESTUDADAS. DIÂMETRO MÉDIO $\varnothing \sim 430\mu\text{m}$	249
FIGURA 234 – RELAÇÃO ENTRE A POROSIDADE DAS PASTAS DE CIMENTO POR XRM E O TEOR DE FILER (A) E O VOLUME DE SÓLIDOS HIDRATADOS DAS PASTAS (B).....	250
FIGURA 235 – POROSIDADE EM FUNÇÃO DA RELAÇÃO ÁGUA / CIMENTO. LINHA DE TENDÊNCIA AZUL TRACEJADA É REFERENTE AOS DADOS ESTIMADOS DE POROSIDADE CAPILAR E LINHA DE TENDÊNCIA LARANJA É REFERENTE AOS DADOS OBTIDOS POR XRM. 250	
FIGURA 236 – DISTRIBUIÇÕES DISCRETA (LINHA SUPERIOR) E ACUMULADA (LINHA INFERIOR) DO TAMANHO DOS POROS DETECTADOS POR XRM NAS PASTAS DE CIMENTO. (A E C) PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. (B E D) PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA.....	251
FIGURA 237 – POROSIDADE POR XRM DAS PASTAS DE CIMENTO E SUA DISTRIBUIÇÃO EM FUNÇÃO DAS 5 CLASSES DE TAMANHO DE POROS. ETIQUETAS INDICAM PORCENTAGEM DA POROSIDADE.	252
FIGURA 238 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DETECTADOS POR XRM DAS PASTAS DE CIMENTO (COLUNA) EM 5 CLASSES DE TAMANHO DE POROS (LINHA). A ALTURA MÉDIA DOS SÓLIDOS É DE $435\mu\text{m}$ E O DIÂMETRO MÉDIO É DE $430\mu\text{m}$	253
FIGURA 239 – VOLUME DE POROS DETECTADOS POR XRM DE 2 CLASSES DE TAMANHO PARA AS PASTAS DE MESMA POROSIDADE..	254
FIGURA 240 – VOLUME DE POROS DETECTADOS POR XRM DAS 5 CLASSES DE TAMANHO EM FUNÇÃO DO TEOR DE FILER DAS PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA.	254
FIGURA 241 – ESFERICIDADE EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO EQUIVALENTE DE TODOS OS POROS IDENTIFICADOS POR XRM. LINHA SUPERIOR, PASTAS DE CIMENTO COM MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. LINHA INFERIOR, PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA.....	255

FIGURA 242 – REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS POROS DAS PASTAS DE CIMENTO (COLUNA) DETECTADOS POR XRM AGRUPADOS EM 5 CLASSES DE ESFERICIDADE (LINHA). VERMELHO PARA O MENOR INTERVALO E AZUL PARA O MAIOR. A ALTURA MÉDIA DOS SÓLIDOS É DE 435 μ m E O DIÂMETRO MÉDIO É DE 430 μ m.	257
FIGURA 243 – RESISTÊNCIA À COMPRESSÃO DOS CONCRETOS AOS 28 DIAS <i>VERSUS</i> POROSIDADE TOTAL (A) E TEOR DE FILER (B). AS ETIQUETAS, EM A, INDICAM TEOR DE FILER. MARCADORES AZUIS, FAMÍLIA DE CONCRETOS NAT; MARCADOR LARANJA, CONCRETO LEAP.	258
FIGURA 244 – MICROSCOPIA ÓPTICA. SEÇÕES POLIDAS DOS CONCRETOS. AS ÁREAS EM VERMELHO (~4x4mm) FORAM SELECIONADAS PARA AVALIAÇÃO DAS ITZs POR MEV.	259
FIGURA 245 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO SEM ADIÇÃO DE FILER NAT 4.2 - ÁREA 1. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AZUL COM 25 μ m DE ESPESSURA.	260
FIGURA 246 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO SEM ADIÇÃO DE FILER NAT 4.2 - ÁREA 2. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AZUL COM 25 μ m DE ESPESSURA.	261
FIGURA 247 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO SEM ADIÇÃO DE FILER NAT 4.2 - ÁREA 3. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AZUL COM 25 μ m DE ESPESSURA.	262
FIGURA 248 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 50% DE FILER NAT 2.5 - ÁREA 1. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	263
FIGURA 249 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 50% DE FILER NAT 2.5 - ÁREA 2. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	264
FIGURA 250 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 50% DE FILER NAT 2.5 - ÁREA 3. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	265
FIGURA 251 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 70% DE FILER NAT 1.5 - ÁREA 1. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	266
FIGURA 252 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 70% DE FILER NAT 1.5 - ÁREA 2. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	267
FIGURA 253 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 70% DE FILER NAT 1.5 - ÁREA 3. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AMARELO COM 30 μ m DE ESPESSURA.	268
FIGURA 254 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 36% DE FILER LEAP - ÁREA 1. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4mm. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366 μ m. ITZ EM AZUL COM 25 μ m DE ESPESSURA.	269

FIGURA 255 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 36% DE FILER LEAP - ÁREA 2. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4MM. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366µM. ITZ EM AZUL COM 25µM DE ESPESSURA.	270
FIGURA 256 – IMAGEM DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS (A) E RESPECTIVAS IMAGENS RESULTANTES DA ANÁLISE PARA ESTUDO DA ITZ NO CONCRETO COM 36% DE FILER LEAP - ÁREA 3. LINHA SUPERIOR, IMAGENS DE ~4x4MM. LINHA INFERIOR, IMAGENS DE 366 x 366µM. ITZ EM AZUL COM 25µM DE ESPESSURA.	271
FIGURA 257 – POROSIDADES DAS FAIXAS DE 5µM EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA A PARTIR DA BORDA DO AGREGADO. TRÊS ÁREAS (A1, A2 E A3) PARA CADA CONCRETO.....	272
FIGURA 258 – POROSIDADES POR FAIXA DE 5µM NORMALIZADAS COM BASE NO VALOR CORRESPONDENTE À FAIXA MAIS DISTANTE DO AGREGADO. PARA CADA CONCRETO, A MÉDIA DAS 3 ÁREAS ANALISADAS. (A) COMPARAÇÃO ENTRE OS 4 CONCRETOS. (B) DETALHE DE (A). (C) ITZ DE 25µM PARA CONCRETOS NAT 4.2 E LEAP. (D) ITZ DE 30µM PARA CONCRETOS NAT 2.5 E NAT 1.5. PORCENTAGENS INDICAM TEOR DE FILER.....	273
FIGURA 259 – POROSIDADE DAS PASTAS DE CIMENTO AVALIADA POR 4 TÉCNICAS LABORATORIAIS (CONTORNO VERMELHO) COMPARADA COM OS VALORES ESTIMADOS DAS FASES PRESENTES (GRÁFICOS TIPO PIZZA).....	274
FIGURA 260 – POROSIDADE CAPILAR POR MIP EM FUNÇÃO DO DIÂMETRO DE PORO ESCOLHIDO COMO LIMITE ENTRE POROS DE GEL E CAPILAR.	275
FIGURA 261 –IMAGEM EM TONS DE CINZA. EM VERMELHO, ÁREAS ONDE FORAM AVALIADOS OS NÍVEIS DE CINZA DOS PIXELS (MATRIZ 3x3). TABELA COM VALORES CORRESPONDENTES AOS NÍVEIS DE CINZA DE CADA PIXEL.	277
FIGURA 262 –ESQUEMAS ILUSTRANDO O VOLUME DE INTERAÇÃO FEIXE - AMOSTRA EM FUNÇÃO DOS NÚMEROS ATÔMICOS (Z) DAS FASES PRESENTES NA AMOSTRA E SUAS INTERFACES. <i>MODIFICADO DE GOLDSTEIN ET AL., 2003, 2018; WONG; HEAD; BUENFELD, 2006.</i>	278
FIGURA 263 – VARIACÃO DO NÍVEL DE CINZA DE IMAGENS DE BSE AO LONGO DE UM SEGMENTO ENTRE AS BORDAS DE POROS DAS PASTAS DE CIMENTO.....	279
FIGURA 264 – ESQUEMA ILUSTRANDO O EFEITO DA SUPERFÍCIE MAL POLIDA NO COMPRIMENTO DA TRAJETÓRIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X PARA ALCANÇAR O DETECTOR. <i>MODIFICADO DE GOLDSTEIN ET AL., 2018.</i>	280
FIGURA 265 – IMAGENS DE BSE E GRÁFICOS QUE ILUSTRAM O MÉTODO PROPOSTO POR WONG; HEAD; BUENFELD, 2006 PARA DEFINIÇÃO DO <i>THRESHOLD</i> IDEAL EM IMAGENS DE BSE PARA SEGMENTAÇÃO DE POROS EM ARGAMASSAS (HP - PRODUTO HIDRATADO; CH - PORTLANDITA; AH - ANIDROS; DIMENSÃO DAS IMAGENS: 267 x 200µM).....	282
FIGURA 266 – CURVAS ACUMULADAS DAS ÁREAS DOS PIXELS EM FUNÇÃO DO NÍVEL DE CINZA DAS IMAGENS DE BSE MATRIZ (FORMADAS POR 64 IMAGENS) DE CADA PASTA DE CIMENTO E OS RESPECTIVOS HISTOGRAMAS. FAIXA AZUL: <i>THRESHOLD</i> PELO MÉTODO MANUAL; FAIXAS AZUL E LARANJA SOMADAS: <i>THRESHOLD</i> PELO MÉTODO DE <i>WONG; HEAD; BUENFELD, 2006.</i>	283
FIGURA 267 – IMAGENS DE BSE DAS PASTAS DE CIMENTO (A) COM <i>THRESHOLD</i> EM VERMELHO DEFINIDO PELO MÉTODO MANUAL (B) E PELO MÉTODO DE <i>WONG; HEAD; BUENFELD, 2006</i> (C). DIMENSÃO DAS IMAGENS: 86x86µM.....	284
FIGURA 268 – MÉDIA ACUMULADA DA POROSIDADE EM FUNÇÃO DO NÚMERO DE IMAGENS DE BSE DAS PASTAS DE CIMENTO ANALISADAS PELO MÉTODO DE <i>WONG; HEAD; BUENFELD, 2006.</i> (A) ARGAMASSAS COM A/C = 0,7 (B) A/C = 0,35. MARCADORES VAZIOS INDICAM POROSIDADE CALCULADA COM O MÉTODO EM 1 ÚNICA IMAGEM FORMADA POR 64 IMAGENS.	285

FIGURA 269 – POROSIDADE DAS PASTAS DE CIMENTO CALCULADA PELO MÉTODO DE WONG; HEAD; BUENFELD, 2006 E PELO MÉTODO MANUAL APLICADOS NAS IMAGENS DE BSE FORMADAS POR 64 IMAGENS CADA.	285
FIGURA 270 – INTERVALOS DE TAMANHO DE POROS DAS PASTAS DE CIMENTO DETECTADOS PELAS TÉCNICAS MIP, XRM E MEV. .	286
FIGURA 271 – ARTEFATOS (SETAS AMARELAS) EM SEÇÕES (FATIAS) DE TOMOGRAMAS POR XRM DE 3 PASTAS DE CIMENTO. (A) PASTA 70F-40/31; (B) PASTA 50F-32/16; (C) PASTA 35F-35/16. DIÂMETRO MÉDIO $\varnothing \sim 430\mu\text{M}$	288
FIGURA 272 – EFEITO DA ENERGIA DO FEIXE INCIDENTE EM IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS QUE RETRATAM MICROESTRUTURA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS. LINHA SUPERIOR, CONCRETO COM ADIÇÃO DE FILER. (A) FONTE: HTTPS://WWW.IMPERIAL.AC.UK/CONCRETE-DURABILITY/RESEARCH/PORE-STRUCTURE-ANALYSIS/	289
FIGURA 273 – DISTRIBUIÇÃO ACUMULADA DA PROFUNDIDADE DE PENETRAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS EM 20KV E 10KV PARA AS FASES 1) C ₄ AF, 2) C ₃ S, 3) CaCO ₃ 4) CH, 5) C-S-H, 6) AFM MONOSULFATO E 7) AFT ETRINGITA. FONTE: WONG; BUENFELD, 2006.	290
FIGURA 274 – PROFUNDIDADE MÁXIMA DE PENETRAÇÃO DO FEIXE INCIDENTE A 15KV NAS PRINCIPAIS FASES ANIDRAS (CINZA) E HIDRATADAS (VERDE) NAS PASTAS DE CIMENTO, FILER (AMARELO) E RESINA EPÓXI (PRETO). LINHA LARANJA INDICA PROFUNDIDADE DE ONDE OS ELÉTRONS RETROESPALHADOS EMERGEM PARA ALCANÇAR O DETECTOR.	290
FIGURA 275 – INFLUÊNCIA DO FILER NA ESTRUTURA DE POROS DE PASTAS COM POROSIDADE TOTAL ESTIMADA CONSTANTE. EM PRETO A POROSIDADE TOTAL E EM AZUL, POROSIDADE CAPILAR. LINHAS CHEIAS INDICAM POROSIDADES DA PASTA E TRACEJADAS, POROSIDADES SOMENTE DE PRODUTOS HIDRATADOS.	291
FIGURA 276 – INFLUÊNCIA DO FILER NA ESTRUTURA DE POROS DE PASTAS COM POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA CONSTANTE. EM PRETO A POROSIDADE TOTAL E EM AZUL, POROSIDADE CAPILAR. LINHAS CHEIAS INDICAM POROSIDADES DA PASTA E TRACEJADAS, POROSIDADES SOMENTE DE PRODUTOS HIDRATADOS.	292
FIGURA 277 – IMAGENS DE BSE COMPARANDO AS 5 PASTAS ESTUDADAS E ILUSTRANDO A INFLUÊNCIA DO FILER NA MICROESTRUTURA. (A) PASTA REFERÊNCIA, COM 0% DE FILER. COLUNA DA ESQUERDA, PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA. PRIMEIRA LINHA E COLUNA DA DIREITA, PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA. SEGUNDA LINHA, PASTAS COM 50% DE FILER.	293
FIGURA 278 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. DETALHES DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO LEAP. SETAS INDICAM PORTLANDITA PREENCHENDO BOLHAS DE AR INCORPORADAS À MISTURA.	299
FIGURA 279 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. DETALHES DA MICROESTRUTURA DOS CONCRETOS DA FAMÍLIA NAT. SETAS INDICAM PORTLANDITA PREENCHENDO VAZIOS NAS ITZs. ÁREAS EM CINZA ESCURO SÃO AGREGADOS.	300
FIGURA 280 – IMAGENS DE ELÉTRONS RETROESPALHADOS. DETALHES DA MICROESTRUTURA DO CONCRETO LEAP. SETAS INDICAM PORTLANDITA PREENCHENDO VAZIOS NAS ITZs. ÁREAS EM CINZA ESCURO SÃO AGREGADOS.	301
FIGURA 281 – AMOSTRA DE PASTA DE CIMENTO PRONTA PARA ANÁLISE POR <i>PTYCHOGRAPHIC X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY (PXCT)</i> PREPARADA COM FIB-SEM. MODIFICADO DE TRTIK ET AL., 2013.	303
FIGURA 282 – EXEMPLOS DA MICROESTRUTURA DA PASTA 70F-40/31 POR XRM – SÃO DETALHES DA FIGURA 233. SETAS INDICAM HOLLOW-SHELLS; ● ANIDRO DE CIMENTO, ● SÓLIDO HIDRATADO (C-S-H), ● PORTLANDITA (CH), ● FILER CALCÍCIO. LARGURA DAS IMAGENS: 100 μM	303

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. FASES MINERAIS DO CLÍNQUER, TEORES, COMPOSIÇÃO QUÍMICA E NOMENCLATURA.....	52
TABELA 2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA MÉDIA E ALGUMAS PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS SCM.	52
TABELA 3. PARÂMETROS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA PARA AVALIAÇÃO DA ITZ EM CONCRETOS E ARGAMASSAS DE ACORDO COM A LITERATURA CONSULTADA.	92
TABELA 4. COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO CIMENTO CPV USADO PARA ELABORAÇÃO DAS PASTAS E CONCRETOS.	120
TABELA 5. COMPOSIÇÕES QUÍMICAS DOS FILERES CALCÍMICOS (PC5 E PF1) E DOLOMÍTICO (P325).	121
TABELA 6. DENSIDADE E ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA DOS FILERES USADOS NA ELABORAÇÃO DAS PASTAS E DOS CONCRETOS.	122
TABELA 7. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DOS AGREGADOS.	123
TABELA 8. PROPORÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO PREPARO DAS PASTAS DE CIMENTO E SUAS POROSIDADES TOTAL E CAPILAR.	125
TABELA 9. PROPORÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NO PREPARO DOS CONCRETOS NAT.....	126
TABELA 10. PROPORÇÃO DOS MATERIAIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DO CONCRETO LEAP.	127
TABELA 11. PARÂMETROS PARA A ETAPA DE POLIMENTO NO PREPARO DE SEÇÕES POLIDAS PARA MEV-EDS DE PASTAS DE CIMENTO COM E SEM FILER.	164
TABELA 12. PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DE MEV-EDS PARA COLETA DE IMAGENS DE BSE E DOTMAPS DAS PASTAS DE CIMENTO.	165
TABELA 13. PARÂMETROS DE OPERAÇÃO DE MEV E DO SOFTWARE ESPRIT PARA COLETA DE IMAGENS DE BSE DOS CONCRETOS.	167
TABELA 14. PARÂMETROS PARA AQUISIÇÃO DE IMAGENS POR XRM DE ARGAMASSAS.	179
TABELA 15. QUATRO CENÁRIOS DE CONFIGURAÇÕES DO MICROTOMÓGRAFO (XRADIA VERSA510 ZEISS) PARA DETERMINAÇÃO DA MELHOR CONDIÇÃO DE ANÁLISES DAS PASTAS DE CIMENTO POR XRM.....	182
TABELA 16. CONFIGURAÇÕES DO MICROTOMÓGRAFO (XRADIA VERSA510 ZEISS) COM LENTE OBJETIVA DE 40X PARA ANÁLISES DAS PASTAS DE CIMENTO POR XRM.	185
TABELA 17. POROSIDADES TOTAL, CAPILAR E DE GEL ESTIMADAS E CALCULADAS POR MIP E O DIÂMETRO DE THRESHOLD DAS PASTAS DE CIMENTO.	196
TABELA 18. PORCENTAGENS DE POROS E DE SÓLIDOS DAS PASTAS CALCULADAS POR ANÁLISE DE IMAGENS BINÁRIAS.	240
TABELA 19. DIMENSÕES DOS SÓLIDOS DE PASTAS DE CIMENTO ANALISADOS POR XRM.	248
TABELA 20. EXEMPLOS DE FORMAS GEOMÉTRICAS E SUAS RESPECTIVAS ESFERICIDADES.	256
TABELA 21. POROSIDADES DAS PASTAS DE CIMENTO NOS INTERVALOS DE TAMANHOS DE POROS (DIÂMETRO EQUIVALENTE) QUE SÃO COMUNS ENTRE AS TÉCNICAS MIP, XRM E MEV.	287
TABELA 22. POROSIDADES (TOTAL E CAPILAR) DAS PASTAS DE MESMA POROSIDADE TOTAL ESTIMADA E DOS PRODUTOS HIDRATADOS.	291
TABELA 23. POROSIDADES (TOTAL E CAPILAR) DAS PASTAS DE MESMA POROSIDADE CAPILAR ESTIMADA E DOS PRODUTOS HIDRATADOS.	292
TABELA 24. CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS PARA O DESENVOLVIMENTO DA PESQUISA.	324
TABELA 25. DISCIPLINAS CURSADAS E EM CURSO PARA OBTENÇÃO DOS CRÉDITOS EXIGIDOS PARA O DEPÓSITO DA TESE, SEUS CRÉDITOS CORRESPONDENTES E O CONCEITO RECEBIDO.	324

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	41
2	OBJETIVO	50
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	51
3.1	MATERIAIS CIMENTÍCIOS E O CONCEITO DE MICROESTRUTURA	51
3.2	PRINCIPAIS FEIÇÕES DA MICROESTRUTURA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	57
3.2.1	<i>Fases anidras, hidratadas e a adição de filer calcário</i>	58
3.2.2	<i>Hollow-shells</i>	74
3.2.3	<i>Poros</i>	81
3.2.4	<i>Zona de transição na interface agregado - pasta de cimento - ITZ</i>	87
3.3	METANÁLISE DOS DADOS DA LITERATURA CONSULTADA	97
3.3.1	<i>País do primeiro autor e periódicos</i>	97
3.3.2	<i>Materiais cimentícios e adições</i>	98
3.3.3	<i>Técnicas de caracterização</i>	100
3.3.3.1	XRM – Microtomografia de raios-X	102
3.3.3.2	MEV – Microscopia eletrônica de varredura	104
3.3.3.3	Cronologia	107
3.3.4	<i>Artigos que compõem a base de dados</i>	108
4	MATERIAIS E MÉTODOS	119
4.1	AMOSTRAS ESTUDADAS	119
4.1.1	<i>Caracterização das matérias-primas</i>	119
4.1.1.1	Cimento	119
4.1.1.2	Fileres	121
4.1.1.3	Agregados	123
4.1.2	<i>Pastas de cimento com diferentes teores de filer</i>	124
4.1.3	<i>Concretos com diferentes teores de filer</i>	125
4.2	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	127
4.2.1	<i>Procedimento de mistura, moldagem e cura</i>	130
4.2.1.1	Pastas de cimento	130
4.2.1.2	Concretos	130
4.2.2	<i>Resistência à compressão uniaxial (RC)</i>	131
4.2.3	<i>Paralisação da hidratação e secagem das pastas de cimento</i>	131
4.2.4	<i>Porosimetria pelo método da balança hidrostática (BH)</i>	132
4.2.5	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)</i>	134
4.2.6	<i>Determinação das isotermas de sorção por gravimetria (IS)</i>	140
4.2.7	<i>Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV-EDS)</i>	145

4.2.7.1	Preparo de amostras para MEV-EDS	154
4.2.7.2	Método para observação da microestrutura	164
4.2.7.2.1	Pastas de cimento	164
4.2.7.2.2	Concretos	166
4.2.7.3	Beam deceleration	172
4.2.8	<i>Microtomografia de raios-X (XRM)</i>	174
4.2.8.1	Preparo de amostras para XRM e processamento de imagens	178
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	187
5.1	PASTAS DE CIMENTO	187
5.1.1	<i>Resistência à compressão uniaxial (RC)</i>	187
5.1.2	<i>Porosimetria pelo método da balança hidrostática (BH)</i>	188
5.1.3	<i>Isotermas de sorção por gravimetria (IS)</i>	188
5.1.4	<i>Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)</i>	195
5.1.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV-EDS)</i>	198
5.1.5.1	Método de preparação de amostras	209
5.1.5.2	Microestrutura	212
5.1.6	<i>Microtomografia de raios-X (XRM)</i>	248
5.2	CONCRETOS	258
5.2.1	<i>Resistência à compressão uniaxial (RC)</i>	258
5.2.2	<i>Zona de transição na interface agregado - pasta de cimento - ITZ</i>	258
5.3	POROSIDADE, TAMANHO DE POROS E MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO	274
5.4	EFEITO DA ADIÇÃO DE FILER CALCÁRIO NAS PASTAS DE CIMENTO	291
6	CONCLUSÕES	294
	REFERÊNCIAS	305
	ANEXO I - PREPARAÇÃO DA INFRAESTRUTURA DO LME-POLI-USP	322
	ANEXO II - PROJETO FAPESP DE AUXÍLIO À PESQUISA	323
	ANEXO III - CRONOGRAMA DO DOUTORADO E DISCIPLINAS CURSADAS	324
	ANEXO IV - SÚMULA CURRICULAR	325

1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Os dias são de contenção: a ordem é poupar ao máximo os recursos naturais não renováveis, afinal somos mais de 7,5 bilhões de seres humanos consumindo volumes cada vez maiores de produtos, afetando diretamente a composição química da atmosfera e superfície terrestres (AGOPYAN; JOHN, 2011). Mas economizar não é o bastante. É preciso aprender a reutilizar e reciclar o que for possível, promovendo a redução dos impactos ambientais, tendo sempre como meta a ecoeficiência que, integrando aspectos econômicos e sociais, leva ao que todos buscam: o desenvolvimento sustentável.

Este cenário atual é o resultado do progresso mundial que teve início por volta do ano de 1750 com a revolução industrial. Os processos de produção artesanal foram sendo substituídos por máquinas que utilizavam energia a vapor e carvão; a velocidade de produção aumentou drasticamente e com isso o consumo per capita teve crescimento inédito. Como a qualidade e a expectativa de vida da população aumentaram, os problemas ambientais também tiveram aumentos significativos: geração de resíduos, uso não sustentável de recursos naturais não renováveis e emissão de gases como o CO₂ e vapor d'água (AGOPYAN; JOHN, 2011; DAMINELI, 2013).

Um dos problemas ambientais mais discutidos e estudados é o efeito estufa. A capacidade da Terra de "emitir" energia para o espaço, buscando um balanço energético com a energia que recebe do Sol, depende diretamente da transparência da camada atmosférica (AGOPYAN; JOHN, 2011). Essa transparência vem sendo gravemente afetada pela enorme emissão de gases do efeito estufa (CO₂, CH₄, N₂O, vapor d'água) gerados pela atividade humana (Figura 1). Dentre esses gases, o CO₂ é um dos mais estudados e monitorados pelos governos e agências de proteção ambiental pois responde por 2/3 do efeito estufa terrestre (DAMINELI, 2013; IPCC, 2014; US EPA, 2016).

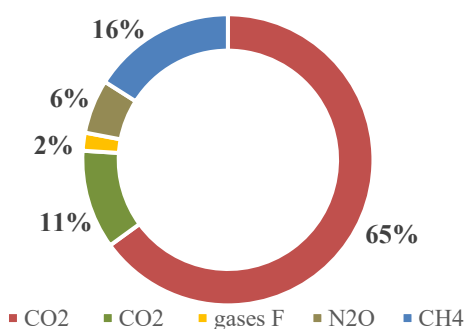


Figura 1 – Emissões dos principais gases do efeito estufa. CO₂ em vermelho gerado pela queima de combustíveis fósseis e processos industriais; CO₂ em verde, pelo uso da terra. Gases F são os chamados gases fluorados.

Fonte: Modificado de US EPA, 2016 (fonte de dados: IPCC, 2014).

A indústria cimenteira é responsável por aproximadamente 8% das emissões globais de CO₂ (MULLER; HARNISCH, 2008; MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017), resultado do

processo da decomposição do carbonato de cálcio (CaCO_3) que compõe o calcário, principal matéria-prima na produção de cimento (LAFARGE-WWF, 2014; SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). O CO_2 gerado pela calcinação equivale a 44% da massa total de calcário: cada tonelada de calcário calcinado libera 440kg de CO_2 para a atmosfera (AGOPYAN; JOHN, 2011). Durante a produção, aproximadamente 60% do CO_2 é gerado pela calcinação do calcário e os outros 40%, pela combustão dos combustíveis fósseis usados nos fornos de calcinação (Figura 2). Em 2015 foram geradas 2.045 Mt CO_2 pela queima de combustíveis, o equivalente a 5,6% das emissões mundiais provenientes dessa fonte (www.globalcarbonatlas.org).

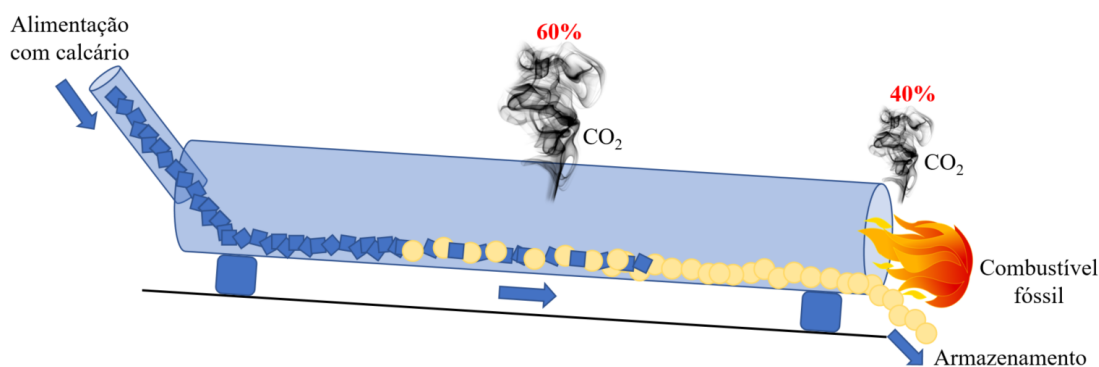


Figura 2 – Esquema ilustrando a calcinação do calcário em forno rotativo na fabricação de cimento com as fontes de CO_2 e suas respectivas participações. Baseado em dados de LAFARGE-WWF, 2008.

O cimento Portland é o material mais utilizado pelo homem depois da água devido à sua propriedade aglomerante, sua trabalhabilidade, durabilidade, resistência e sobretudo seu baixo custo e facilidade de uso e transporte. O CEMBUREAU - The European Cement Association estimou que em 2015 foram produzidas 4,6bi toneladas de cimento, o que equivale a aproximadamente 626kg/per capita, um valor maior que a quantidade de alimento consumido pelo homem (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A Figura 3 compara a produção de cimento e materiais cimentícios (argamassas e concretos) com outros materiais de construção entre 2002 e 2005.

A produção de cimento deve continuar a crescer para atender a demanda constantemente crescente, em especial de países em desenvolvimento (MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017). Neste cenário, previsões da WWF/Lafarge (MULLER; HARNISCH, 2008) mostram que as emissões de CO_2 gerado na produção do cimento devem crescer 260% até 2050. Assim, se novos métodos e procedimentos não forem adotados para se reduzir em 50% as emissões antropogênicas de CO_2 até 2050 (objetivo do IPCC - Intergovernmental Panel on Climate Change), a indústria cimenteira responderá por 1/3 das emissões mundiais (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018).

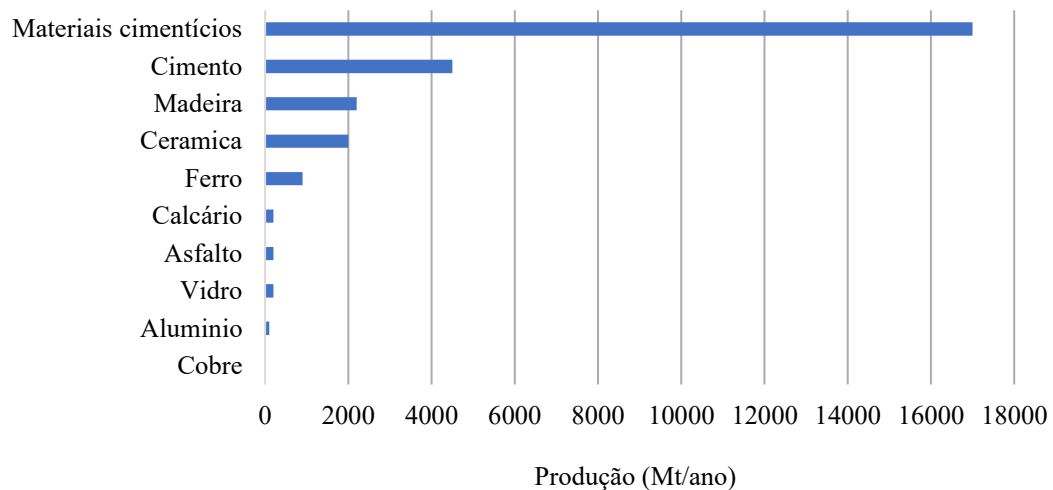


Figura 3 – Produção estimada dos principais materiais de construção entre 2002 e 2005. Modificado de SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.

No Brasil, a produção de cimento em 1930 ficava abaixo de 40 kg/hab/ano (AGOPYAN; JOHN, 2011); em 2015, o consumo per capita chegou a 260 kg/hab/ano, menos da metade da média mundial de 553 kg/hab/ano. O parque industrial cimenteiro é representado por 100 plantas, localizadas em 88 municípios e 24 estados, em sua maioria na região costeira do país (VISED0; PECCHIO, 2019). A produção nacional de 2012 (68,8 Mt) manteve o Brasil na 5ª posição dos maiores produtores mundiais de cimento, atrás da China - 2.137 Mt, Índia - 270 Mt, EUA - 74,2 Mt e Irã - 70 Mt e foi responsável pela emissão de 559 kgCO₂/tcimento (SNIC, 2014). Em 2016 o Brasil foi o 6º maior produtor do mundo e atualmente é responsável por 2,6%, praticamente 1/3, das emissões globais de CO₂ da indústria cimenteira (VISED0; PECCHIO, 2019). A Figura 4 mostra a produção de cimento no Brasil e suas emissões de CO₂ em 2005 (0,52t CO₂ / t cimento) e estimativas para 2020 (0,47t CO₂ / t cimento, considerando incremento de uso de biomassa na produção do clínquer).

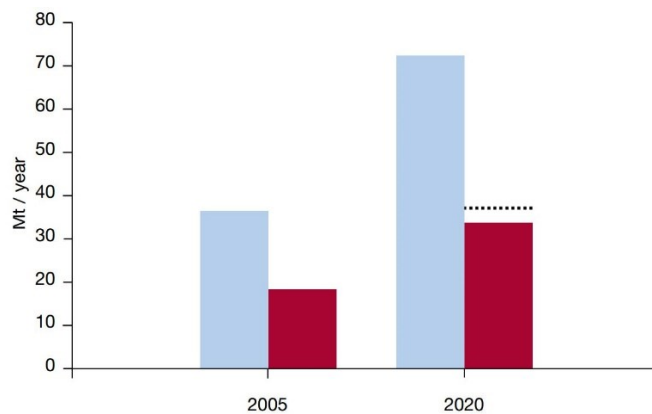


Figura 4 – Produção de cimento (azul) e suas emissões de CO₂ (vermelho) no Brasil em 2005 e estimativas para 2020. Linha pontilhada refere-se às emissões de CO₂ considerando o cenário BAU (*business-as-usual*). Fonte: MULLER; HARNISCH, 2008.

As estratégias da indústria cimenteira para se conseguir as reduções necessárias e almeçadas são: mudança dos combustíveis utilizados pelas cimenteiras, aumento da eficiência energética dos fornos de calcinação, captura e estoque de carbono (IEA; WBCSD, 2009) e uso de substitutos do clínquer na produção do cimento. Os materiais que substituem o clínquer podem participar da reação de hidratação, quando o cimento é misturado com a água, ou podem ser inertes. Aqueles que reagem são, principalmente, as escórias de alto forno (GBFS - *granulated blast furnace slag*, um subproduto da produção de ferro gusa nos altos-fornos), as cinzas volantes (FA - *fly ash*, geradas na queima do carvão na produção de eletricidade) e as pozolanas; os inertes são os fileres calcários. O gráfico da Figura 5 mostra como estes materiais substitutos do clínquer foram participando da composição do cimento produzido no mundo de 1990 a 2014.

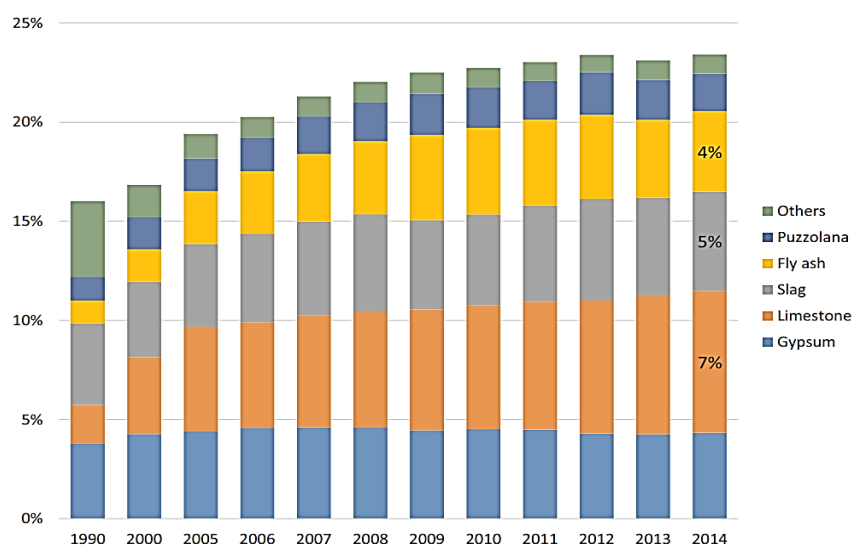


Figura 5 – Participação dos substitutos do clínquer na produção mundial do cimento de 1990 a 2014. Gypsum: gesso; Limestone: filer calcário; Slag: escória; Fly ash: cinza volante; Puzzolana: pozolana; Others: outros - qualquer material amorfo contendo sílica e/ou alumina. *Fonte: SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.*

No cenário brasileiro, as emissões específicas de CO₂ do setor caíram 18% no mesmo período de 1990 a 2014, de 700 para 564 kgCO₂ / t cimento. Mas as emissões totais aumentaram, pois, a produção de cimento aumentou 277% (de 26 para 72 Mt). Essa redução foi devida às ações vinculadas ao uso de combustíveis alternativos (coprocessamento de resíduos e utilização de biomassa), constante busca por eficiência energética e elétrica das plantas e produção de cimento com adições e substitutos do clínquer (escórias de alto forno, cinzas volantes, argilas calcinadas e filer calcário). No mesmo período, a relação clínquer/cimento caiu de 80% para 67% (VISEDIO; PECCHIO, 2019).

Os fileres, substitutos inertes ou pouco reativos (LOTHENBACH et al., 2008) do clínquer na produção de cimento, são materiais particulados, finos, obtidos pela britagem/moagem de rochas e/ou minerais. Não requerem na sua produção processos mais caros e elaborados, como por exemplo a calcinação, e por isso são muito interessantes pela perspectiva econômica e ambiental. São

amplamente utilizados como carga mineral em vários setores da indústria e, na produção do cimento, têm o papel de diluição do teor de clínquer. Desde os anos 80 a substituição do clínquer pelo filer calcário vem sendo prática comum na indústria cimenteira e desde 2010 substituiu, em média, 7% do clínquer no cimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A quantidade de filer utilizado no cimento varia dependendo do país ou região; a Figura 6 mostra essa variação e sua evolução de 1990 a 2015 segundo dados de (MULLER; HARNISCH, 2008). O que rege a variação da substituição pelo filer depende de vários fatores, como por exemplo um histórico de baixa qualidade do material quando utilizado, tradições ou circunstâncias culturais de cada país, locais onde a produção de clínquer é acima da demanda de consumo, entre outros.

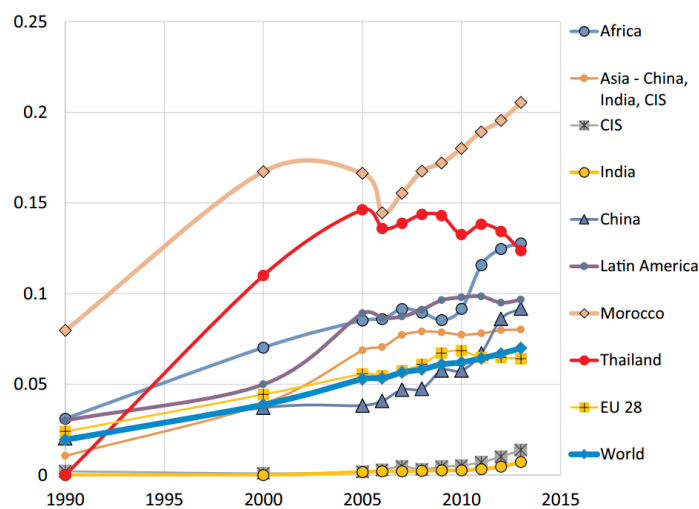


Figura 6 – Teor de filer calcário no cimento para determinadas regiões e países do mundo e sua evolução de 1990 a 2015. CIS - Commonwealth of Independent States - Rússia; EU28 - European Union - Comunidade Européia. Modificado de SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.

No Brasil, as normas técnicas limitam o uso de filer calcário no cimento, admitindo uma substituição máxima de 10%, sendo necessária uma mudança na base normativa para que haja a possibilidade de se desenvolver outros tipos de cimento (VISED0; PECCHIO, 2019). Atualmente, o tipo de cimento CPV, em teoria livre de adições, apresenta cerca de 6% de filer calcário em sua composição.

O acordo de Paris, tratado na 21ª Conferência das Nações Unidas sobre Mudança do Clima (UNFCCC) em 2015, ratificado pelo Brasil em 2016, estabeleceu compromissos para que o aumento das temperaturas globais se limitasse a menos de 2°C até 2050. Se nenhuma ação mitigadora fosse proposta e, posteriormente, colocada em prática e nenhum compromisso fosse ratificado pelas principais entidades ambientais e governamentais, as emissões globais de CO₂, considerando-se todas as indústrias, seriam 45% a 65% mais altas em 2050 que em 2014, formando o cenário chamado "cenário 6°C" (VISED0; PECCHIO, 2019). Assim, atendendo as expectativas do "cenário 2°C" e considerando uma redução da disponibilidade de escórias de alto-forno e cinzas

volantes, espera-se que o filer calcário como substituto do cimento participe cada vez mais, como mostra a Figura 7.

Frente a esta realidade de necessidade de mitigação de CO₂ e de, cada vez mais, reduzir a relação clínquer/cimento, uma das principais questões que surge é: qual o limite para o nível médio de substituição do clínquer? A experiência da indústria mostra que escórias de alto-forno podem substituir em até 70% o clínquer no cimento (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018), assim como filer calcário já substitui em até 20% o clínquer em determinados países, mas o que comanda o teor de substituição é a obtenção do desempenho esperado do material cimentício produzido com determinado cimento. Alguns estudos já publicados mostram que o desempenho esperado pode ser alcançado com teores de substituição de filer calcário maiores de 35% (DAMINELI, 2013; HUANG et al., 2017; JOHN et al., 2018; PROSKE et al., 2013) mas pouco se conhece sobre a microestrutura desses sistemas.

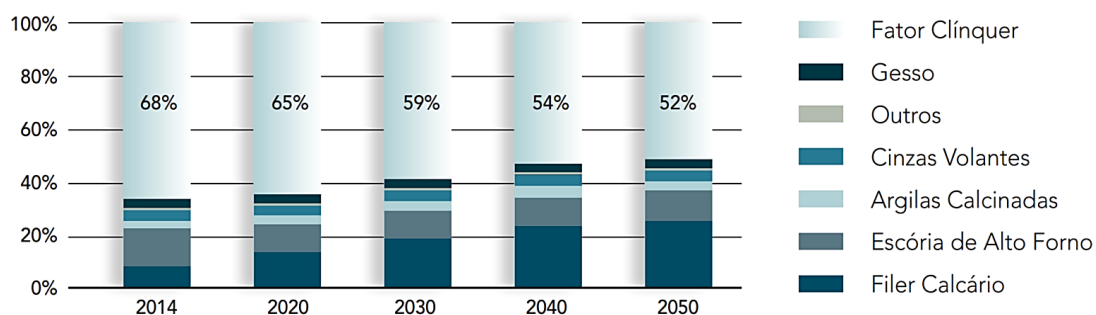


Figura 7 – Utilização de adições e substituições ao clínquer na produção de cimento atendendo ao "cenário 2°C", firmado no Acordo de Paris em 2015. Fonte VISEDO; PECCHIO, 2019.

Especificamente, cimentos com vários teores de filer calcário, tema deste estudo e um dos principais temas de pesquisa da equipe que compõe o INCT CEMtec - Tecnologias Cimentícias Ecoeficientes Avançadas ("www.cemtec.org", 2016), estão sendo utilizados na produção de diversos materiais cimentícios para que com suas caracterizações haja um aprofundamento do conhecimento de suas propriedades no estado fresco e endurecido e de suas durabilidades.

Um dos principais resultados foi o alcançado por B.L.Damineli (DAMINELI et al., 2010; DAMINELI, 2013) no estudo de concretos produzidos com altos teores de filer calcário. Ele demonstrou que com o controle reológico da mistura, utilizando-se a distribuição de tamanho de partículas do sistema e dispersantes, menos água é necessária para se obter uma boa trabalhabilidade do concreto. Um sistema com menos água de mistura terá mais sólidos e partículas mais próximas e, conseqüentemente, menos produtos hidratados serão necessários para preencher os espaços vazios (SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018). A Figura 8 mostra a substituição do clínquer (esferas cinzas) pelo filer (esferas verdes) e a importância de se ter um sistema corretamente disperso e com uma distribuição de partículas adequada, evitando-se a aglomeração de partículas.

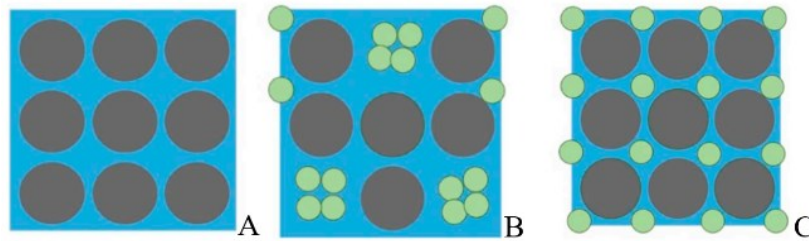


Figura 8 – (A) sistema com clínquer e água; (B) sistema com clínquer, filer e água sem dispersante: as partículas de filer aglomeram e demandam mais água; (C) sistema com clínquer, filer, água e dispersante: sem aglomerados, com menos demanda de água. *Modificado de SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.*

O resultado do estudo também propôs um indicador de eficiência do uso de ligantes, o Índice de Ligantes (IL; em inglês *binder intensity - bi*) que mede a quantidade total de ligante necessária para se obter 1 unidade de indicador de desempenho, p.e. 1MPa de resistência (DAMINELI et al., 2010). Se considerarmos que um concreto tradicional é dosado com 300 a 400 kg/m³ de cimento, a prática do controle reológico proporcionou a dosagem de concretos bem mais eficientes: 126 kg/m³ de cimento com 51MPa de resistência, um $bi=2,47$ kg/m³/MPa e 210 kg/m³ de cimento com 88MPa, um $bi=2,38$ kg/m³/MPa (DAMINELI, 2013). O gráfico da Figura 9 mostra o *benchmark* de 29 países expresso pelo Índice de Ligantes em função da resistência aos 28 dias. Índices em torno de 4 a 5 kg/m³/MPa podem ser atingidos por concretos de 30MPa em comparação com valores maiores que 8 quando consideramos a tecnologia atual. Para resistências acima de 50MPa, os índices ficam por volta de 2 kg/m³/MPa, comparados com 5 da tecnologia atual.

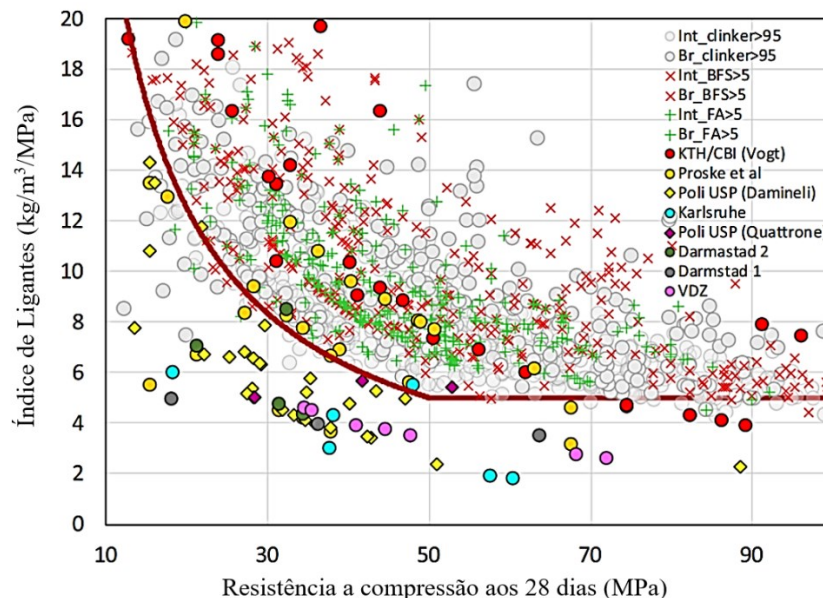


Figura 9 – Benchmark de 29 países expresso pelo Índice de Ligantes em função da resistência à compressão aos 28 dias. Linha vermelha corresponde aos melhores resultados práticos considerando a tecnologia atual. *Fonte: SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018.*

O sucesso desta dosagem mostra que a Lei de Abrams (ABRAMS, 1918) pode não mais reger a relação água/cimento¹ (a/c) versus resistência à compressão. A tecnologia de concreto do início do século, e adotada há até muito pouco tempo, relacionava diretamente a relação a/c à resistência à compressão uma vez que em concretos convencionais, as partículas finas eram somente as partículas de cimento e a água o que preenchia os vazios entre as partículas. Assim, a porosidade final da pasta de cimento que compunha o concreto era diretamente determinada pelo teor de água: quanto maior a relação a/c, maior a porosidade e menor a resistência. A Figura 10 mostra a resistência à compressão em função da relação água/cimento apresentada por Abrams em 1918 e os concretos eficientes mostraram que essa relação pode ser revertida quando se tem o controle reológico do sistema.

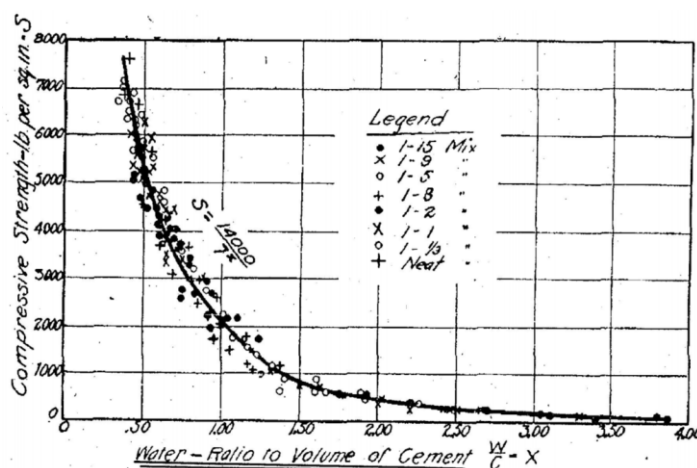


Figura 10 – Resistência à compressão aos 28 dias de concretos em função da relação água/cimento em volume.
Fonte: ABRAMS, 1918.

Todas as modificações nas formulações dos materiais cimentícios, o uso de substitutos do clínquer ou de outras adições e as diferentes relações a/c (água/cimento) e a/s (água/sólidos) devem ser motivos para que apresentem diferentes microestruturas. A microestrutura dos materiais cimentícios se desenvolve com a evolução, ao longo do tempo, das reações de hidratação das fases reativas: clínquer e adições reativas. As reações de hidratação das adições reativas, como por exemplo, cinza volante e escórias são mais lentas, por vezes mais longas, e alteram a estrutura de poros ao longo do tempo: neste exemplo, tornam a microestrutura mais refinada, com poros menores. A microestrutura se estabelece também com a relação entre os produtos hidratados e os materiais inertes adicionados ao sistema: os fileres; além disso, defeitos, fissuras e bolhas de ar aprisionadas fazem parte desta microestrutura que se torna um retrato do sistema.

¹ A expressão 'relação água/cimento' (relação a/c) adotada ao longo de todo o texto refere-se à relação água/ligante, uma vez que o tipo de cimento utilizado foi o CPV-ARI.

Várias técnicas laboratoriais são utilizadas para caracterizar a microestrutura de materiais cimentícios (alguns exemplos em SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; BERODIER; SCRIVENER, 2015; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; WU et al., 2016; WU; JOHANNESON; GEIKER, 2014; HUANG et al., 2017) e poder, assim, avaliar como o sistema se estrutura, principalmente em função da sua porosidade, característica importante quando se trata de materiais cimentícios, uma vez que está relacionada com a resistência, como abordado anteriormente. Mas, quando se trata de técnicas que também proporcionam a visualização da microestrutura, a microscopia eletrônica de varredura e a microtomografia de raios-X são as mais comumente utilizadas e fornecem grande leque de informações (alguns exemplos em: (SCRIVENER, 2004; YUN et al., 2012; RÖSSLER; MÖSER; HORST-MICHAEL LUDWIG, 2016; LEITE; MONTEIRO, 2016; ROSSEN; SCRIVENER, 2017; MONTEIRO; MILLER; HORVATH, 2017).

Em função da necessidade de mitigação das emissões de CO₂ no setor da indústria cimenteira e das alternativas aqui apresentadas para que os objetivos almejados sejam alcançados, é de grande importância que se caracterize as microestruturas destes novos materiais cimentícios propostos uma vez que os dados disponíveis na literatura sobre elas são escassos.

Até o momento da redação desta tese, nenhum artigo de periódico abordou o tema microestrutura de pasta de cimento com alto teor de filler calcário (35, 50 e 70%). Nesta tese ela foi avaliada por 4 técnicas laboratoriais complementares, que abrangem diferentes escalas e usam diferentes princípios: microscopia eletrônica de varredura, microtomografia de raios-X, porosimetria por intrusão de mercúrio e determinação das isotermas de sorção.

2 OBJETIVO

Caracterizar e quantificar o efeito do teor de substituição de clínquer por filer calcário, na microestrutura de materiais cimentícios combinando o uso de diversas técnicas laboratoriais que permitam que este estudo seja multiescala. Com a caracterização multiescala, o entendimento macro da estrutura do material é aprofundado com detalhes da microestrutura, permitindo uma melhor compreensão de seu desempenho.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais cimentícios e o conceito de microestrutura

Materiais cimentícios são aqueles produzidos com cimento, como argamassas e concretos. O cimento Portland é o produto da mistura do clínquer, com gipsita e alguns outros materiais chamados de adições (Figura 11).

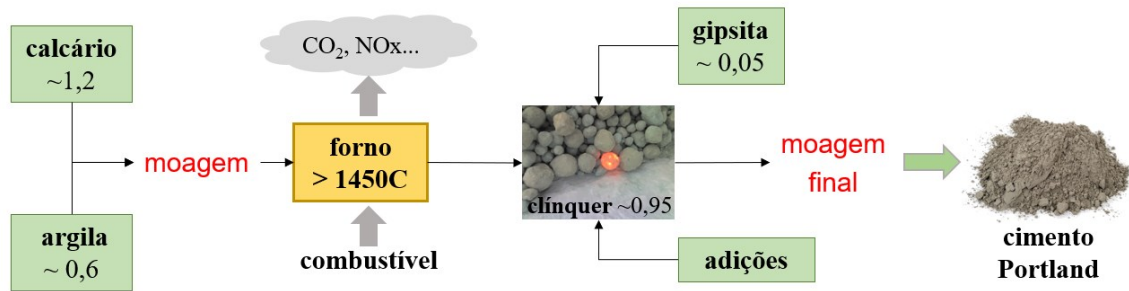


Figura 11 – Esquema simplificado do processo de produção do cimento Portland. *Modificado de JOHN et al., 2015.*

Para se produzir o clínquer, componente definidor do cimento Portland, calcário e argila são calcinados em fornos rotativos (Figura 2). O calcário, rocha composta essencialmente por carbonato de cálcio, quando calcinado gera óxido de cálcio e dióxido de carbono:



A argila, grupo de vários minerais, é adicionada para contribuir com alumínio, silício e ferro:

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + E \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 + n\text{H}_2\text{O}$$

A oxidação do combustível nos fornos de calcinação libera CO_2 adicional (Figura 2). A energia é usada para secar as matérias primas, decompor o calcário e causar a fusão parcial que permite que novos minerais sejam formados gerando o clínquer, composto por 67% de CaO , 22% de SiO_2 , 5% de Al_2O_3 , 3% de Fe_2O_3 e 3% de outros materiais (BAZZONI, 2014) e estes óxidos formam 4 fases minerais principais: 2 silicatos e 2 aluminatos (Tabela 1). Após seu resfriamento, o clínquer é moído até a finura adequada tipicamente com partículas concentradas entre 10 e $30\mu\text{m}$. A norma brasileira NBR 16697 (ABNT, 2018) prevê para o cimento CPV-ARI máximo de 6% das partículas $> 75\mu\text{m}$ e adição de cerca de 5% de gipsita (CaSO_4): o teor de sulfato controla a taxa de pega do cimento, ou seja, a velocidade de reação quando misturado com água (TAYLOR, 1990).

Tabela 1. Fases minerais do clínquer, teores, composição química e nomenclatura.

Fase mineral	Teor no clínquer (%)	Composição química	Nomenclatura
Alita	45 a 60	Ca_3SiO_5	C_3S
Belita	15 a 30	Ca_2SiO_4	C_2S
Aluminato tricálcico	6 a 12	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	C_3A
Ferroaluminatos	6 a 8	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$	C_4AF

Fonte: MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1990; WINTER, 2009.

Outros materiais podem ser adicionados ao cimento e podem ser classificados como inertes ou reativos. Os reativos, conhecidos como materiais cimentícios suplementares (*SCM - Supplementary Cementitious Materials*) reagem quimicamente quando misturados com cimento e água, contribuindo para a resistência do produto final, propriedade conhecida como atividade pozolânica e/ou hidráulica. Os principais SCM utilizados são: **cinza volante** (em inglês, *fly ash*) - é o subproduto da combustão do carvão em usinas de geração de energia, **escória granulada de alto forno** (em inglês, *granulated blast-furnace slag - GBFS*) - é um material vítreo, subproduto da produção de ferro usado na fabricação do aço, **microssilica** (em inglês, *silica fume*) é sílica amorfa ultrafina, subproduto da produção de silício e ligas de ferrosilício, **argilas calcinadas** (em inglês, *calcined clays*) são argilas naturais calcinadas e **metacaulim** (em inglês, *metakaolin*) produzido pela calcinação em baixa temperatura do caulim, argila natural com baixo teor de ferro (KOSMATKA; WILSON, 2011). A Tabela 2 mostra a composição química média e algumas propriedades dos principais SCM. Importante colocar para fins de comparação as finuras Blaine e ASE por BET-N₂ médias de cimento Portland: 0,346 m²/g e 1,24 m²/g, respectivamente (MCCARTHY et al., 2015).

Tabela 2. Composição química média e algumas propriedades dos principais SCM.

	Cinza volante (F)	Cinza volante (C)	Escória de alto forno	Microsilica	Argila calcinada	Metacaulim
SiO₂ (%)	52	35	35	90	58	53
Al₂O₃ (%)	23	18	12	0,4	29	43
Fe₂O₃ (%)	11	6,0	1,0	0,4	4,0	0,5
CaO (%)	5,0	21	40	1,6	1,0	0,1
SO₃ (%)	0,8	4,1	2,0	0,4	0,5	0,1
Na₂O (%)	1,0	5,8	0,3	0,5	0,2	0,05
K₂O %	2,0	0,7	0,4	2,2	2,0	0,4
Perda ao fogo (%)	2,8	0,5	1,0	3,0	1,5	0,7
Finura Blaine (m²/g)	0,42	0,42	0,40		0,99	
Área superficial específica por BET - N₂ (m²/g)				20		17
Densidade	2,38	2,65	2,94	2,40	2,50	2,50

Modificado de KOSMATKA; WILSON, 2011

Os **fileres**, adições quase inertes ou pouco reativas, são partículas finas quase sempre de granulometria próxima à do cimento ou menor. O filer mais utilizado atualmente é o filer calcário, (mesmo calcário utilizado na fabricação do cimento - Figura 11), neste caso sendo moído com o cimento ou podendo também ser adicionado ao cimento CPV antes do uso. Um dos principais objetivos de adicionar fileres, substituindo o cimento nos materiais cimentícios, é diminuir o custo e a pegada de CO₂ da produção do cimento: menos clínquer, menor a emissão de CO₂ para o ambiente (item 1).

Além dos fileres, os agregados que compõem as argamassas e concretos também são considerados inertes (maioria é rocha granítica, calcária ou basáltica, em diferentes granulometrias) e podem definir o modo de mistura do sistema, suas propriedades, sua microestrutura, seu desempenho e durabilidade. Nas argamassas, o agregado utilizado é denominado agregado miúdo, podendo variar de 150µm a 6,3mm (ABNT, 2009) e nos concretos, além do miúdo, são incorporados os agregados graúdos, de 2,4 a 75mm (ABNT, 2009) (NEVILLE; BROOKS, 2010).

Segundo MEHTA; MONTEIRO, 2008 "*o tipo, a quantidade, o tamanho, a forma e a distribuição das fases presentes em um sólido constituem a sua microestrutura. (...) O termo macroestrutura é geralmente usado para a microestrutura grosseiramente visível a olho nu; o limite de resolução do olho humano é aproximadamente 1/5 de mm (200µm). O termo microestrutura é usado para a porção com grandeza microscópica da macroestrutura.*" Para CALLISTER; RETHWISCH, 2015 "*a microestrutura de um material consiste em seus defeitos e elementos estruturais de dimensões microscópicas. Microscopia é a observação da microestrutura usando algum tipo de microscópio*". No esquema da Figura 12 vê-se as microestruturas da pasta de cimento, da argamassa e do concreto e a relação multiescala entre elas.

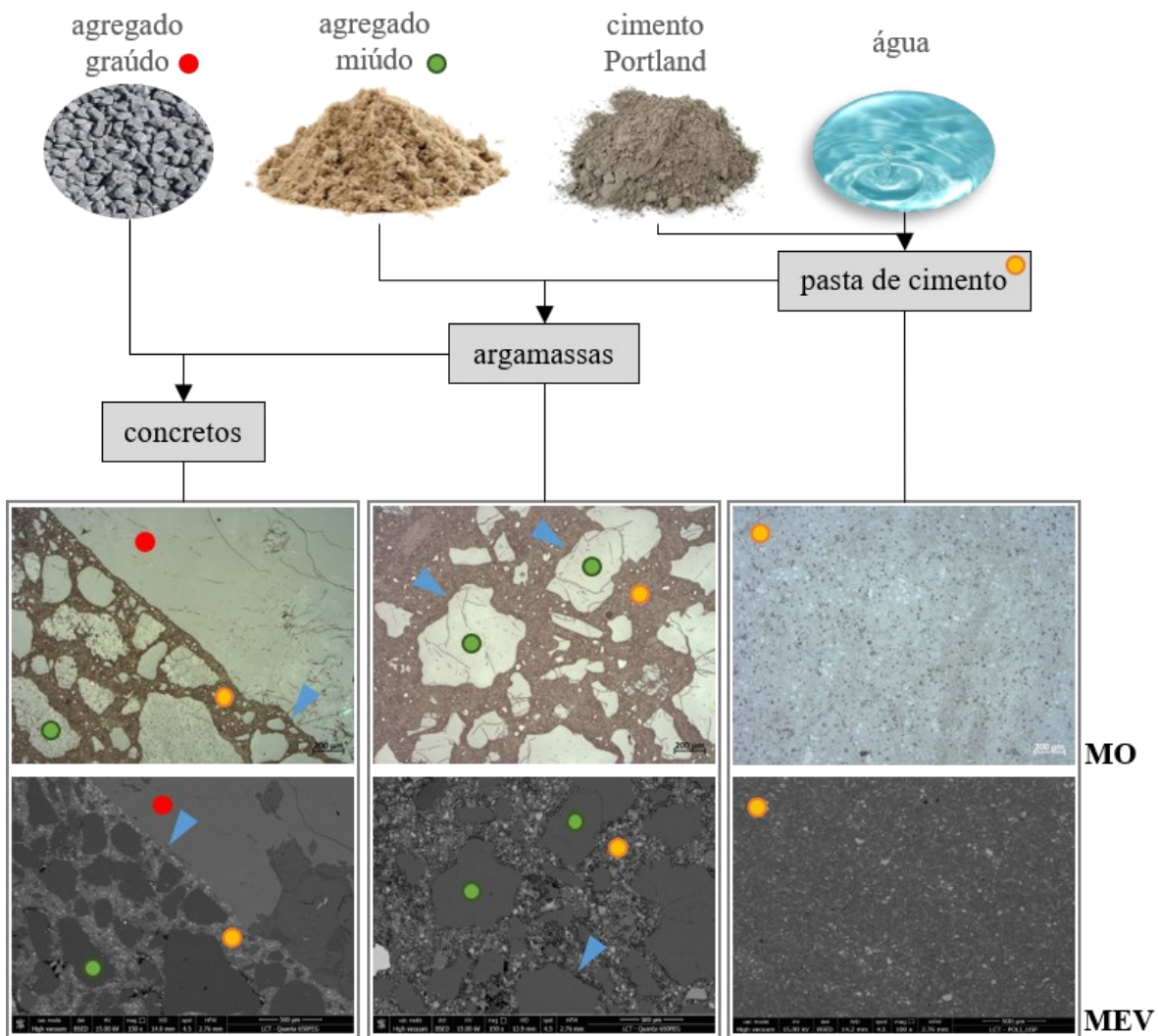


Figura 12 – Pasta de cimento, argamassa e concreto e a relação multiescala de suas microestruturas. MO - microscopia óptica; MEV - microscopia eletrônica de varredura, elétrons retroespalhados. Imagens de MEV com largura horizontal de 2,76mm. Setas azuis indicam ITZ (*interfacial transition zone*). Fonte: própria autora.

JENNINGS; BULLARD, 2011 dividiram as microestruturas dos materiais cimentícios em 4 escalas ou níveis (0 a III) como mostra a Figura 13. O primeiro, chamado "C-S-H sólido" está entre 0,1nm (1Å) e 1nm; o nível "C-S-H matriz" está entre 1nm e 1µm, o nível II - "pasta de cimento", entre 1 e 100µm e o "argamassa e concreto" (nível III), maior que 1mm.

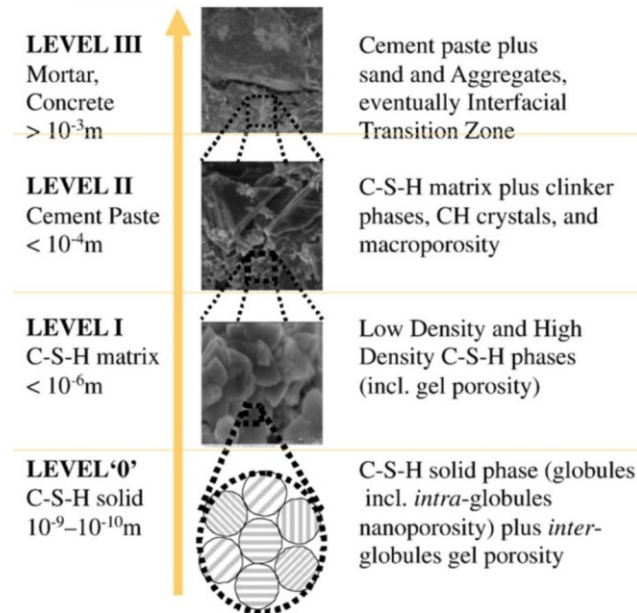


Figura 13 – Modelo multiescala das microestruturas de materiais cimentícios e como elas se relacionam. *Fonte: JENNINGS; BULLARD, 2011.*

Esta classificação, também adotada por ULM; CONSTANTINIDES; HEUKAMP, 2004, alterou alguns intervalos considerados por CONSTANTINIDES; ULM, 2004 como mostra o quadro comparativo de tamanho de feições de materiais cimentícios segundo 4 referências bibliográficas consultadas.

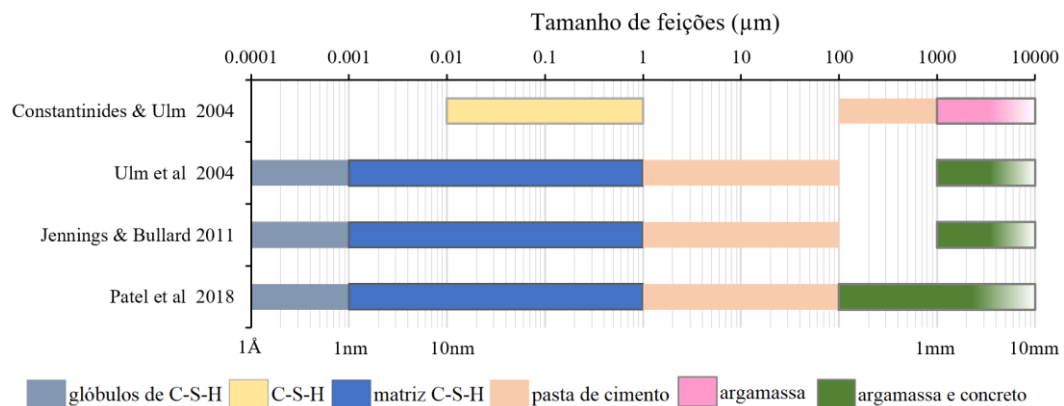


Figura 14 – Quadro comparativo de tamanho de feições de materiais cimentícios segundo 4 referências bibliográficas consultadas. Intervalos com gradiente indicam que não há limite superior de tamanho estipulado pelos autores.

Quando o cimento é misturado com água (pasta de cimento), inicia-se o processo chamado hidratação. As fases solúveis presentes nas partículas reativas começam a se dissolver, a água torna-se rapidamente saturada com vários íons e novas fases minerais iniciam sua precipitação, resultando no posterior endurecimento do sistema. A hidratação acontece ao longo do tempo, podendo durar anos uma vez que diferentes fases minerais e SCMs têm diferentes velocidades de hidratação. A taxa de reação de hidratação pode ser acompanhada pela quantidade de calor liberado. Em função

dessa característica, uma técnica laboratorial bastante utilizada para o estudo do processo e evolução da hidratação do cimento é a calorimetria, onde monitora-se a quantidade de calor liberado em função do tempo de hidratação das fases reativas do cimento (JUENGER; JENNINGS, 2002; KJELLEN; LAGERBLAD, 2007; JUILLAND et al., 2012; KOCABA; GALLUCCI; SCRIVENER, 2012; SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015; HUANG et al., 2017). Uma curva de calorimetria de uma pasta de cimento típica está representada na Figura 15 onde cada 1 dos 6 períodos da hidratação está indicado. BAZZONI, 2014 descreve que no período 0 (alguns minutos) ocorre uma rápida dissolução das fases anidras reativas; a presença do sulfato de cálcio (gipsita - Figura 11) controla a dissolução da fase C_3A e previne a pega instantânea. No período I as reações químicas diminuem bruscamente e, em seguida, um período de baixa atividade química ocorre (período II). O período III é marcado pelo principal pico da hidratação, resultado da precipitação do C-S-H (silicato hidratado de cálcio) e do CH (hidróxido de cálcio - portlandita). O período IV é novamente de desaceleração das reações químicas, com um pico correspondente à formação da etringita, onde os íons sulfato são consumidos. Por último, no período V, também de baixa reatividade química, o pico representa a formação da fase AFm (as fases hidratadas estão detalhadas no item 3.2.1).

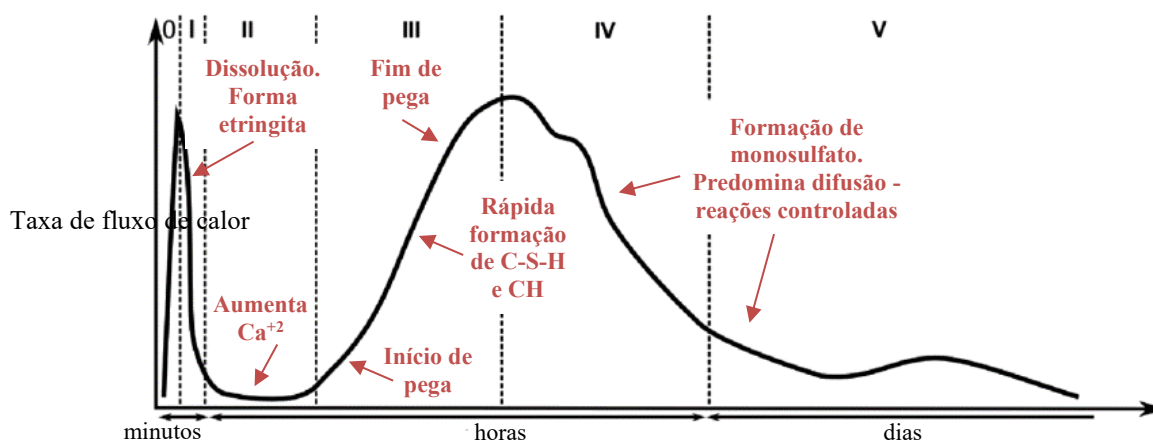


Figura 15 – Curva esquemática mostrando a evolução do fluxo de calor liberado durante a hidratação de pasta de cimento. Modificado de BAZZONI, 2014; BENSTED; BARNES, 2008.

SCRIVENER, 1984 propôs em sua tese um esquema do desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland o que proporcionou uma "visualização" das reações químicas de dissolução e precipitação já conhecidas (Figura 16).

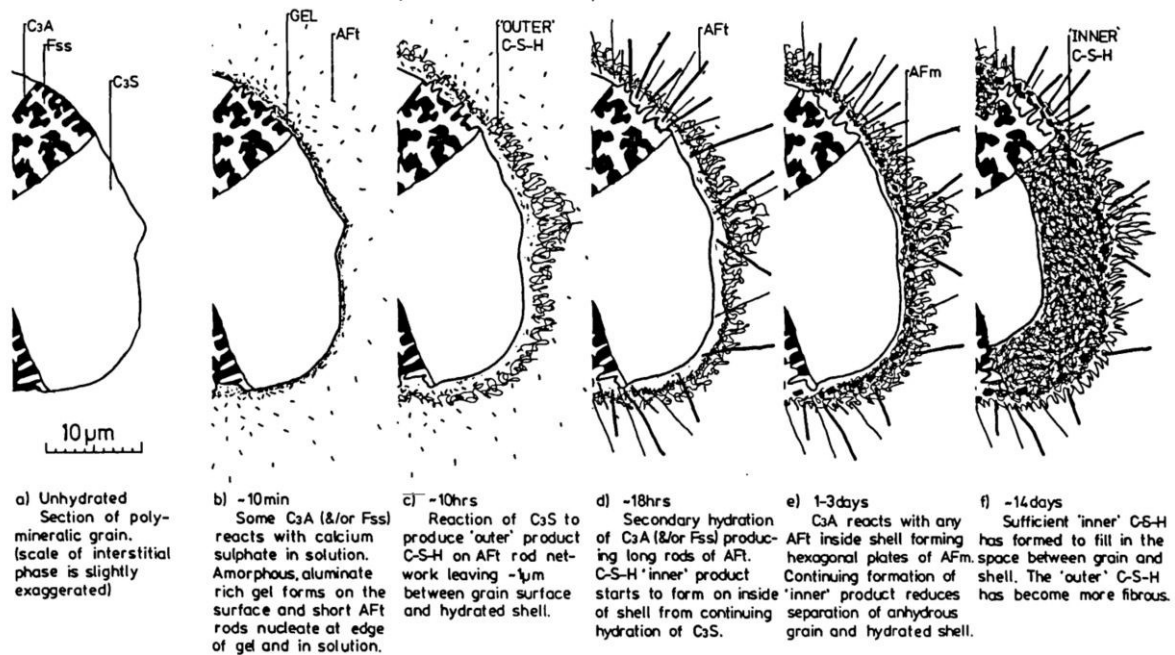


Figura 16 – Esquema do desenvolvimento da microestrutura durante a hidratação do cimento Portland proposto por SCRIVENER, 1984. Fss = Ferrita solução sólida; AFt = etringita; AFm = tetracálcio monossulfatoaluminato hidratado; C-S-H = silicato de cálcio hidratado.

Muitos autores tiveram como tema de suas pesquisas a caracterização da microestrutura de materiais cimentícios (item 3.3). Estudar a microestrutura desses materiais é de grande interesse tecnológico, podendo ser revelado: o mecanismo de hidratação da pasta ao longo do tempo; o comportamento durante a mistura e durante a sua aplicação/uso (estado fresco); o desempenho tecnológico durante a sua vida útil; a sua durabilidade. Para isso, características determinantes destes materiais são analisadas sistematicamente, em diversas escalas: porosidade (tamanho, conectividade e distribuição espacial dos poros); distribuição, forma, compactação e composição química das partículas; identificação dos minerais de hidratação e composição química da pasta nas diferentes idades de hidratação; comportamento da zona de interface pasta – agregado.

3.2 Principais feições da microestrutura de materiais cimentícios

Como já mencionado, a microestrutura dos materiais cimentícios se desenvolve com a evolução das reações de hidratação. Grãos anidros de clínquer e, se houver, de adições reativas, reagem com a água iniciando uma cadeia de reações químicas regidas pela quantidade de água em relação ao ligante presente na mistura (relação a/l), pela composição química do sistema e pela distribuição granulométrica do ligante e dos inertes, além da umidade relativa e da temperatura ambiente.

Defeitos, fissuras, bolhas de ar aprisionadas e poros de diversos tamanhos (item 3.2.3) fazem parte da microestrutura que acaba sendo um retrato do sistema.

Durante a hidratação das fases reativas, o volume de sólidos do sistema aumenta e os produtos da hidratação preenchem gradativamente os espaços entre os grãos originais, formando uma massa sólida e porosa. A Figura 17 mostra (A) grãos anidros de cimento (1) em contato com a água (azul); (B e C) os produtos resultantes dessa hidratação (2), além de (C) imagem análoga de microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento mostrando microestrutura equivalente.

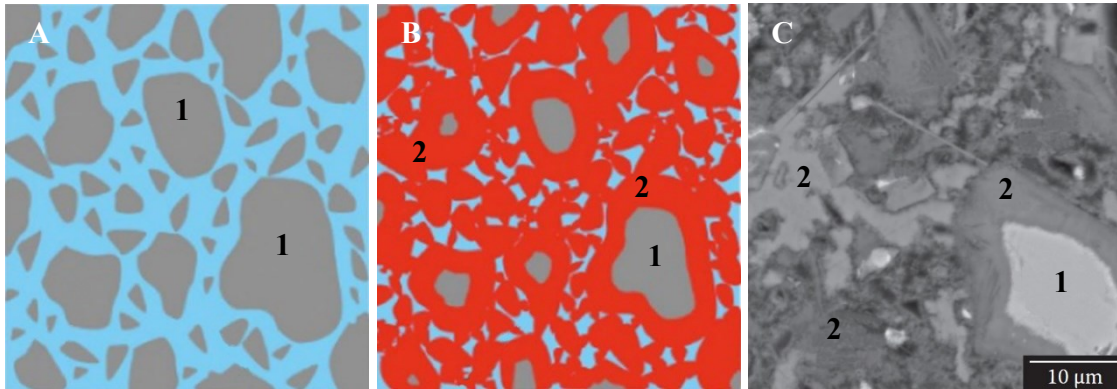


Figura 17 – Esquema da reação de hidratação do cimento: (A) grãos de cimento anidro -1- misturados com água (azul); (B) produtos resultantes da hidratação do cimento -2-; (C) imagem análoga de microscopia eletrônica de varredura de pasta de cimento. Modificado de SCRIVENER; JOHN; GARTNER, 2018 (A e B); SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 (C).

3.2.1 Fases anidras, hidratadas e a adição de filler calcário

As fases anidras presentes na microestrutura do cimento hidratado são as fases residuais, ou seja, aquelas que não foram totalmente hidratadas durante o período de hidratação. Como são residuais, apresentam a mesma composição química de quando o sistema ainda não havia entrado em contato com a água.

As fases hidratadas, aquelas formadas pela hidratação das fases anidras (dissolução e precipitação), são principalmente: C-S-H - silicato de cálcio hidratado, CH - hidróxido de cálcio (portlandita), $C_6AS_3H_{32}$ - etringita (um dos minerais do grupo AFt) e C_4ASH_{18} - monossulfato (um dos minerais do grupo AFm) (HEWLETT, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 2008; TAYLOR, 1990; WINTER, 2009).

Logo que as fases anidras entram em contato com a água, inicia-se o processo de dissolução e, rapidamente, íons (Ca^{+2} , OH^- , $H_2SiO_4^{-2}$) ficam em solução. Em seguida, acontece uma rápida desaceleração das reações, a solução já está praticamente saturada de íons Ca e Si e inicia-se a nucleação do C-S-H (**período de indução** - 1 e 2 Figura 18). No fim deste período, a concentração de íons Ca alcança o nível de saturação para CH e novamente as reações se aceleram (**período de aceleração** - 3, 4 e 5 Figura 18), o CH se precipita e o C-S-H se desenvolve. Após este período, já com alguns dias de hidratação, novo **período de desaceleração** ocorre (estágio 6 Figura 18) e inicia-se um estágio lento onde a microestrutura se densifica (*inner product*) e os poros ficam cada vez menores (BAZZONI, 2014; BERODIER, 2015) (Figura 18).

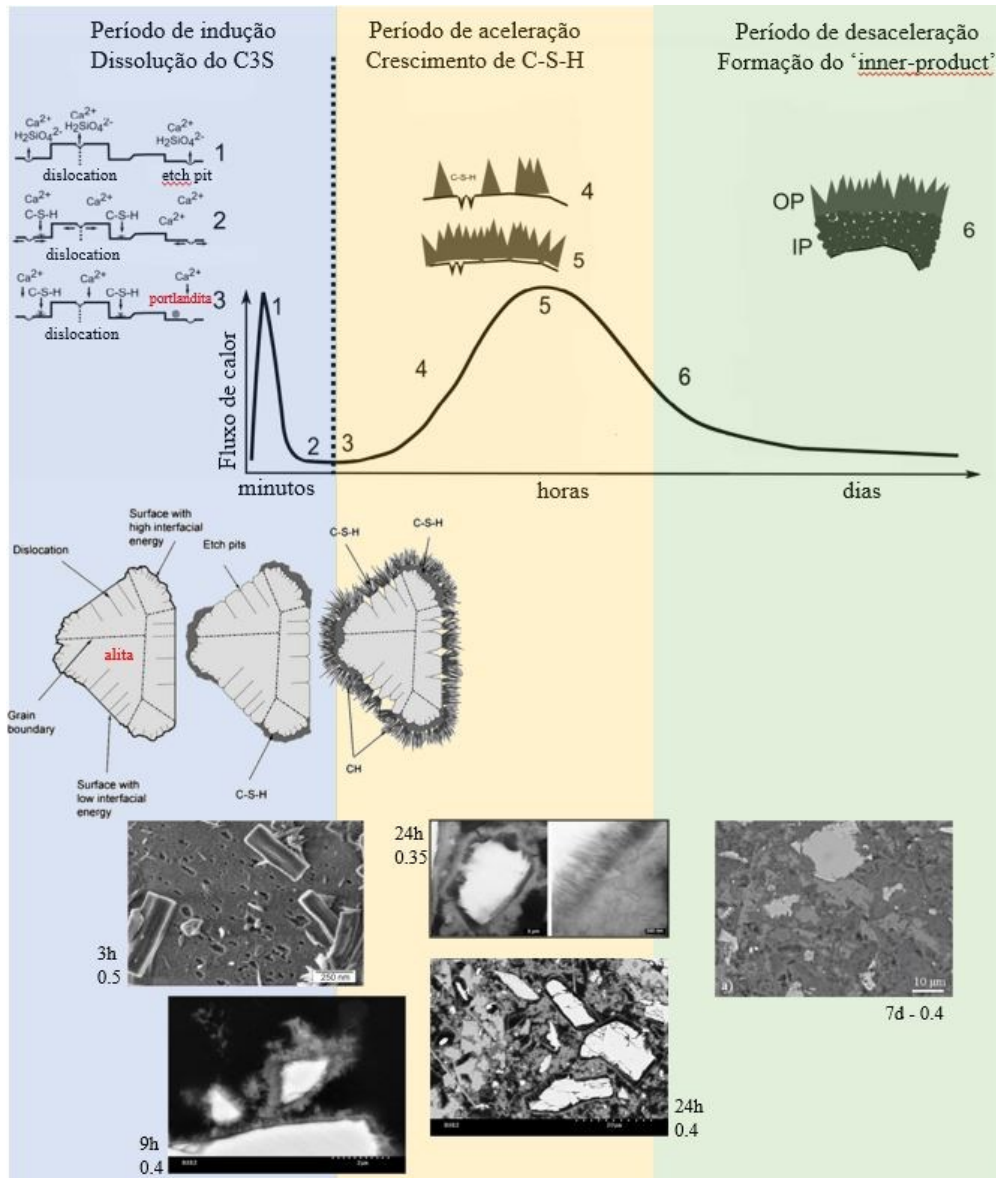


Figura 18 – Evolução da microestrutura de cimento Portland ao longo de uma curva típica de calorimetria. Nas imagens, o tempo refere-se ao tempo de hidratação e o número, à relação água/cimento do sistema. Modificado de KJELLEN; LAGERBLAD, 2007; MAKAR; CHAN, 2008; JUILLAND *et al.*, 2010; GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010; BAZZONI, 2014; BERODIER, 2015.

O processo de dissolução pode ser descrito como o inverso da nucleação e crescimento (JUILLAND *et al.*, 2010). CALLISTER; RETHWISCH, 2015 correlaciona com corrosão e define como um processo dependente do tempo, afetado pela temperatura e pela estrutura molecular. A dissolução pode acontecer por 3 mecanismos: (a) formação de vazios isolados 2D (*two-dimensional vacancy islands*) onde pequenos vazios iniciam nucleação em superfícies perfeitas, com ou sem a presença de impurezas; (b) pontos vazios de dissolução (*etch pit*) iniciam seu desenvolvimento em pontos da superfície onde há deslocamento (*dislocation* - defeito cristalográfico ou irregularidade na estrutura cristalina); (c) dissolução em degraus (*step retreat*) ocorrendo em superfícies rugosas (JUILLAND *et al.*, 2010 - Figura 19)



Figura 19 – Mecanismos de dissolução. (a) *2D vacancy islands*; (b) *etch pit*; (c) *step retreat*. (a) e (b) são processos rápidos e (c) é lento, ocorrendo quando há condições de equilíbrio. Fonte: JUILLAND *et al.*, 2010.

O **C-S-H - silicato de cálcio hidratado** - é a fase hidratada mais importante e uma das mais estudadas pelos pesquisadores da área. Compõe de 50 a 60% do volume de sólidos de uma pasta de cimento (MEHTA; MONTEIRO, 2008) e detém várias teorias e definições quanto à relação Ca/Si de sua composição, sua morfologia, sua dimensão, estrutura cristalina e mecanismo de nucleação e crescimento.

Sendo um silicato de cálcio hidratado, sua composição é definida pela relação Ca/Si, ou C/S na nomenclatura utilizada em química do cimento, e varia de acordo com a atividade dos íons da solução. Segundo LOTHENBACH; NONAT, 2015 a menor relação Ca/Si em C-S-H é 0,7 e a maior, 1,45 dependendo da temperatura. A menor relação Ca/Si, em condições de equilíbrio, não pode ser menor que 0,7 porque a atividade de íons é definida pelo produto de solubilidade da sílica amorfa e não pode ser maior que 1,45 porque a atividade de íons Ca é fixada pela solubilidade da portlandita (CH). Em pastas de cimento Portland, a relação Ca/Si do C-S-H formado apresenta valor médio de 1,7 devido à alta disponibilidade do Ca em solução logo que o cimento entra em contato com a água (Figura 18 - período de indução). HEWLETT, 1998; MEHTA; MONTEIRO, 2008; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; ROSSEN; SCRIVENER, 2017 afirmam que a relação Ca/Si do C-S-H varia entre 1,5 a 2,0; TAYLOR, 1990 indica intervalo entre 1,7 a 2,0; BENSTED; BARNES, 2008 entre 1,5 a 1,8 e WU *et al.*, 2016 entre 0,8 a 2,5.

BAZZONI, 2014 apresenta gráfico com evolução da relação Ca/Si em fase sólida em função da mesma relação em fase líquida (Figura 20) segundo 3 autores citados por ele.

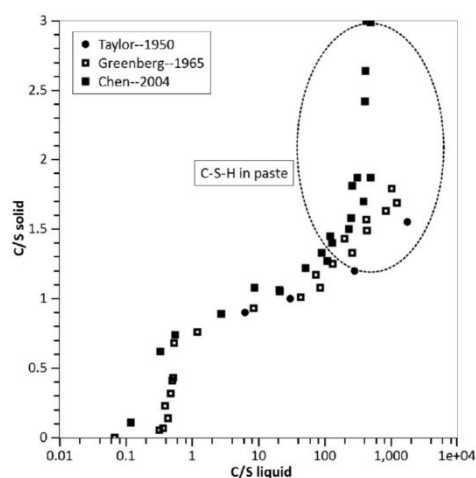


Figura 20 – Evolução da relação Ca/Si em fase sólida em função da mesma relação em fase líquida. Fonte: BAZZONI, 2014.

Segundo MULLER, 2014, C-S-H é um material de escala nanométrica, não ordenado, composto por camadas de cálcio e oxigênio com tetraedros de sílica, intercalados por água e íons Ca. BERODIER, 2015; LOTHENBACH; NONAT, 2015; ROSSEN, 2014 afirmam que a estrutura do C-S-H pode ser descrita baseando-se na estrutura da tobermorita 14Å onde uma camada de Ca e O₂ está envolta por "correntes" infinitas de silicatos (tetraedros) e estas estão separadas por camadas de íons Ca e moléculas de água (Figura 21). A menor unidade de repetição das "correntes" de silicatos são 3 tetraedros, sendo 2 pareados (P na Figura 21) e 1 fazendo a conexão da camada (B na Figura 21). O par de tetraedros compartilha 2 átomos de oxigênio com a camada de Ca e O₂ e o tetraedro que faz a conexão entre camadas, compartilha 1 átomo de oxigênio com a camada de Ca e moléculas de água. Esta configuração é chamada "estrutura de *dreierketten*" e possui relação Ca/Si de 0,83. Uma estrutura da tobermorita com "defeito" vem sendo proposta, uma vez que retirando-se o tetraedro de conexão (B na Figura 21) a relação Ca/Si subiria para 1,25.

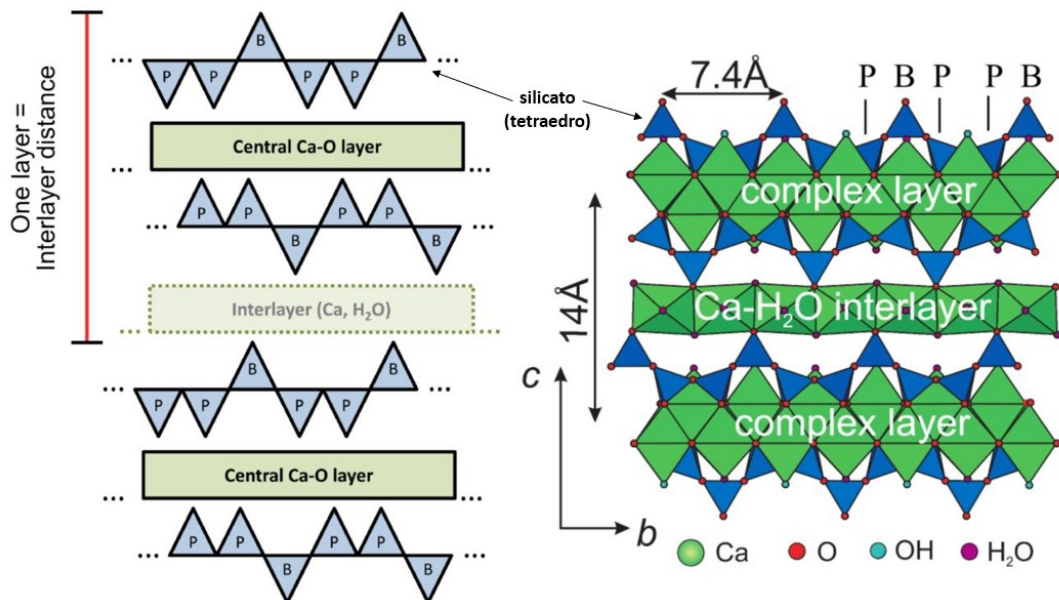


Figura 21 – Na esquerda, esquema da estrutura de *dreierketten* com as camadas centrais de Ca e O₂ (*complex layer*) envoltas por tetraedros (silicatos) e separadas por camada de Ca e moléculas de água (*interlayer*). Na direita, modelo da estrutura cristalina da tobermorita 14Å em [100]. Modificado de ROSSEN, 2014.

O espaço interlamelar (*interlayer space*) da tobermorita 14Å concentra íons de Ca e moléculas de água, sendo a estrutura mais hidratada dentre os minerais do grupo da tobermorita.

Nos últimos 70 anos, pesquisadores fizeram diferentes propostas de modelos da estrutura do C-S-H. POWERS; BROWNYARD, 1947a propuseram que as camadas sólidas (*complex layers* - Figura 21) do C-S-H eram retas e que, juntas e ordenadas, formavam partículas coloidais e retinham grande quantidade de água. Para os autores, a água do C-S-H era identificada como poros de gel e estava somente no espaço chamado de *interlayer* (Figura 21). A água adsorvida estaria somente na parte externa do C-S-H, já nos poros capilares (MULLER, 2014) (Figura 22).

FELDMAN; SEREDA, 1970 apresentaram um modelo muito mais complexo que o de Powers & Brownyard, baseado em experimentos de isotermas de sorção e propriedades mecânicas (módulo de Young). Assim como o modelo de 1947, para Feldman & Sereda o C-S-H também era composto por camadas sólidas, mas não retas e nem apresentavam uma estrutura ordenada. Assim, o modelo propunha poros com uma grande variedade de tamanhos, que seriam continuações dos poros capilares. Dessa forma, Feldman & Sereda iniciaram a descrição de outra forma de poro além da camada interlamelar (*interlayer*) do C-S-H. A água adsorvida foi descrita como a água na superfície externa do C-S-H voltada para os poros capilares (HEWLETT; LIŠKA, 2019; MULLER, 2014) como mostra a Figura 22.

DAIMON et al., 1977 propuseram um novo modelo para a estrutura do C-S-H que pouco se diferenciava do proposto por Feldman & Sereda. Baseado em dados de experimentos de sorção realizados em pastas hidratadas de C_3S , sugeria 2 tipos de poros: um maior denominado poro intergel e um menor, poro intragel, este classificado como intercristalito e intracristalito. Os poros intercristalitos poderiam ser espaços formados pelo arranjo desordenado das camadas sólidas de C-S-H e não foram considerados poros de gel como no modelo de Powers & Brownyard (HEWLETT; LIŠKA, 2019) (Figura 22).

JENNINGS, 2008, refinando o seu próprio modelo de 2000, o CM-I, propôs um modelo chamado CM-II (CM - *colloidal model*) para o C-S-H, unido feições dos modelos de Feldman & Sereda e Powers & Brownyard. O CM-II sugere que o C-S-H é estruturado por uma rede de partículas definidas como glóbulos (*globules*) que têm a menor dimensão em torno de 5nm e as outras dimensões variando de 30 a 60nm. No modelo são identificados 3 tipos de poros: poros de dentro dos glóbulos (*intraglobular pores* - IGP), poros entre glóbulos (*small gel pores* - SGP) com 1 a 3nm de diâmetro e poros de gel grandes (*large gel pores* - LGP) ou espaços resultantes da sobreposição de flocos globulares (Figura 22) com 3 a 12nm de diâmetro. Grupos de glóbulos podem ter um empacotamento de alta densidade (HD - *high density C-S-H*) e de baixa densidade (LD - *low density C-S-H*) (HEWLETT; LIŠKA, 2019).

Outros autores como TAYLOR, 1986 e RICHARDSON, 2008 também fizeram suas propostas quanto à estrutura do C-S-H baseando-se na estrutura da tobermorita e HEWLETT; LIŠKA, 2019 afirmam que o modelo de Richardson & Groves (base para a Figura 21) é possivelmente o mais completo modelo de composição para o C-S-H atualmente disponível.

A Figura 23 mostra diferentes imagens de MEV e MET do C-S-H, em diversas idades de hidratação e relações a/c, por diversos autores.

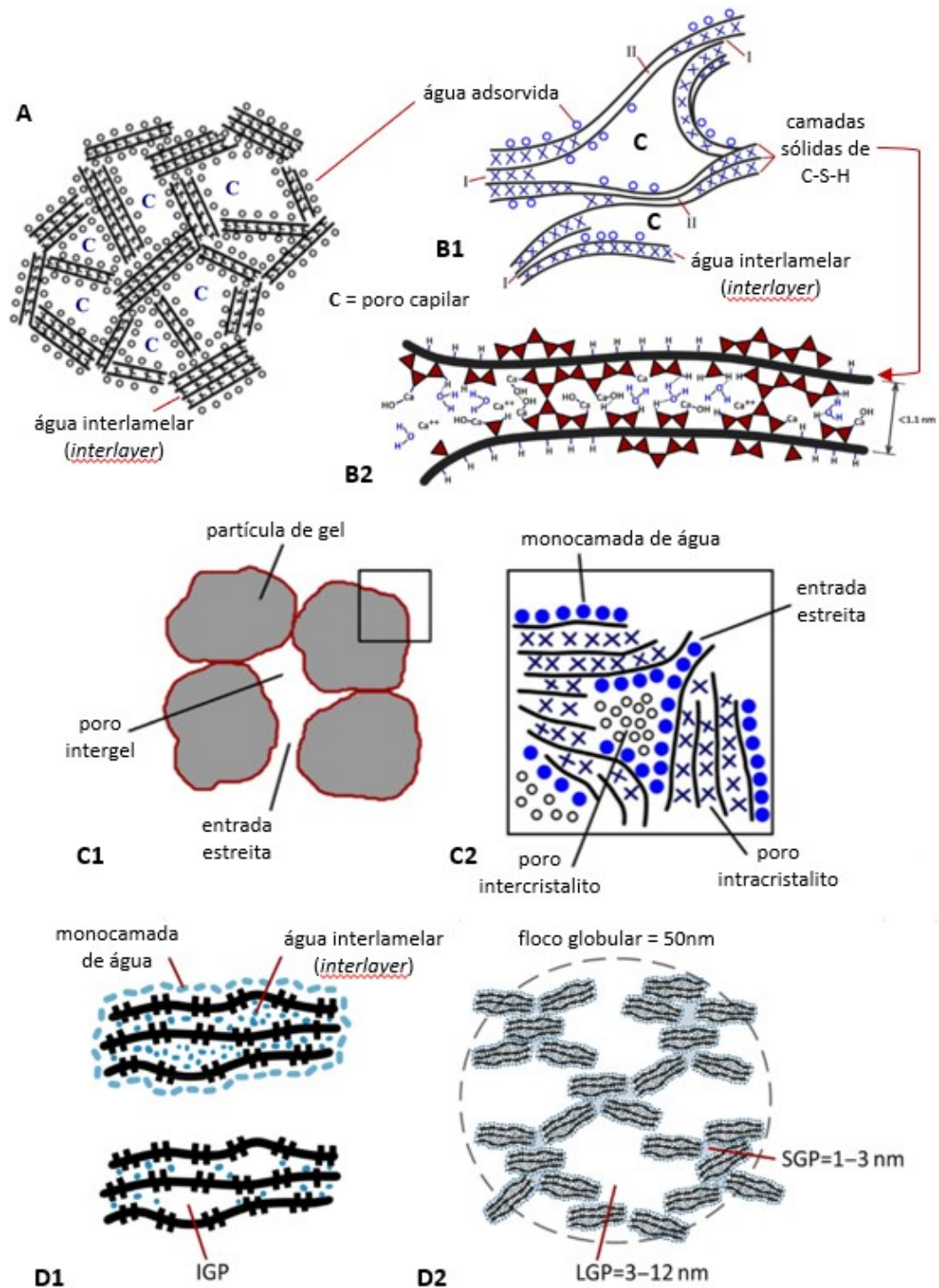


Figura 22 – Modelos da estrutura do C-S-H. Modificado de HEWLETT; LIŠKA, 2019; MULLER, 2014. (A) POWERS; BROWNYARD, 1947a. (B) FELDMAN; SEREDA, 1970 (B1) C-S-H gel onde I indica ligação e II ausência de ligação; (B2) ligações químicas entre e ao longo das camadas sólidas. (C) DAIMON et al., 1977 (C1) Poro de gel e (C2) Detalhe da estrutura da partícula de gel. (D) JENNINGS, 2008 (D1) Glóbulos *D-dried*² com IGP - poros intraglobulares - vazios e saturados (D2) Floco globular com SGP - poros de gel pequenos e LGP - poros de gel grandes.

² *D-dried condition*: pressão de vapor de água na temperatura de sublimação do CO₂ sólido, ou seja, -78C (HEWLETT; LIŠKA, 2019).

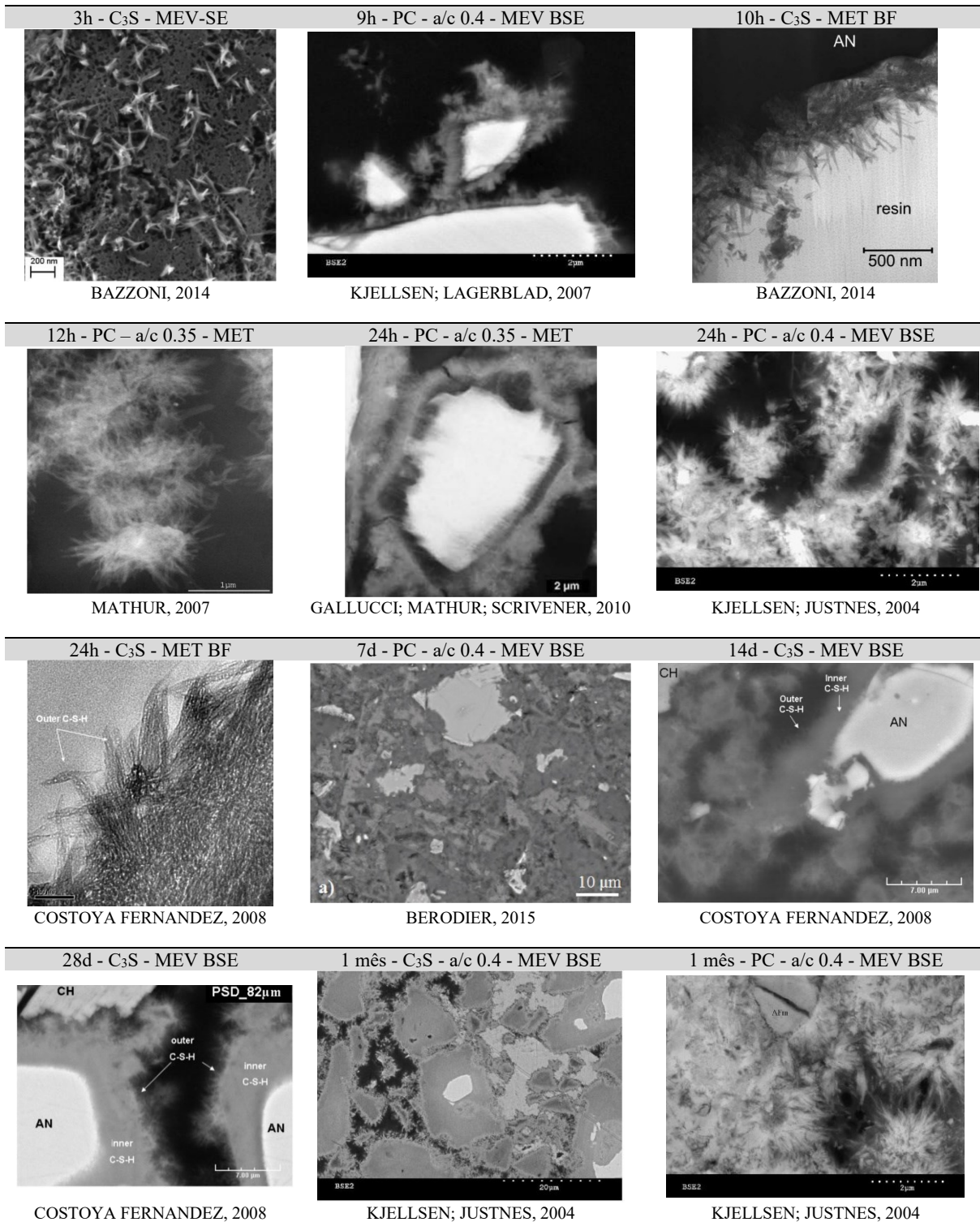


Figura 23 –Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) de C-S-H em diversos tempos de hidratação, por diferentes autores. SE - Secondary electrons (elétrons secundários); BSE - Backscattered electrons (elétrons retroespalhados); BF - bright field (campo claro); PC - cimento Portland; a/c - relação água/cimento.

A portlandita, CH - hidróxido de cálcio - é a segunda fase mais importante em termos de volume de sólidos hidratados na pasta de cimento, compondo 20 a 25% e, ao contrário do C-S-H, é um composto com estequiometria definida: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (MEHTA; MONTEIRO, 2008). A Figura 24

mostra a estrutura atômica hexagonal da portlandita formada por camadas de íons cálcio coordenados em sítios octaédricos e camadas de íons oxigênio, em sítios tetraédricos, ligados ao hidrogênio (AIERKEN et al., 2015; HEWLETT; LIŠKA, 2019).

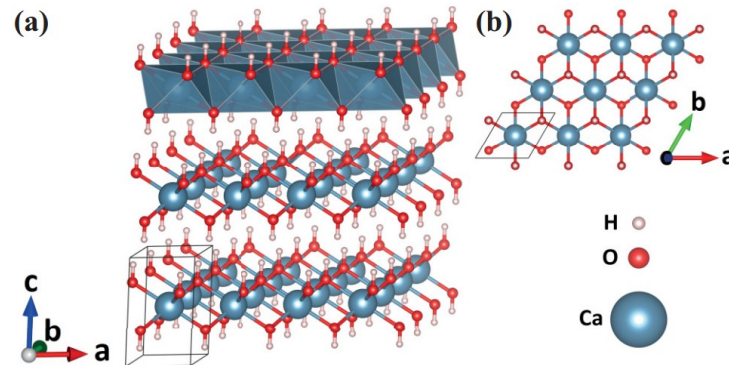


Figura 24 – Estrutura atômica do $\text{Ca}(\text{OH})_2$. (a) vista em perspectiva (b) vista de cima de um plano atômico.
Fonte: AIERKEN et al., 2015.

Em função de sua estrutura molecular, a portlandita tende a precipitar como cristais grandes, de morfologia placóide hexagonal e sua formação é afetada principalmente pela disponibilidade de espaço no sistema (MEHTA; MONTEIRO, 2008). A alta relação água /ligante proporciona espaço para a portlandita precipitar assim como as zonas de transição pasta-agregado (ITZ). Pesquisas feitas por diversos autores usando MEV mostram que fases hidratadas ao redor de agregados são bem formadas e maiores que aquelas que se desenvolvem na pasta matriz, longe do agregado (BENSTED; BARNES, 2008).

Uma das principais diferenças em relação ao desenvolvimento da microestrutura é a cristalização e a precipitação da portlandita: em pastas de cimento Portland ela precipita em formatos variados e se deposita em qualquer lugar da matriz; em pastas de C_3S , se desenvolve em grandes aglomerados (COSTOYA FERNANDEZ, 2008; GALLUCCI; SCRIVENER, 2007).

A portlandita pode ser identificada nos materiais cimentícios através de algumas técnicas laboratoriais notórias como análises térmicas (TG e DTA) e difração de raios-X (DRX). GOBBO, 2009 acompanhou as primeiras horas de hidratação do cimento Portland através da DRX coletando difratogramas da pasta de cimento a cada hora. A partir de 5 horas de mistura foi possível identificar o pico característico da estrutura da portlandita como mostra a Figura 25. É uma fase reativa que participa de muitas reações que impactam na durabilidade de materiais cimentícios: resistência química, reações álcali-agregado, lixiviação, eflorescência e reações relacionadas à carbonatação e ataques por sulfato (HEWLETT; LIŠKA, 2019) fazendo parte da reserva alcalina das argamassas e concretos.

Outra forma de se identificar a presença da portlandita em materiais cimentícios é através das imagens geradas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através de imagens de elétrons retroespalhados (BSE) e de elétrons secundários (SE).

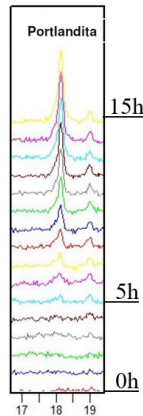


Figura 25 – Evolução da formação da portlandita nas primeiras 15 horas de hidratação do cimento Portland através da comparação de difratogramas de difração de raios X (abscissa = 2θ). Fonte: GOBBO, 2009.

A Figura 26 mostra diferentes imagens de MEV e MET da portlandita, em diversas idades de hidratação e relações a/c, por diversos autores.

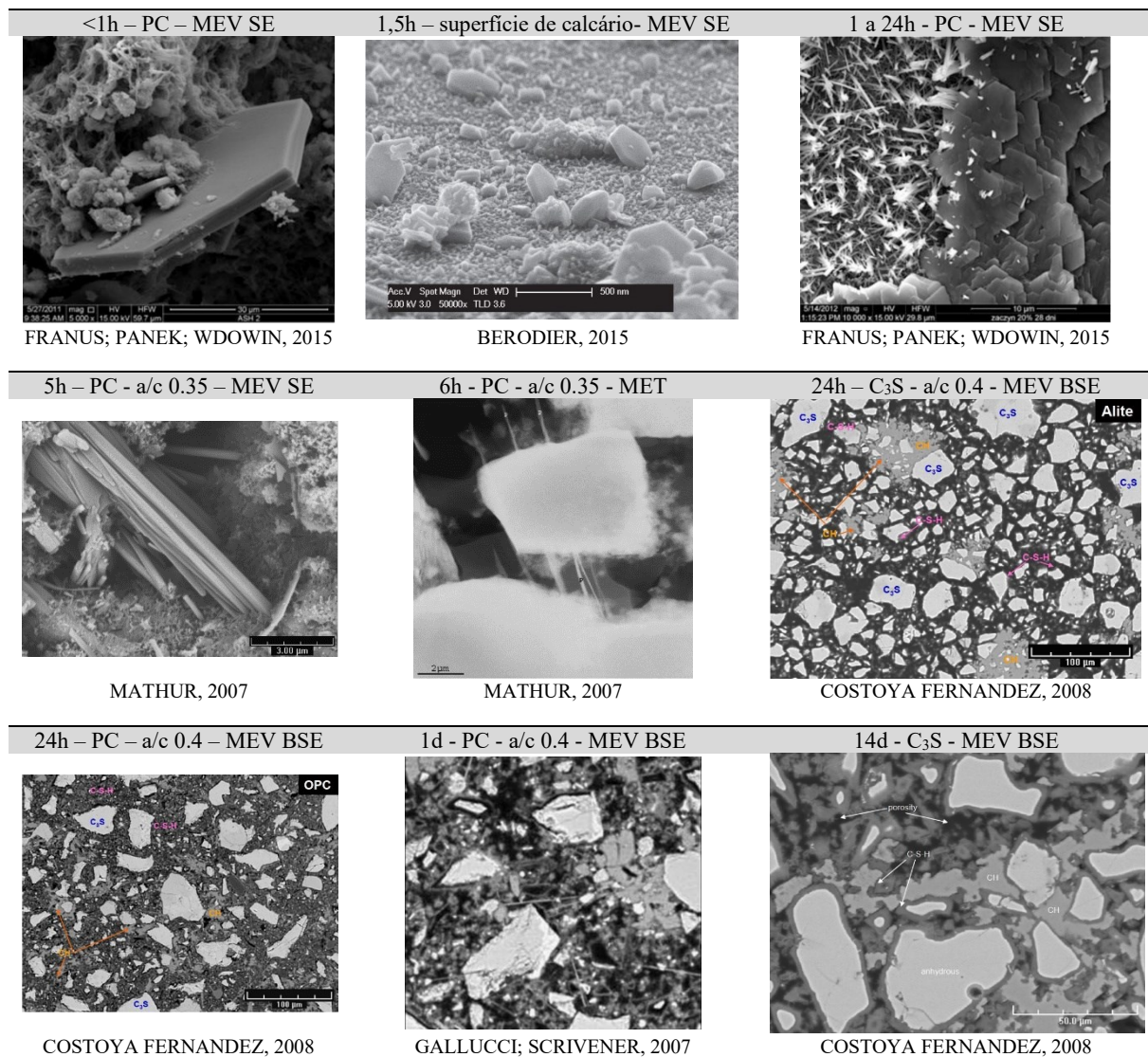


Figura 26 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET) de portlandita em diversos tempos de hidratação, por diferentes autores. SE - secondary electrons (elétrons secundários); BSE - backscattered electrons (elétrons retroespalhados); PC - cimento Portland; a/c - relação água/cimento.

Além do C-S-H e da portlandita, as outras fases que compõem a assembleia de hidratados, identificadas como AFt e AFm, ocupam 15 a 20% do volume de sólidos hidratados (MEHTA; MONTEIRO, 2008). Como já mencionado, a **etringita** - $C_6A\bar{S}_3H_{32}$ – é a principal fase do grupo AFt. No gráfico da Figura 27 observa-se a evolução da hidratação das fases anidras com a precipitação das fases hidratadas e suas respectivas porcentagens ao longo das primeiras 1000 horas de hidratação (cerca de 42 dias).

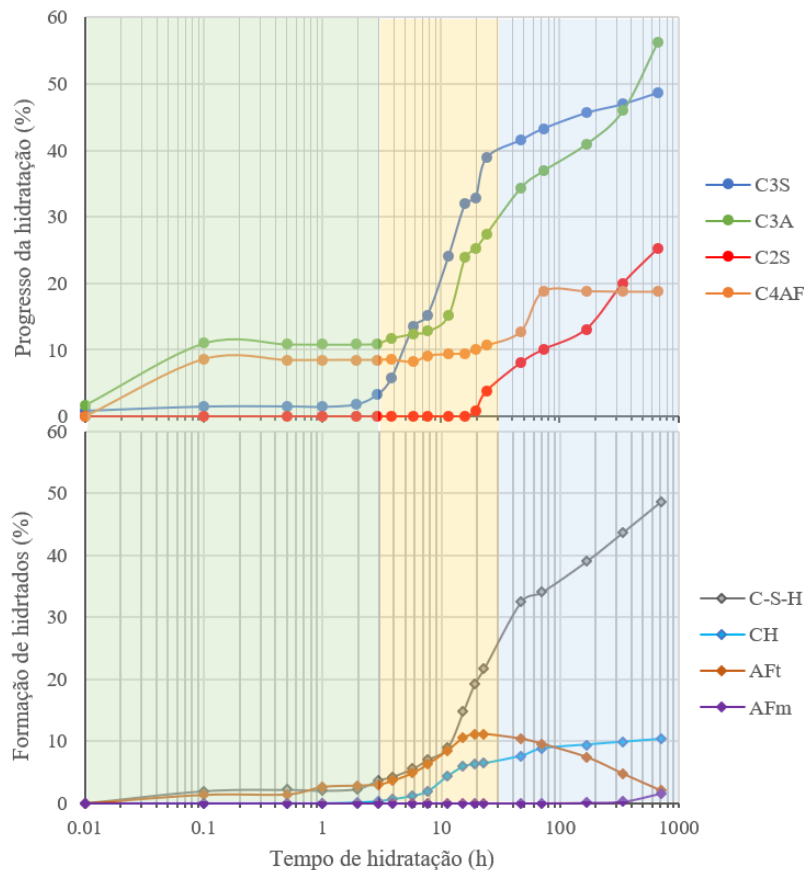


Figura 27 –Progresso da hidratação das fases anidras do cimento Portland e formação das fases hidratadas ao longo das primeiras 1000h de hidratação. *Modificado de HEWLETT; LIŠKA, 2019.* Área em verde indica período de indução; em amarelo, período de aceleração; em azul, período de desaceleração. *Fonte: HEWLETT; LIŠKA, 2019; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.*

Durante os primeiros estágios da hidratação do cimento Portland, a etringita é o produto da hidratação do C_3A com sulfato de cálcio adicionado ao cimento (5% de gipsita). A partir do período de aceleração, quando não há mais sulfato de cálcio disponível, a etringita inicia a ser consumida reagindo com o C_3A ainda anidro, formando monosulfaluminato (AFm), resultando muitas vezes em sua ausência em pastas de idade mais avançada. A formação da etringita afeta a cinética da hidratação e, conseqüentemente, a taxa de pega da pasta de cimento. Em pastas maduras, quando presente, a etringita está associada a processos destrutivos como expansão e fissuramento quando o material é exposto a sulfatos (ataque por sulfato) ou quando o sistema inicialmente recebeu

quantidade maior que a necessária de sulfato, ocorrendo a formação de etringita tardia ou secundária (BENSTED; BARNES, 2008; HARTMAN; BERLINER, 2006; HEWLETT; LIŠKA, 2019).

Sua estrutura cristalina é complexa e respeita o sistema trigonal como apresentado na Figura 28 onde, ao longo da coluna central de poliedros de cálcio e alumínio, vê-se várias ligações de hidrogênio das moléculas de água com seis colunas circundantes de tetraedros de sulfato e moléculas de água (HARTMAN; BERLINER, 2006).

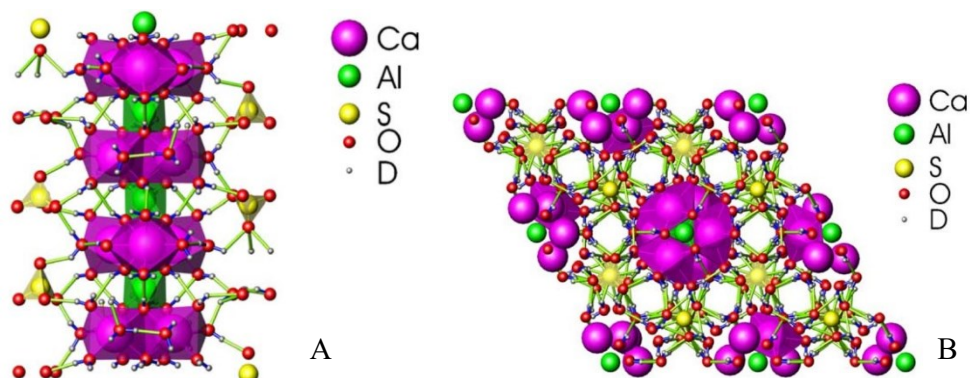


Figura 28 – Estrutura cristalina da etringita. (A) projeção ao longo do eixo c (B) projeção perpendicular ao eixo c . ‘D’ remete a deutério, um dos isótopos estáveis do hidrogênio. Fonte: HARTMAN; BERLINER, 2006.

GOBBO, 2009 também registrou a formação de etringita quando acompanhou as primeiras horas de hidratação do cimento Portland através da técnica de DRX. A partir de 2 horas de mistura foi possível identificar o pico característico da estrutura da etringita (Figura 29).

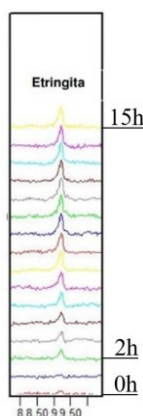


Figura 29 – Evolução da formação da etringita nas primeiras 15 horas de hidratação do cimento Portland através da comparação de difratogramas de difração de raios X (abscissa = 2θ). Fonte: GOBBO, 2009.

As fases mais importantes do grupo AFm são: **monosulfoaluminato de cálcio hidratado** ($C_4A\bar{S}H_{12}$), **monocarboaluminato de cálcio hidratado** ($C_4A\bar{C}H_{11}$) e **hemicarboaluminato de cálcio hidratado** ($C_4A\bar{C}_{0.5}H_{12}$) (HEWLETT; LIŠKA, 2019; IPAVEC et al., 2011).

A estrutura cristalina do AFm é composta de íons octaedros $M(OH)_6$, como na portlandita, mas com 1/3 dos íons M^{+2} substituídos por íon trivalente, na maioria das vezes Al e, em menor frequência, Fe. Este desequilíbrio de carga eletrônica deixa as camadas com carga positiva e,

portanto, com um espaçamento muito maior, por exemplo, que na portlandita, devido à necessidade de intercalar ânions para balancear as cargas eletrônicas. A baixa densidade reticular desses ânions proporciona espaço para moléculas de água adicionais estarem presentes na estrutura e suas quantidades são sensíveis às composições do cimento anidro e ao ambiente. No cimento Portland, os ânions no AFm são hidróxido, sulfato e carbonato, enquanto em cimento com adições reativas, como por exemplo a escória, o ânion característico é um aluminosilicato (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007a).

Assim como para o AFt, as quantidades presentes no volume de sólido hidratado das fases do grupo AFm dependem da quantidade de C₃A e de C₄AF do cimento anidro e do grau de hidratação da pasta. Determinação dessas quantidades por DTA e DRX podem ser consideradas, no máximo, semiquantitativas uma vez que apresentam baixa cristalinidade, polimorfismo e as variações em suas composições podem mudar a intensidade e a posição dos picos de seus padrões difratométricos (HEWLETT; LIŠKA, 2019; MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007a).

Cabe aqui ressaltar o **monocarboaluminato**: o ânion que distingue a fase é o CO₃ e, em temperatura ambiente, é a fase mais estável do grupo AFm (MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007a, 2007c). Sua presença remete à adição de filer calcário ao cimento Portland, uma vez que é composto basicamente por carbonato de cálcio e, em menor quantidade, de magnésio.

MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007b mostraram que um baixo teor de carbonatos (~7,7%) é suficiente para formar monocarboaluminato (Ca₄Al₂(CO₃)(OH)₁₂·5H₂O - resultante da reação com aluminato de cálcio hidratado) e, por isso, em cimentos com até 5% de filer calcário adicionado deve-se considerar que grande parte, ou até 100%, irá reagir com o cimento. Assim, os autores assumem que a calcita adicionada ao cimento tem papel de adição reativa, participando das reações de hidratação, e de filer inerte. A calcita que reage, afeta a distribuição de cal, alumina e sulfato e, conseqüentemente, da assembleia mineralógica da pasta hidratada (HEWLETT; LIŠKA, 2019; MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007b).

WANG et al., 2018, em artigo de revisão publicado, afirmaram que o uso de filer calcário em materiais cimentícios influencia em suas propriedades pelo seu efeito de nucleação, diluição, químico e de preenchimento (efeito filer), estes dependentes da quantidade de filer adicionado ao sistema e do tamanho de suas partículas.

Baseando-me nas leituras das referências bibliográficas consultadas durante esta pesquisa (item 3.3.2), entendo que a adição de filer calcário em materiais cimentícios tem 2 efeitos: o físico e o químico, sendo que o físico agrupa os efeitos de nucleação, diluição e filer.

JOHN et al., 2018 afirmaram que o principal efeito da adição de filer calcário é o de diluição do ligante, ou seja, a fase mineral que hidrata, p.e. clínquer, escória e pozolanas. Desde os anos 70 o filer calcário é adicionado ao cimento: Canadá determinou limite de 5% em 1983 e em 1988 a

Europa já fazia suas primeiras propostas para permitirem 20% de adição. Hoje, Europa e África do Sul são os que aceitam o maior teor de adição de filer calcário: 35% (Figura 30).

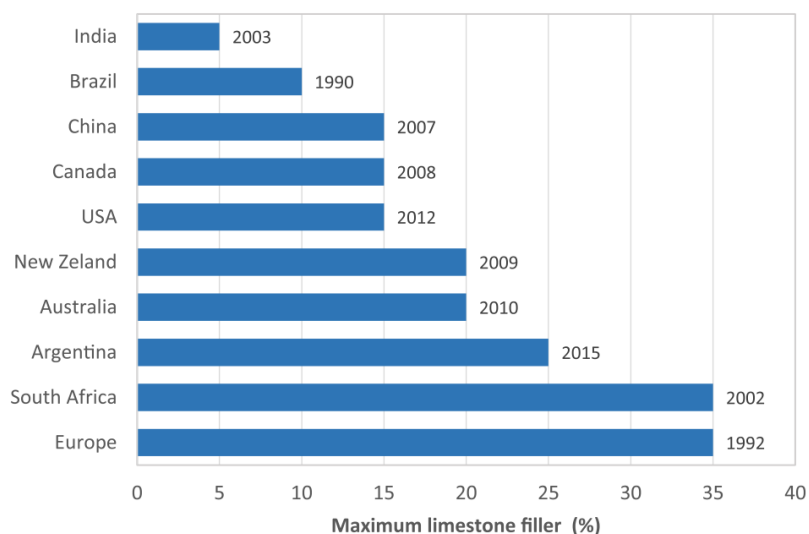


Figura 30 – Teores máximo de filer calcário (% em peso) permitidos em normas de cimento. As datas são as de primeira publicação da norma. *Fonte: JOHN et al., 2018.*

O efeito de diluição do ligante está diretamente ligado à quantidade de produto hidratado formado: maior a quantidade de filer adicionado, menor a quantidade de ligante e, portanto, menor o volume de sólidos hidratados formados. Cimentos com e sem filer e mesma relação água/sólido (a/s), apresentarão um aumento da porosidade do sistema e conseqüente redução da resistência (Figura 31). No Brasil, o cimento tipo CPIIF tem 32MPa de resistência com teor máximo de 10% de filer calcário; sem a adição de filer, o cimento chegaria a 40MPa. Isto é o resultado de não compensar o efeito da diluição (JOHN et al., 2018).

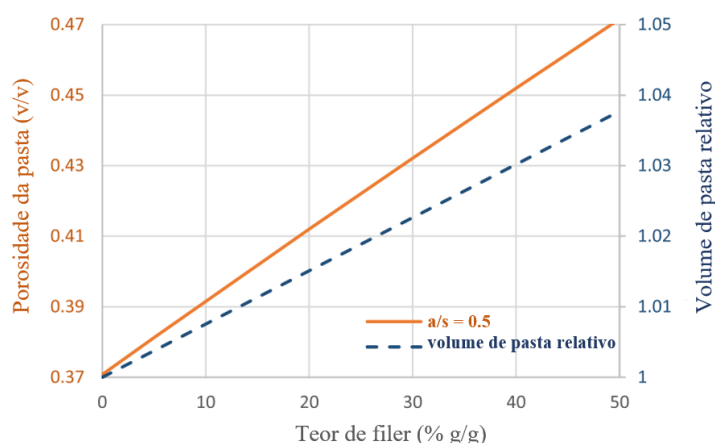


Figura 31 – Efeito de diluição na porosidade e no volume de pasta pela adição de filer mantendo-se a relação água/sólidos. Densidade do cimento Portland 3,1 g/cm³; do filer 2,6 g/cm³; água combinada 0,24 g/g ligante. *Modificado de JOHN et al., 2018.*

O efeito de diluição pode ser compensado com o aumento da finura do cimento por moagem, aumentando assim sua reatividade ou reduzindo a relação água/cimento, o que, hoje, não é

permitido pelas normas técnicas de classificação de cimentos. Assim, a primeira opção é a única possível para a indústria compensar o efeito diluição. Mas, considerando as atuais práticas industriais, onde o filer calcário, assim como a maioria das adições, é moído juntamente com o clínquer, essa solução torna-se ineficiente, uma vez que o calcário, menos resistente que o clínquer, torna-se muito mais fino. Essa diferença de granulometria impacta discretamente na resistência, mostrando que a moagem separada dos materiais e a substituição das partículas mais grossas de clínquer por filer seriam muito mais eficientes (JOHN et al., 2018).

Pesquisas recentes mostram que é possível substituir até 70% de clínquer por filer calcário mantendo a resistência à compressão. A Figura 32 mostra dados de literatura de resistências de diferentes concretos em função do teor de filer adicionado. Concretos com resistências bastante próximas podem conter de 20 a 70% de filer e concretos com mesmo teor de filer (p.e. 50%), podem apresentar resistências de aproximadamente 35 a 90 MPa (JOHN et al., 2018).

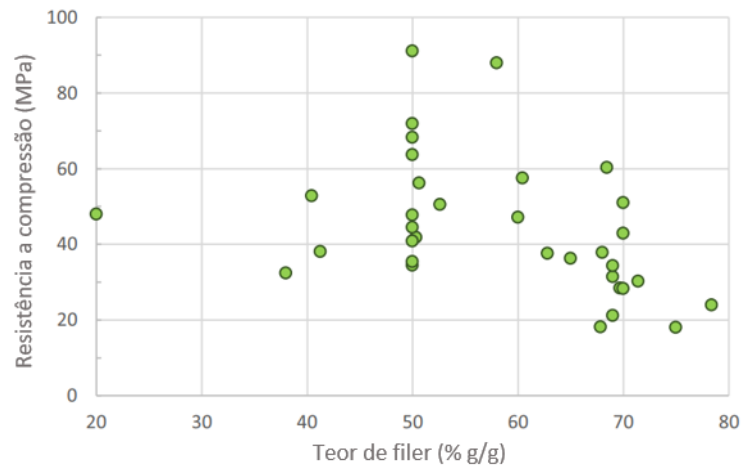


Figura 32 – Resistência à compressão de concretos em função do teor de filer. *Fonte: JOHN et al., 2018.*

Assim, a diluição deveria ser compensada pela diminuição da quantidade de água de mistura necessária para se obter o comportamento reológico desejado, tarefa complexa uma vez que a redução de água torna a mistura cada vez mais difícil de se trabalhar. O compromisso entre diminuir a água e obter um sistema que apresente uma pré-estabelecida trabalhabilidade está baseado no empacotamento das partículas e no uso de aditivos dispersantes (DAMINELI et al., 2016; JOHN et al., 2018). A Figura 33 mostra esquematicamente sistemas com e sem filer focando o comportamento reológico.

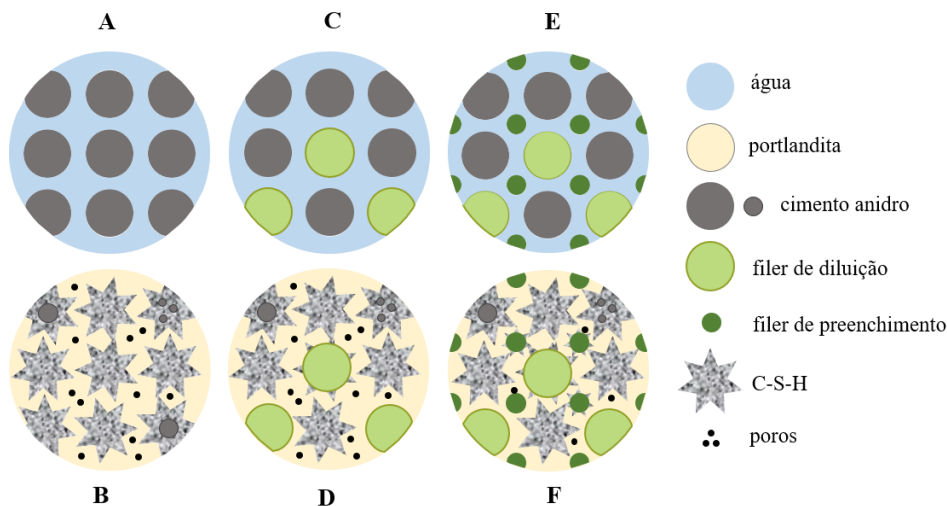


Figura 33 –Esquema da distribuição de partículas em sistemas com e sem adição de filer e suas respectivas microestruturas. (A-B) cimento sem adição de filer: distribuição não otimizada e alta porosidade. (C-D) cimento com adição de filer de diluição. (E-F) cimento com adição de fileres de diluição e de preenchimento: melhor empacotamento, menor porosidade e demanda de água. *Modificado de JOHN et al., 2018.*

O efeito de diluição é regido pela quantidade de filer adicionado, especialmente de partículas grossas (máx. 20 μ m). WANG et al., 2018 apresentam curvas de calor de hidratação de pastas com diferentes teores de filer com comportamento bastante semelhantes em relação à sua evolução (Figura 34), com destaque para a pasta com 30% de filer que mostra pico menor, mas nem por isso, deslocado. As curvas de calor acumuladas indicam uma diminuição do calor de hidratação com o aumento do teor de filer a partir das 24h.

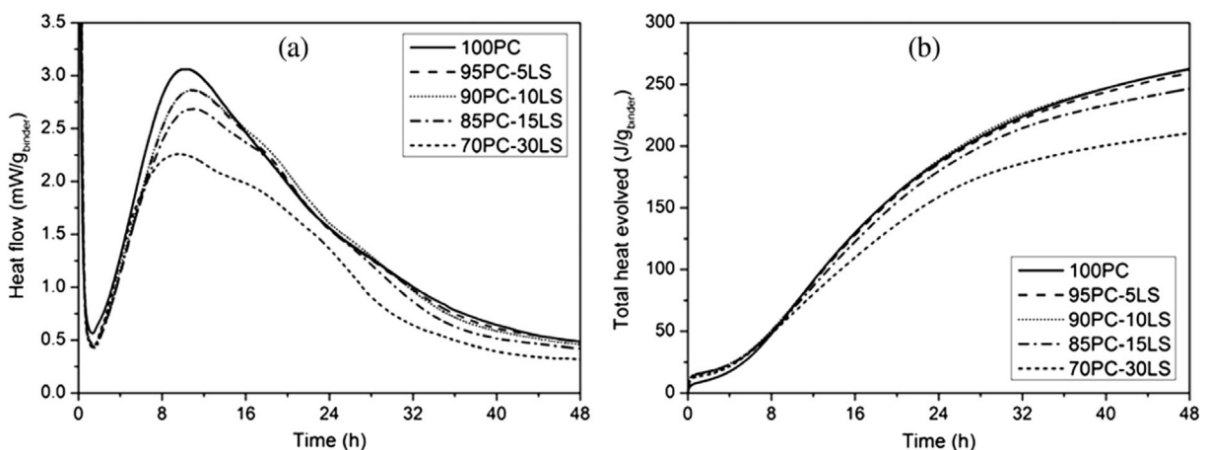


Figura 34 – Calor de hidratação em pastas de cimento Portland puro (PC) e com até 30% de filer (LS) com partículas de até 20 μ m. (a) evolução do calor de hidratação (b) curva acumulada do calor de hidratação. *Fonte: THONGSANITGARN et al., 2014.*

JOHN et al., 2018 afirmaram também que o filer calcário influencia a hidratação nas primeiras idades, reagindo parcialmente formando carboaluminato de cálcio hidratado. Pode inclusive reagir com aluminato proveniente de escórias ou pozolanas promovendo redução da porosidade.

Este efeito químico da adição de filer é influenciado pelo tamanho de partículas e pelo teor de alumina das fases C_3A e C_4AF presentes no sistema. Com partículas menores, a taxa de dissolução aumenta e os íons carbonato reagem com alumina formando monocarboaluminato, enquanto o consumo de etringita para formar monossulfato é retardado. Deve-se considerar que como as fases de aluminato estão presentes no clínquer em pequena quantidade (7 a 10% cada - Tabela 1), o efeito químico da adição de filer calcário é pequeno (KAKALI et al., 2000; WANG et al., 2018). A Figura 35 mostra a influência do tamanho das partículas de filer no calor de hidratação.

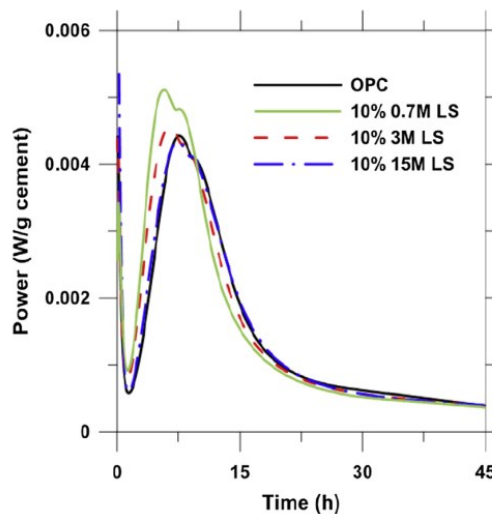


Figura 35 – Evolução do calor de hidratação em pastas de cimento Portland puro (OPC) e com 10% de filer (LS) com partículas de 0,7, 3 e 15 μ m. Fonte: VANCE et al., 2013.

O efeito filer está também relacionado ao tamanho de partícula: as maiores ou iguais às do cimento promovem uma baixa densidade de empacotamento enquanto as menores, uma alta densidade, preenchendo os vazios entre partículas e melhorando a distribuição de seus tamanhos. Esse efeito reduz a demanda de água e aumenta a resistência à compressão e a durabilidade (WANG et al., 2018). Este efeito filer seria o que JOHN et al., 2018 descrevem como uma das ações para se compensar o efeito da diluição.

O efeito de nucleação propicia locais, superfícies, onde os produtos hidratados possam precipitar, acelerando assim as reações de hidratação. O tamanho das partículas, a estrutura superficial e a quantidade de filer adicionada afetam o efeito de nucleação. Partículas mais finas oferecem mais área para os produtos hidratados se precipitarem, o grau de hidratação aumenta e maior é o calor liberado pelas reações (Figura 35).

Pastas com filer de partículas de tamanho máximo 5 μ m mostraram aumento da taxa de hidratação (pico mais alto e deslocado) se comparadas com pasta de cimento Portland puro. As curvas acumuladas mostraram que pastas com até 10% de adição de filer tiveram maior calor que as pastas de cimento puro e as com maior teor de filer adicionado (WANG et al., 2018) (Figura 36).

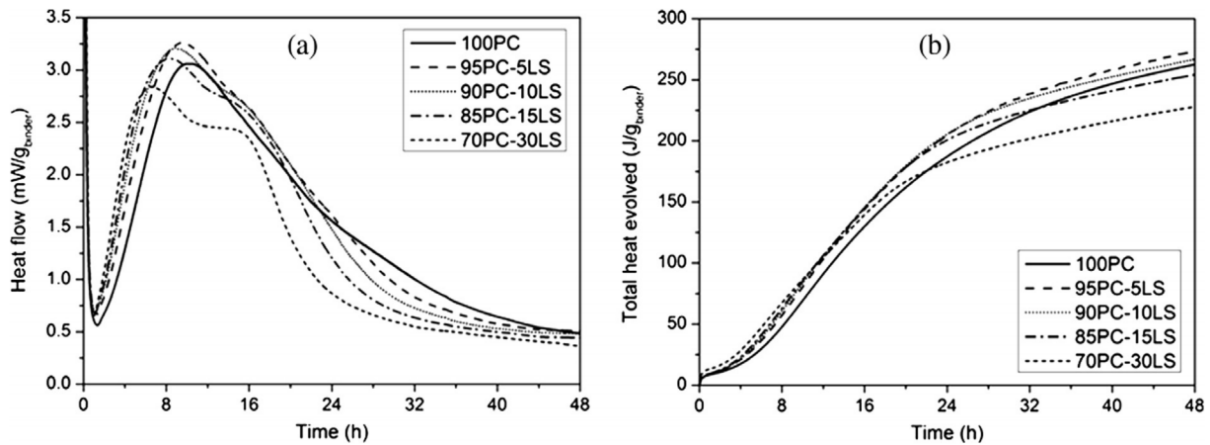


Figura 36 – Calor de hidratação em pastas de cimento Portland puro (PC) e com até 30% de filler (LS) com partículas de até 5 μ m. (a) evolução do calor de hidratação. (b) curva acumulada do calor de hidratação. Fonte: THONGSANITGARN *et al.*, 2014.

3.2.2 Hollow-shells

Uma feição típica das pastas de cimento Portland é denominada *hollow-shell* (concha vazia): estrutura que lembra um ouriço do mar podendo estar parcial ou totalmente vazia. É também denominada de "grão de Hadley" em homenagem a David Hadley que a descreveu pela primeira vez em sua tese, em 1972 (HADLEY, 1972). Hadley, na ocasião, investigava a microestrutura de pastas de cimento em contato com superfícies de rochas (quartzito e mármore) e vidro, analisando a zona de transição entre estes materiais ((HADLEY, 1972; HADLEY; DOLCH; DIAMOND, 2000). Registrou assim, pela primeira vez, a ocorrência dos *hollow-shells* e deixou a dúvida se estas feições ocorriam somente nas zonas de transição pasta-agregado ou também na pasta de cimento *bulk*, ou seja, distante dos agregados ou até sem a presença desses. Em seguida, em 1975, Bobby Barnes, em sua tese, comprovou que os *hollow-shells* ocorriam por toda a pasta de cimento, com ou sem a presença de agregados (HADLEY; DOLCH; DIAMOND, 2000).

Ambos os trabalhos de Hadley e Barnes basearam suas avaliações e conclusões em imagens de elétrons secundários - microscopia eletrônica de varredura - de superfícies de fratura da pasta de cimento (a pasta era fraturada e, em seguida, preparada adequadamente e observada ao MEV). Alguns registros de *hollow-shells* de Hadley e da própria autora (2009) estão apresentados na Figura 37.

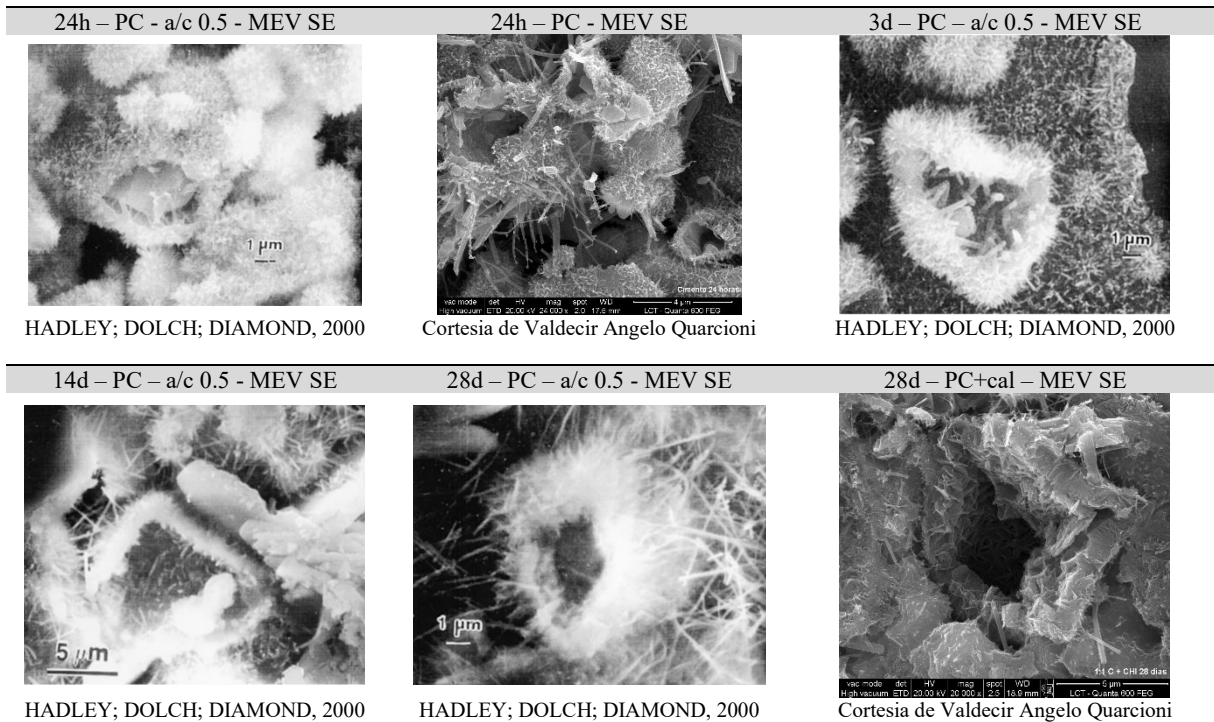


Figura 37 –Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de *hollow-shells* em diversos tempos de hidratação, superfície fraturada. SE - Secondary electrons (elétrons secundários); PC - cimento Portland; a/c - relação água/cimento.

Com o desenvolvimento da técnica de MEV e a melhoria constante dos detectores de elétrons secundários e retroespalhados, um novo modo de observação foi ganhando espaço: as amostras eram cortadas e planificadas através de polimento e depois observadas através de imagens de elétrons retroespalhados. Quanto mais esse tipo de imagem era publicada, mais se comprovava que *hollow-shells* são feições típicas do processo de hidratação do cimento e estão presentes independentemente do tempo de hidratação (HADLEY; DOLCH; DIAMOND, 2000). A Figura 38 mostra algumas imagens de elétrons retroespalhados de *hollow-shells* em superfícies polidas.

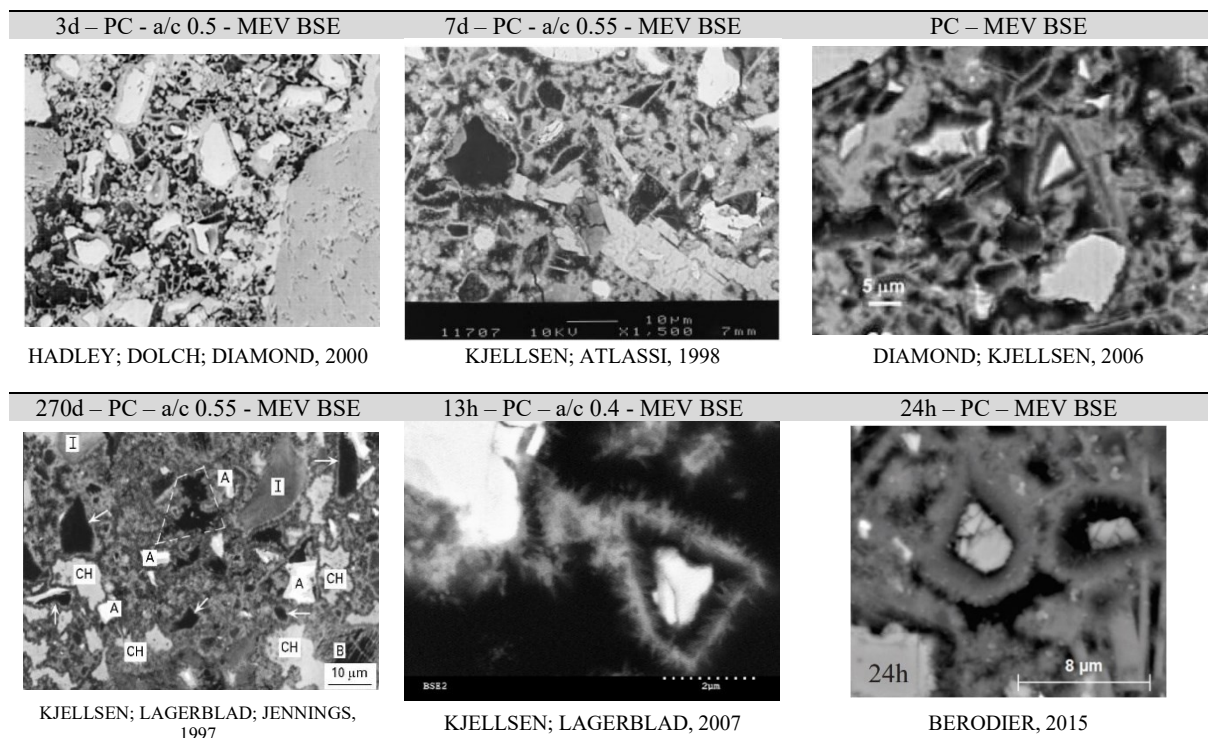


Figura 38 –Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de *hollow-shells* em diversos tempos de hidratação, superfície polida. BSE - backscattered electrons (elétrons retroespalhados); PC - cimento Portland; a/c - relação água/cimento.

Com base na evolução da microestrutura durante a hidratação (Figura 16), vários autores pesquisaram e fizeram suas propostas para o mecanismo de formação e desenvolvimento dos *hollow-shells*.

Em 1978, BARNES; DIAMOND; DOLCH, 1978 investigaram a presença de *hollow-shells* na pasta de cimento *bulk* (distante de agregados ou qualquer outra zona de interface) e através de microanálises químicas por EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry; em português Espectrometria por Dispersão de Energia) avaliaram suas composições. Para os autores, a *shell* (concha, casca ou envoltória de hidratação) apresentou uma relação Ca/Si maior (5.5 e 4.6) que o grão anidro remanescente (3.7), quando presente, e este não tinha Al e S em sua composição. Concluíram que autores prévios já haviam observado *hollow-shells* mas interpretado como locais onde o grão anidro remanescente havia sido arrancado durante o fraturamento da amostra.

KJELLEN; JENNINGS; LAGERBLAD, 1996 fizeram um estudo em pastas de cimento usando MEV tradicional (câmara de amostras em alto vácuo) e MEV ambiental, que permite observar espécimes em condições de umidade e pressão diferentes das do alto vácuo. Avaliaram também superfícies polidas, previamente impregnadas com resina epóxi. Uniram técnica e preparação de amostras para avaliarem a origem dos *hollow-shells*, no intuito de provarem que não eram resultado do arrancamento de grãos anidros durante a preparação de amostras (fraturamento) e sim, feições típicas do processo de hidratação. Com imagens de elétrons retroespalhados

mostraram *hollow-shells* preenchidos por resina epóxi, comprovando que o processo de polimento das amostras durante sua preparação não havia arrancado o grão anidro remanescente. Concluíram que pequenos grãos de cimento hidratam completamente, deixando as *shells* vazias e grãos maiores podem deixar anidros em seu interior. As *shells* vazias podem ainda ser a parte superior ou inferior de uma *shell* maior, uma vez que amostras polidas proporcionam avaliações por MEV em 2D. Por último, indicaram que os grãos remanescentes em *shells* eram sempre de alita e não de belita.

KJELLEN; LAGERBLAD; JENNINGS, 1997, através de imagens de elétrons retroespalhados de superfícies polidas de pastas de cimento, mostraram uma preferência de formação da *shell* de hidratação ao redor da fase alita (Figura 39).

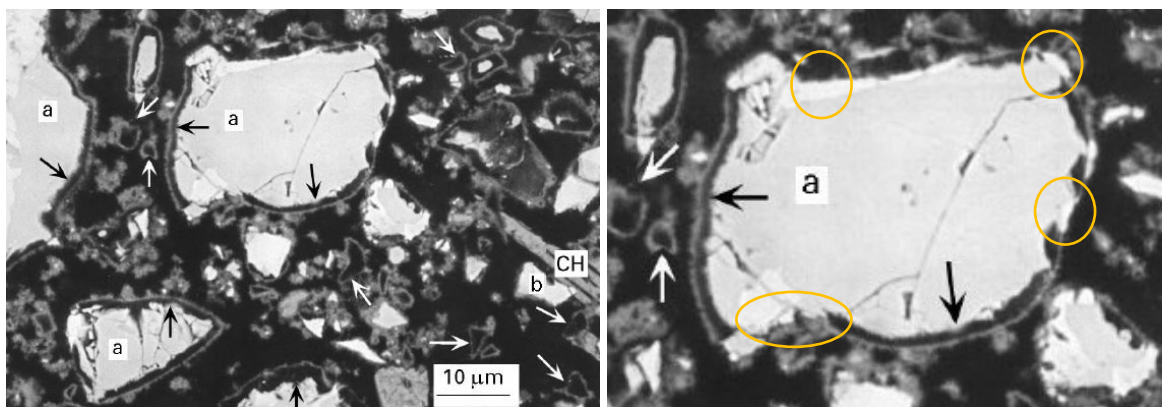


Figura 39 – Imagem de elétrons retroespalhados - pasta de cimento, a/c 0.55, 1 dia de hidratação. a = alita, b = belita, CH = portlandita, flechas brancas = *shells* vazias, flechas pretas = *shells* parcialmente preenchidas com anidros, círculos amarelos = regiões do grão sem alita e que a *shell* não se destaca da superfície. Modificado de KJELLEN; LAGERBLAD; JENNINGS, 1997.

Os autores viram que a belita, somente aos 270 dias de hidratação, mostrou a formação de produtos hidratados ao seu redor. Estes produtos hidratados podem se formar *in situ* ou migrarem para o exterior do grão formando a carapaça e deixando as estrias internas da estrutura típica da belita (Figura 40). Propuseram também que as *shells* vazias podem ser preenchidas por produtos da hidratação ao longo do tempo, principalmente por portlandita - CH - e fases AFm e AFt e, conseqüentemente, a quantidade de *hollow-shells* diminui ao longo do tempo de hidratação. Concluíram que menor é a relação água/cimento, menor é a quantidade de *hollow-shells* presente.

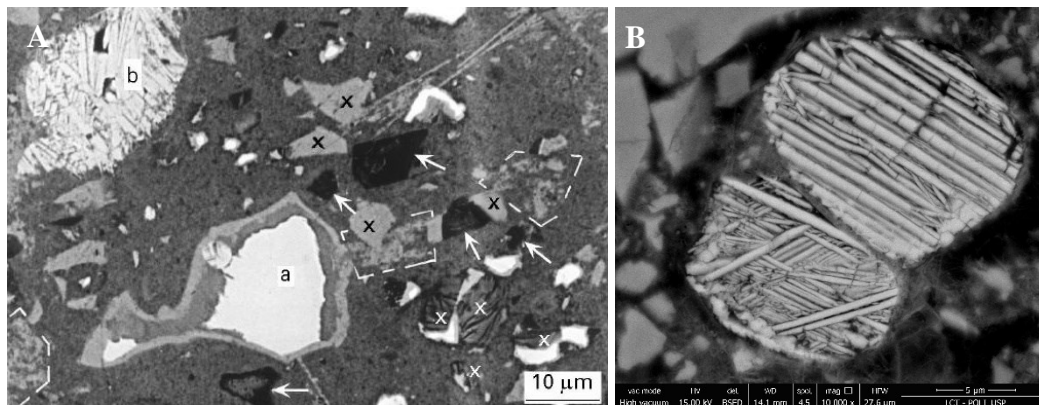


Figura 40 – Imagem de elétrons retroespalhados. (A) pasta de cimento, a/c 0.3, 270 dias de hidratação; a = alita, b = belita, flechas brancas = *shells* vazias, X brancos = fases AFm, X pretos = portlandita; belita parcialmente hidratada, com sua estrutura estriada e alguns espaços vazios ao redor. Fonte: KJELLSSEN; LAGERBLAD; JENNINGS, 1997. (B) pasta de cimento, a/c 1.05, com 70% de filler calcário, 28 dias de hidratação; belita parcialmente hidratada, com carapaça de hidratados ao redor. Fonte: própria autora.

Em 1999, KJELLSSEN; ATLASSI, 1999 avaliaram *hollow-shells* através de MEV, MIP e isotermas de dessorção. Com as isotermas, puderam concluir que os *hollow-shells* devem permanecer saturados ao longo da hidratação uma vez que os poros menores da pasta desidrataram antes no processo de dessorção. A justificativa pode ser que os *hollow-shells* só são drenados uma vez que os pequenos poros de sua carapaça (poros de gel do C-S-H) o sejam. Os autores, avaliando os resultados de MIP concluíram que é difícil a detecção dos *hollow-shells* pela técnica, pelo chamado efeito "*ink-bottle effect*" (item 4.2.5) pelo mesmo motivo anterior: a conexão da parte interna da carapaça com o exterior deve estar atrelada aos poros de gel do produto hidratado (C-S-H).

Cinco anos depois, KJELLSSEN; JUSTNES, 2004 compararam imagens de elétrons retroespalhados de pastas de cimento Portland e de pastas de C_3S (alita), todas com relação a/c 0.4 e idades de 1 e 28 dias. Notaram que nas pastas de alita a presença de *hollow-shells* era mais restrita, em grãos menores que $5\mu\text{m}$ e que *shells* vazias não eram feições comuns. Para o estudo, usaram microscópios eletrônicos com fonte de emissão de campo (FEG - *field emission gun*) e convencional e concluíram que estudos de seções polidas de pastas de cimento de alta resolução requerem "*um grau ainda maior de perfeição na arte de preparação de amostras*". Os autores constataram a presença de *hollow-shells* em ambas as pastas com 1 dia de hidratação e contato entre carapaça de C-S-H e grão de C_3S remanescente em seu interior. Compararam também as imagens de elétrons retroespalhados com as de secundários da mesma área, mostrando a textura da superfície da amostra bem preparada, sem riscos, relevos entre fases e arrancamentos (ver item 5.1.5.1).

Em 2007, KJELLSSEN; LAGERBLAD, 2007 novamente avaliaram pastas de cimento Portland e de C_3S , com idades de 7, 9, 11, 13 e 24 horas, através de imagens de elétrons retroespalhados obtidas em MEV com FEG. As conclusões foram muito parecidas com o estudo de

2004; nas pastas com idades de 11 e 13 horas, os autores perceberam grãos de Hadley mais frequentemente nas pastas de cimento Portland que nas de C_3S . Com 24 horas, pequenos *hollow-shells* foram identificados em ambas as pastas, mas *hollow-shells* maiores, apenas nas pastas de cimento Portland; nesta idade, observaram que a *shell* estava em contato com o grão anidro de C_3S remanescente (Figura 41).

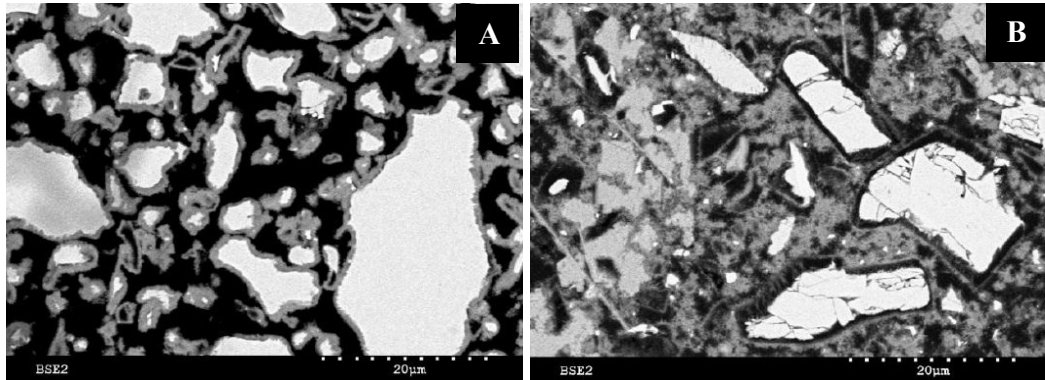


Figura 41 – Imagem de elétrons retroespalhados. (A) pasta de C_3S , a/c 0.4, 24 horas. (B) pasta de cimento Portland, a/c 0.4, 24 horas. Fonte: KJELLEN; LAGERBLAD, 2007.

No mesmo ano, MATHUR, 2007, em sua tese, estudou a microestrutura de materiais cimentícios através da técnica de microscopia eletrônica de transmissão avaliando pastas de cimento Portland, com relação a/c 0.35, com 2 a 48 horas de hidratação. Mathur não observou a formação de *shells* em pastas com menos de 6 horas, mas a partir desta idade, os *hollow-shells* estavam sempre presentes. O autor constatou que a formação das carapaças independe do tamanho do grão anidro e, para muitos dos *hollow-shells* observados, partes da carapaça parecem ser mais reativas que outras, no mesmo grão, indicando uma reatividade preferencial dos grãos anidros. Mapas de composição química elementar em pastas com mais de 10 horas de hidratação (Figura 42) mostraram que a carapaça se forma somente ao redor de grãos polifásicos, mais especificamente ao redor das partes do grão compostas por silicato e não por alumino-ferrita (Figura 43).

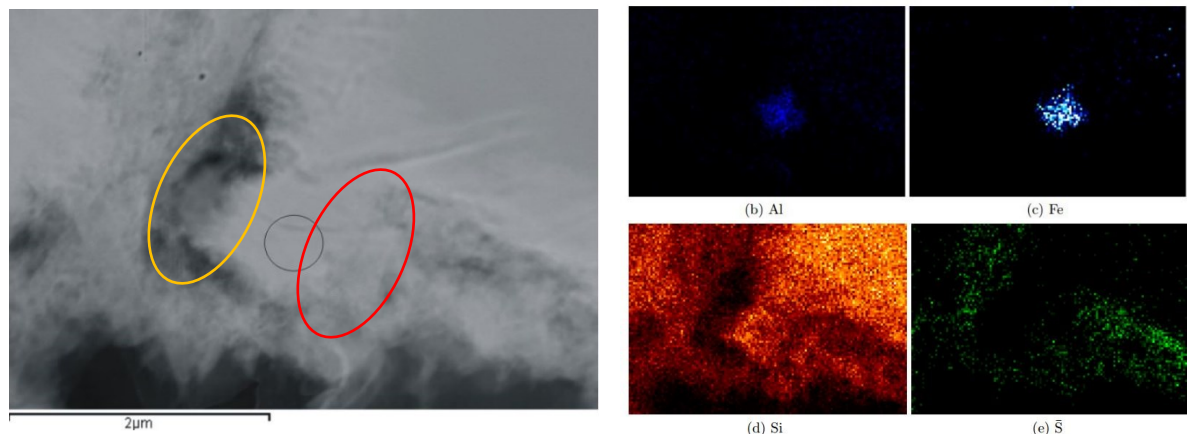


Figura 42 – Microscopia eletrônica de transmissão, campo escuro. Pasta de cimento Portland, 10 horas. Carapaça se forma ao redor de grão polifásico e se separa da superfície do grão anidro na porção composta por silicato (círculo amarelo). A porção com Al e Fe apresenta carapaça em contato com a superfície (círculo vermelho) Círculo preto indica região intersticial. Modificado de MATHUR, 2007.

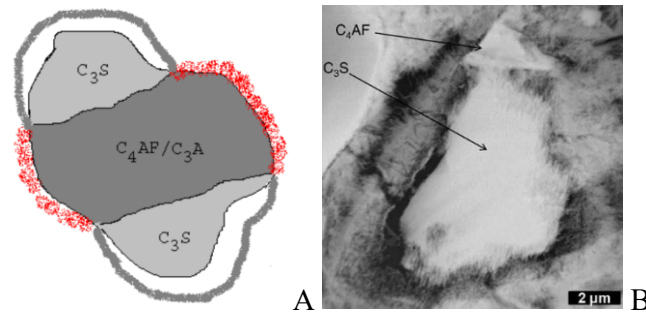


Figura 43 – (A) Esquema ilustrando a formação da carapaça de hidratação (*shell*) ao redor de grão de cimento polifásico. A separação entre carapaça e grão anidro ocorre somente em regiões onde a superfície do grão é composta por silicato - no esquema, alita, C_3S . Fonte: MATHUR, 2007. (B) Imagem análoga ao esquema de (A). Fonte: GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010.

Mathur mostrou em imagens de maior aumento que, ao contrário do que se acreditava anteriormente, as carapaças não são totalmente vazias: entre o grão remanescente de cimento anidro e a carapaça existe, um C-S-H frágil, chamado pelo autor de "*flimsy C-S-H*", faz a conexão de ambos. (Figura 44).

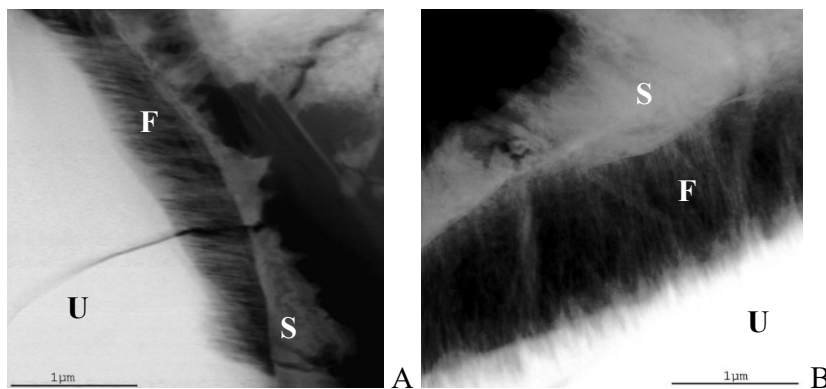


Figura 44 – Microscopia eletrônica de transmissão. *Flimsy C-S-H* preenchendo as carapaças de hidratação. U = grão anidro, F = *flimsy C-S-H*, S = *shell* ou carapaça de hidratação. (A) 10 horas; (B) 24 horas. Modificado de MATHUR, 2007.

Em amostras com 24 horas, Mathur identificou etringita, em sua forma acicular, crescendo no interior da carapaça (Figura 45). A formação de etringita indica nova fase de reação da fase aluminato, que teve sua primeira fase reativa nas primeiras horas de hidratação com a formação de pequenas agulhas de etringita. O autor relata que entre 24 e 48 horas a microestrutura muda, com o preenchimento quase que total da carapaça.

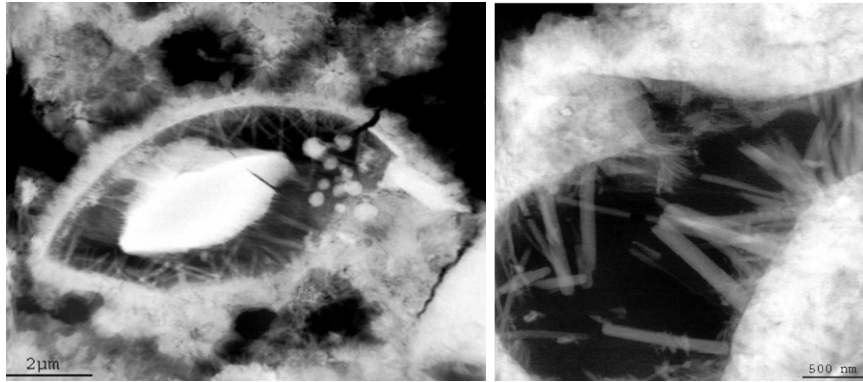


Figura 45 – Microscopia eletrônica de transmissão. Presença de agulhas de etringita dentro da carapaça em pasta de cimento com 24 horas de hidratação. Fonte: MATHUR, 2007.

Muitas das informações sobre os *hollow-shells*, principalmente sobre sua permanência em pastas maduras (mais de 28 dias de hidratação), parcial ou completamente vazios, ainda são difusas ou inexistentes. O mecanismo de como o grão anidro se dissolve completamente, "migrando para fora" da carapaça e esta permanece, mantendo a forma original do grão ainda não é conhecido (GALLUCCI; MATHUR; SCRIVENER, 2010).

3.2.3 Poros

Poros significa pequeno orifício, ducto, interstício. Um material poroso é aquele que possui poros, e por isso, um material não compacto. Poros são espaços, normalmente vazios, dentro de um sólido. A quantidade desses poros chama-se porosidade.

CALLISTER; RETHWISCH, 2015 qualificam porosidade, vazios e fissuras, como feições de dimensões entre 1 e 100mm mas, por definição, porosidade, diferente de vazios e fissuras, não é uma feição e sim a proporção de poros em determinado sólido. Os poros, considerados defeitos em um determinado material, tendem a torná-lo menos resistente, mais leve, mais permeável (se os poros forem conectados).

Na área das geociências (HAMBLIN; CHRISTIANSEN, 2003), porosidade e permeabilidade estão ligadas a sistemas de rochas que contém água, gás e óleo. A porosidade é a porcentagem do volume total de rocha constituído por poros e a permeabilidade é a capacidade da rocha de transmitir fluidos. Nas rochas existem 4 tipos principais de poros (Figura 46):

a) *espaços entre grãos de minerais* - em depósitos de areias e cascalhos, a porosidade pode variar de 12% a 45%; se grãos menores preencherem vazios entre grãos maiores ou uma quantidade significativa de material fino como argilas preencher os espaços entre os grãos menores, a porosidade é significativamente reduzida.

b) *fraturas e fissuras* - todos os tipos de rocha possuem fraturas e fissuras e, em algumas rochas densas como granitos, fraturas/fissuras são os únicos poros presentes.

c) *cavidades por dissolução* - especialmente em calcários, a atividade de dissolução normalmente remove material solúvel, formando *pits* e buracos. Alguns calcários podem apresentar alta porosidade e como a água se move pelas juntas, fissuras e planos de formação da rocha, a dissolução aumenta fraturas e desenvolve caminhos que podem se tornar cavernas ao longo do tempo.

d) *vesículas* - estão presentes em basaltos e outras rochas vulcânicas e são o resultado de bolhas de gases que ficaram presas nas rochas no momento de seu resfriamento. Normalmente ficam concentradas na porção superior do derrame, formando zonas bastante porosas.

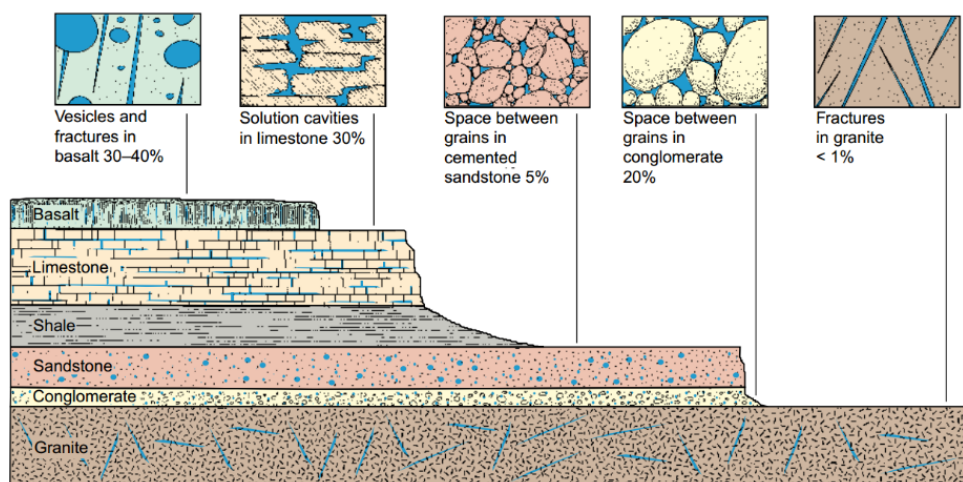


Figura 46 – Tipos de poros em rochas. Fonte: HAMBLIN; CHRISTIANSEN, 2003.

A permeabilidade nas rochas depende da viscosidade do fluido, pressão hidrostática, tamanho dos poros e principalmente do grau de conectividade dos poros. Se os poros são muito pequenos, a rocha pode ter alta porosidade, mas baixa permeabilidade, pois o fluido é incapaz de se mover entre poros muito pequenos. Rochas que normalmente têm alta permeabilidade são conglomerados, arenitos, basaltos e alguns calcários; as de baixa permeabilidade são xistos, granitos não fraturados, quartzitos (HAMBLIN; CHRISTIANSEN, 2003).

Os materiais cimentícios lembram muito as rochas, mas duas características os diferem de maneira definitiva: a mudança química e microestrutural do cimento (e quando presentes, das adições reativas) ao longo do processo de hidratação e a escala, ou seja, o tamanho dos poros, fissuras e defeitos. MEHTA; MONTEIRO, 2008 classificam os poros da pasta de cimento segundo o diagrama da Figura 47. Até 10nm, ou seja, menores que os chamados poros capilares, estão os poros e espaços lamelares da fase hidratada C-S-H (item 3.2.1), chamados poros de gel. Os poros capilares têm até 1µm; as bolhas de ar de 100µm a 1mm e os vazios e defeitos, acima de 1mm.

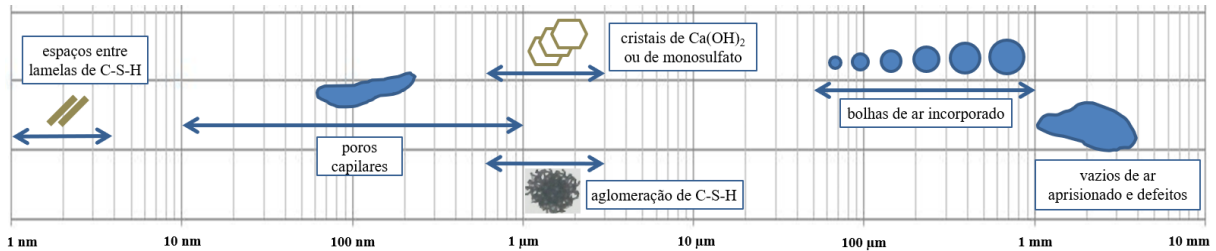


Figura 47 – Intervalos dimensionais de sólidos e poros da pasta de cimento hidratada. *Modificado de MEHTA; MONTEIRO, 2008.*

Para que se entenda a porosidade das pastas de cimento, antes é preciso entender fisicamente o que ocorre: imaginemos um volume fixo qualquer, preenchido com cimento (pó seco) e água. Imediatamente após o contato dos materiais, inicia-se a reação do cimento com a água. As partículas se dissolvem e na água saturada de íons, inicia-se a precipitação de novas fases, os produtos hidratados. Nesse processo, uma parcela do volume inicial de água, chamada água combinada, participa da composição química dos sólidos hidratados. A outra parcela ocupa o restante do volume fixo inicial, preenchendo vazios entre os sólidos que posteriormente tornam-se poros.

A quantidade de água combinada é conhecida: ~23% da massa do cimento anidro (NEVILLE, 2011). O valor pode ser estimado por estequiometria ou medido experimentalmente (POWERS; BROWNYARD, 1947) através da técnica de termogravimetria. Mas sabemos que pode variar, uma vez que dependendo do tipo de cimento, as proporções das fases anidras mudam e, portanto, muda também a estequiometria da reação delas com a água.

NEVILLE, 2011 afirma que o volume ocupado pelos produtos de hidratação é maior que o volume de cimento anidro, porém menor que a soma do volume de cimento anidro com água combinada considerando sua redução de volume de 0,254.

A proporção de água em relação à quantidade de cimento deve ser suficiente para proporcionar as reações de hidratação e dar mobilidade e espaço entre as partículas para que as reações de dissolução e precipitação ocorram sem que a pasta resultante tenha porosidade elevada. NEVILLE, 2011 afirma que, para uma amostra que cura selada, só é possível a hidratação completa do cimento quando a água de mistura for, no mínimo, o dobro da água requerida para as reações químicas, ou seja, quando a mistura tiver uma relação a/c de 0,5 em massa.

O mesmo autor mostra, através de cálculos realizados por POWERS; BROWNYARD, 1947a, como a pasta de cimento se estrutura com suas fases hidratadas e poros:

A porosidade total da pasta pode ser obtida com a seguinte relação:

$$P_t = \frac{V_p}{V_t}$$

onde: P_t = porosidade total da pasta; V_p = volume total de poros; V_t = volume total da pasta.

O volume total de poros V_p é:

$$V_p = V_{H_2O \text{ total}} - V_{H_2O \text{ combinada}}$$

onde: $V_{H_2O \text{ total}}$ = volume de água total da mistura;

$$V_{H_2O \text{ combinada}} = 0.23 \times \text{massa de cimento} \times (1 - 0.254)$$

O volume total de pasta V_t é:

$$V_t = V_c + V_{H_2O \text{ total}}$$

onde: V_c = volume de cimento e $V_{H_2O \text{ total}}$ = volume de água total da mistura.

Assim, reescrevendo a equação da porosidade, temos:

$$P_t = \frac{V_{H_2O \text{ total}} - V_{H_2O \text{ combinada}}}{V_c + V_{H_2O \text{ total}}}$$

Deve-se conhecer a densidade do cimento para o cálculo do respectivo volume.

Consideremos como exemplo: 100g de cimento, de densidade = 3,079g/cm³ e relação a/c 0.5:

$$\text{O volume de 100g de cimento é: } 100\text{g} / 3,079\text{g/cm}^3 = 32,48\text{cm}^3$$

$$\text{O volume de pasta } V_t \text{ é: } 32,48\text{cm}^3 + 50\text{cm}^3 \text{ de água} = 82,48\text{cm}^3$$

$$V_{H_2O \text{ combinada}} = 0.23 \times 100\text{g} \times (1 - 0.25) = 17,25\text{cm}^3$$

$$\text{O volume de sólidos hidratados } V_{sh} \text{ é: } V_c + V_{H_2O \text{ combinada}} = 32,48 + 17,25 = 49,73\text{cm}^3$$

O volume de poros V_p é: $50 - 17,25 = 32,75$ ou também o volume de pasta V_t menos o volume de sólidos hidratados: $82,48 - 49,73 = 32,75\text{cm}^3$

$$\text{A porosidade total é: } 32,75 / 82,48 = 0,397 = 39,7\%$$

POWERS; BROWNYARD, 1947a; NEVILLE, 2011 mostram através de resultados experimentais (determinação de isotermas de sorção) que 28% dos produtos hidratados são constituídos pela chamada água de gel, aquela entre as lamelas de C-S-H (item 3.2.1) e que, conhecendo-se esse valor, é possível determinar o volume de água de gel (A_g) através da relação:

$$0,28 = \frac{A_g}{V_{sh} + A_g}$$

Assim, a água de gel A_g resulta em 19,33cm³.

Se somarmos o volume de água de gel A_g com o volume de sólido hidratado V_{sh} temos o volume de produtos hidratados: $19,33 + 49,73 = 69,06\text{cm}^3$

O volume de água de gel é o volume de água que preenche os poros de gel. Assim, conhecemos o volume total de poros (V_p) e o volume de poros de gel (V_g). O volume de poros capilares V_{cap} pode ser calculado:

$$V_p = V_{cap} + V_g$$

Assim, o volume de poros capilares é: $V_{cap} = 32,75 - 19,33 = 13,42\text{cm}^3$

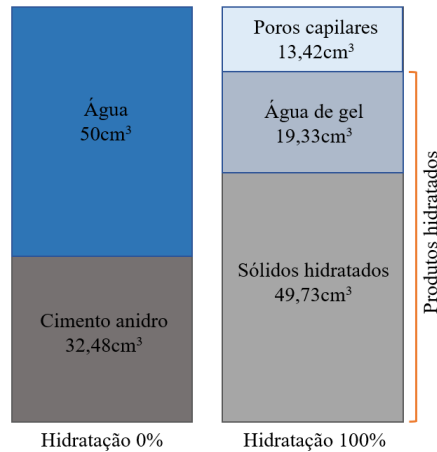


Figura 48 – Esquema da variação de volume devido à hidratação total de pasta de cimento com relação água/cimento 0,5. Modificado de NEVILLE, 2011.

Por fim, conhecendo-se o volume total da pasta e os volumes de poros capilares e de gel, calcula-se a porosidade capilar P_{cap} e a porosidade de gel P_{gel} .

$$P_{cap} = \frac{V_{cap}}{V_t} \quad \text{e} \quad P_{gel} = \frac{V_g}{V_t}$$

$$\text{Porosidade capilar } P_{cap} = 13,42 / 82,48 = 0,163 = 16,3\%$$

$$\text{Porosidade capilar } P_{gel} = 19,33 / 82,48 = 0,234 = 23,4\%$$

Assim,

$$P_t = P_{cap} + P_{gel}$$

Porosidade total é: $0,163 + 0,234 = 0,397 = 39,7\%$ como já havíamos calculado.

A porosidade é uma das características mais estudadas dos materiais cimentícios pois está diretamente ligada às suas resistências: quanto maior a porosidade, menor a resistência mecânica. Quando se trata de classificação de poros, não existe um consenso quanto às suas dimensões (MULLER, 2014) e nomenclaturas. Frente a esta heterogeneidade e para se obter uma visão geral de como o assunto é tratado pelos pesquisadores da área, comparou-se o que vários autores (37 referências bibliográficas) consideram quando se tratava de classificação dimensional de poros em materiais cimentícios. O quadro da Figura 49 mostra o resultado desta comparação e a legenda na Figura 50 mostra a nomenclatura relacionada à estas classificações dimensionais. As nomenclaturas únicas estão mencionadas no próprio quadro. Os intervalos que possuem gradiente de cor indicam que não há limite de tamanho superior e/ou inferior estipulado pelos autores.

O quadro comparativo (Figura 49) confirma a afirmação de MULLER, 2014 e nos dá noção da heterogeneidade de nomes e dimensões adotadas por diferentes autores, por mais de 40 anos, quando se trata de porosidade de materiais cimentícios.

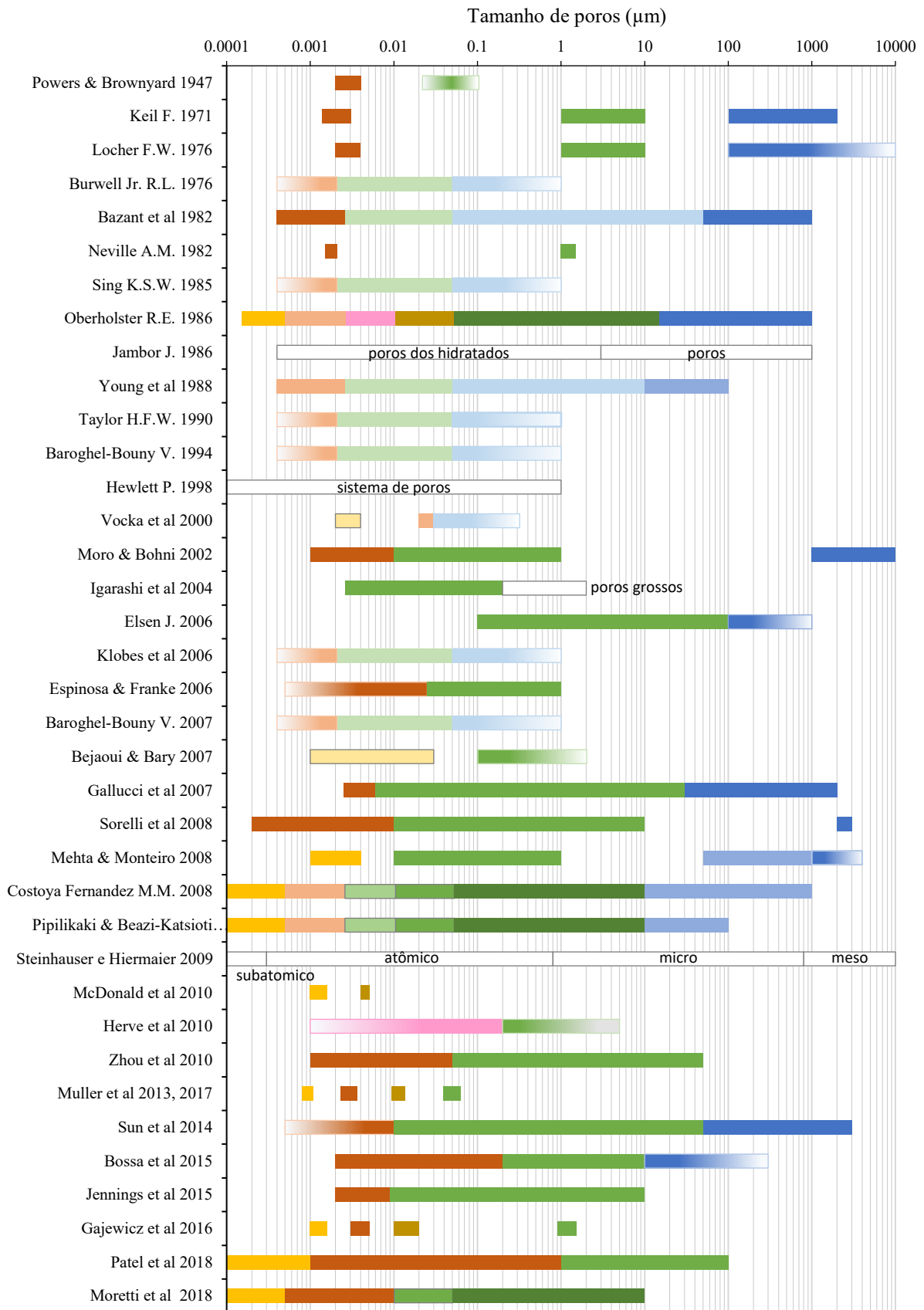


Figura 49 – Quadro comparativo da classificação dimensional de poros em materiais cimentícios adotada por 37 referências bibliográficas consultadas, abrangendo mais de 40 anos.

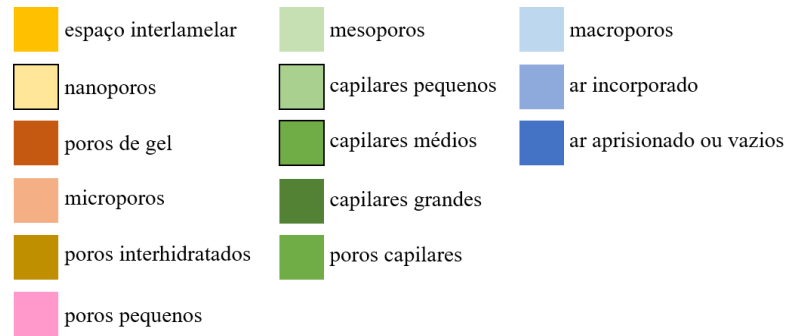


Figura 50 – Legenda de cores e respectivas nomenclaturas para o quadro comparativo da Figura 49.

Observando-se o quadro comparativo da Figura 49, a classificação para poros menores que 10nm varia: somente POWERS; BROWNYARD, 1947a e LOCHER, 1976 referem-se a "poros de gel" para aqueles entre 2 e 4nm e apenas 6 das 37 referências (16%) concordam com a nomenclatura "microporos" para poros menores que 2nm, como TAYLOR, 1990.

Para o intervalo entre 10nm e 1µm, apenas 2 das 37 referências consultadas concordam com a nomenclatura "poros capilares": MEHTA; MONTEIRO, 2008 e MORO; BÖHNI, 2002.

No intervalo de 1µm a 100µm, somente PATEL et al., 2018 classificam os poros como "poros capilares"; acima de 100µm, não há concordância entre as 37 referências.

3.2.4 Zona de transição na interface agregado - pasta de cimento - ITZ

A zona de transição na interface pasta-agregado (em inglês, *Interfacial Transition Zone - ITZ*), como o próprio nome diz, é uma feição da microestrutura de materiais cimentícios que contém agregados. A microestrutura nesta zona de transição é diferente daquela da pasta de cimento distante do agregado (em inglês, *bulk cement paste*) e, mais diferente ainda, da pasta de cimento que não foi misturada com agregado (SCRIVENER; PRATT, 1996). Como esta zona de transição é parte da microestrutura total da argamassa ou do concreto em estudo, sua identificação e caracterização não é tarefa simples.

O concreto e a argamassa, por serem heterogêneos, compostos por diferentes materiais, em especial o cimento e as adições reativas, que se transformam durante o período de hidratação, possuem várias interfaces. Algumas delas estão entre a pasta de cimento e: - os grãos de cimento anidro; - os fileres ou adições não reativas; - as partículas de agregados; - as fibras poliméricas ou metálicas, em concretos reforçados com fibras; - as barras de aço, em concretos armados (MINDESS, 1996). Vale ressaltar que neste estudo a interface estudada foi entre a pasta de cimento e as partículas de agregados em concretos. Nas pastas de cimento (sem agregados), a interface pasta-filer calcário, quando adicionado, foi considerada parte da microestrutura da pasta como um todo.

Segundo SCRIVENER, 1999 as características da zona de transição pasta-agregado são essencialmente determinadas pela natureza da pasta de cimento, dos agregados e pela forma como ambos os materiais interagem durante a mistura, a moldagem e a cura. Em concretos e argamassas, como a substituição de ligante por filer afeta as ITZs agregado - pasta (cimento, filer e água)?

SCRIVENER, 1999 identifica na ITZ 3 elementos de diferentes escalas:

1) o menor, com menos de $1\mu\text{m}$, é a ligação química formada na superfície do agregado com a pasta. Agregados reativos são sempre evitados, mas agregados calcários podem apresentar mínima reatividade. As partículas de agregados, se não reativas, podem servir como superfície para precipitação dos produtos hidratados (BERODIER; SCRIVENER, 2014; BERODIER, 2015). Um filme composto por CH e C-S-H (em inglês, *duplex film*) se forma ao redor dos agregados no momento da mistura com a água (BENSTED; BARNES, 2008). O esquema da Figura 51 mostra o *duplex film* na superfície do agregado, ao lado a zona de interface e, em seguida, a pasta de cimento *bulk*. A imagem de MEV análoga, na mesma Figura 51, mostra produtos hidratados na superfície do agregado em concreto com adição de filer calcário.

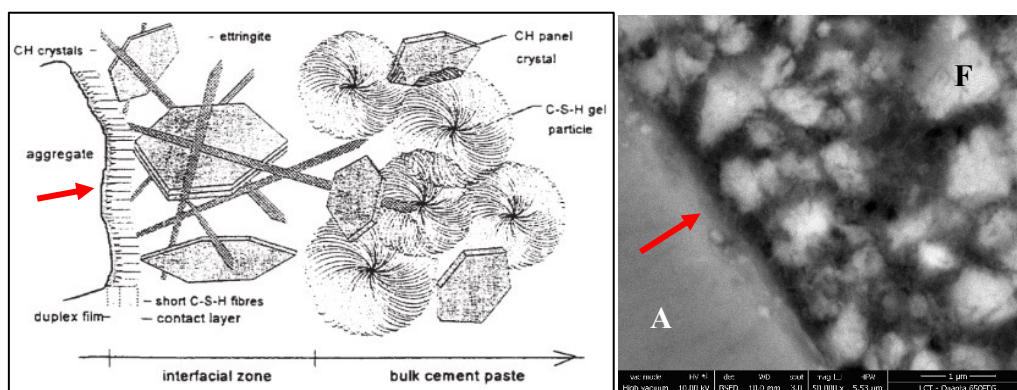


Figura 51 - Esquema mostra o *duplex film* (seta) na superfície do agregado, ao lado a zona de interface e, em seguida, a pasta de cimento *bulk*. Fonte: BENSTED; BARNES, 2008. A imagem de MEV análoga (direita) mostra superfície de agregado com produtos hidratados em concreto com adição de filer calcário; A = agregado; F = filer calcário. Fonte: própria autora.

2) efeito parede (em inglês, *wall effect*), podendo afetar uma região da pasta com algumas dezenas de micra. As partículas de cimento ou de adições, de 1 a até $100\mu\text{m}$, são várias vezes menores que os agregados; esta diferença de tamanho faz com que cada partícula de agregado seja como uma parede para as partículas finas da pasta, fazendo com que na região ao redor do agregado não ocorra o empacotamento natural das partículas. Esse fenômeno acaba gerando uma faixa ao lado da superfície do agregado que contém partículas mais finas e maior quantidade de água, resultando em uma zona de maior porosidade e, portanto, de maior permeabilidade à deletérios como, por exemplo, os íons cloreto (SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESEN, 2004; SUN et al., 2015). O esquema da Figura 52 mostra o efeito parede: **A** seria a situação ideal, com empacotamento das partículas e **B** a ação do efeito parede, formando uma faixa composta por partículas finas em

contato com a superfície do agregado. A imagem análoga de MEV exemplifica o esquema: finas partículas de filer calcário em contato com agregado, formando uma faixa de aproximadamente $9\mu\text{m}$ de espessura, em concreto com adição de filer calcário.

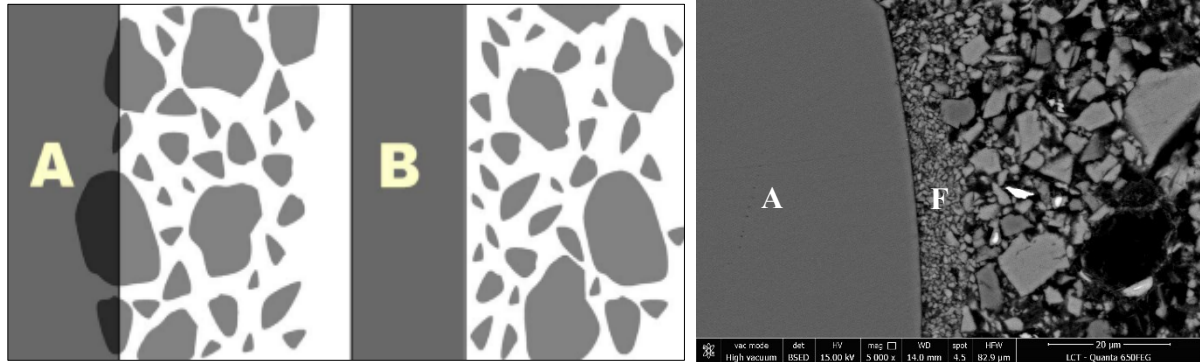


Figura 52 - Esquema ilustrando o "efeito parede": **A** seria a situação ideal, com empacotamento das partículas e **B** a ação do efeito parede, formando uma faixa composta por partículas finas em contato com a superfície do agregado. Fonte SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004. A imagem de MEV (direita) de concreto com adição de filer calcário exemplifica o esquema, com faixa de partículas finas de filer (F) acumuladas sobre a superfície do agregado (A). Fonte: própria autora.

3) feições como defeitos, vazios e exsudação (em inglês, *microbleeding*) com até $100\mu\text{m}$, mas que podem afetar regiões maiores que 1mm na pasta. O esquema da Figura 53 mostra a exsudação em concretos: uma camada fina de pasta de cimento com mais água se forma na superfície do concreto moldado (*visible bleed water*) e lentes de água ficam presas sob a parte inferior dos agregados (*internal bleed water*) durante o período de cura do concreto, uma vez que as partículas de agregado tendem a afundar e a água tende a subir (MINDESS, 1996). A exsudação pode ocorrer quando há excesso de água na formulação, ou quando não há uma proporção adequada entre os agregados graúdos e miúdos ou ainda quando vibração em excesso é aplicada ao concreto durante a moldagem. Após o período de cura, as lentes de água tornam-se vazios, muitas vezes preenchidos parcial ou totalmente por portlandita - CH.

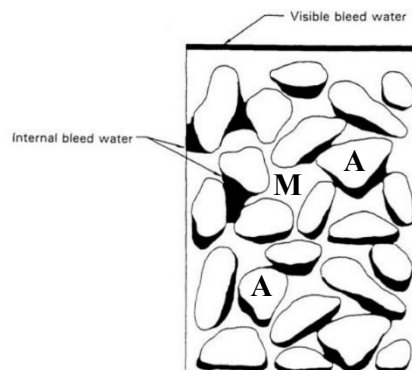


Figura 53 - Esquema ilustrando a exsudação em concretos. A = agregados; M = argamassa (pasta de cimento e agregados finos); lentes pretas = água. Modificado de: MINDESS, 1996.

SCRIVENER; PRATT, 1996 citam um estudo feito por Farran em 1956 onde a ITZ foi avaliada em modelo elaborado em laboratório, com a aplicação de pasta de cimento sobre

superfícies planas, às vezes polidas, de agregados. Apesar das vantagens - as partes pasta e agregado podem ser separadas e analisadas individualmente e também o bloco das 2 partes juntas pode ser cortado e a zona de contato, analisada - o modelo difere do concreto real por 3 motivos importantes:

a) somente 1 pedaço de agregado está presente, ou seja, não há outra partícula de agregado próxima, como aconteceria no concreto real.

b) a superfície plana e polida do agregado sob a camada de pasta de cimento favorece a formação de filme de água (*microbleeding*) na interface.

c) as partículas de agregado não estavam presentes durante a mistura. A mistura do concreto, com todos os seus componentes juntos, tem grande influência nas características das futuras ITZ após a cura do concreto.

SCRIVENER; PRATT, 1996 indicam para a avaliação da ITZ de concretos reais a preparação de seções polidas que devem ser representativas se forem grandes o suficiente. Seções polidas do concreto podem ser observadas por microscopia óptica ou eletrônica de varredura (MEV), utilizando-se elétrons retroespalhados. A desvantagem deste método de preparo é que não se sabe qual a superfície exata está sendo avaliada, ou seja, não é possível determinar o ângulo em que o plano de corte intercepta a interface pasta-agregado. A distância do agregado medida na seção (superfície 2D) será sempre maior que a distância verdadeira, em 3D (Figura 54) (SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004).

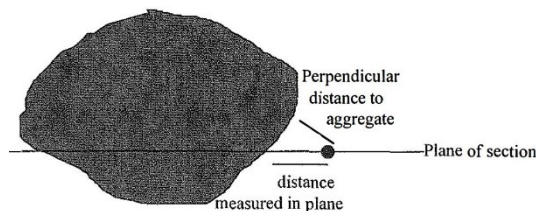


Figura 54 - Esquema ilustrando o efeito do corte, no preparo de seções polidas, nas medidas da distância do agregado, ou seja, na espessura da ITZ. Fonte: SCRIVENER, 1999.

Algumas técnicas como difração de raios-X (DRX) e porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP) caracterizam a pasta de cimento dos concretos determinando as fases minerais presentes e sua porosidade e tamanho de poros, mas a relação destas características com a ITZ do concreto será apenas uma inferência. A técnica mais utilizada para avaliar ITZ, em concretos reais, é a microscopia (SCRIVENER, 1999; SCRIVENER; PRATT, 1996). Para obtenção de informações de áreas do concreto com alguns centímetros, utiliza-se a microscopia óptica através da qual pode se avaliar defeitos de moldagem, bolhas de ar, fissuras e distribuição das partículas de agregados graúdos. Para um estudo mais detalhado da ITZ, a microscopia eletrônica de varredura, através de imagens de elétrons retroespalhados é a mais utilizada.

SCRIVENER, 1999; SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004 afirmam que o desafio em caracterizar a ITZ de concretos reais é medir e avaliar a microestrutura média, ou seja, a mais representativa daquela formulação em razão de sua heterogeneidade.

Assim, 4 parâmetros da técnica de microscopia eletrônica de varredura que influenciam sobremaneira os resultados para avaliação da ITZ devem ser considerados:

1) *qualidade da preparação da seção polida do concreto*: a seção polida deve conter parte representativa do concreto em estudo. O polimento da superfície que será analisada no MEV deve garantir: superfície plana da seção polida como um todo, superfície dos agregados e da pasta de cimento sem riscos e arrancamentos e, principalmente, que não haja relevo (diferença de altura) entre a pasta e os agregados (materiais de dureza diferentes que, normalmente, respondem ao polimento de forma diferente - item 4.2.7.1). A seção polida bem preparada garantirá que os níveis de cinza da imagem de elétrons retroespalhados retratem de forma fiel a microestrutura analisada.

2) *resolução das imagens de BSE*: a imagem coletada deve ter resolução suficiente para que análises de imagens possam ser realizadas com qualidade e segurança para que durante o processamento das imagens informações originais não sejam perdidas. A resolução também influencia o tamanho da área representada na imagem e o tempo de aquisição das imagens.

3) *magnificação das imagens de BSE*: deve ser determinada em função do tamanho das feições presentes e materiais constituintes do concreto, em função do número de imagens que representará aquela determinada formulação e em função do tempo de análise previsto. Vale ressaltar que a magnificação deve estar relacionada ao tamanho do campo representado por aquela imagem, ou seja, sua escala gráfica-numérica e não pelo número (nominal) de vezes de aumento que o MEV indica. O campo representado pelo número indicado no MEV para determinada magnificação muda de equipamento para equipamento: por exemplo, uma imagem ampliada 100x em um equipamento pode não equivaler, em área, a outra imagem ampliada também 100x em outro equipamento.

4) *número de imagens de BSE*: deve ser determinado em função da magnificação das imagens para que seja suficiente em representar o concreto em estudo.

A Tabela 3 mostra 3 destes parâmetros, e consequente tamanho de pixel, propostos por diversos autores, para avaliação da ITZ em concretos e argamassas.

Tabela 3. Parâmetros de microscopia eletrônica de varredura para avaliação da ITZ em concretos e argamassas de acordo com a literatura consultada.

Referência bibliográfica	Número de imagens	Magnificação	Resolução de imagens (px)	Tamanho do pixel (μm)
SCRIVENER; GARTNER, 1988	10	--	--	--
SCRIVENER, 1999	50-100	480x	--	--
BROUGH; ATKINSON, 2000	--	400x	512 x 512	0.60
DIAMOND; HUANG, 2001	--	500x	512 x 512	0.50
SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESEN, 2004	100	--	--	--
GAO et al., 2013	30	500x	1424 x 968	0.18
XIE et al., 2015	20	500x	1280 x 960	0.19
LARBI et al., 2016	10	1000x	1022 x 688	0.13
WU et al., 2016	40	500x	1424 x 968	0.18
BRAND; ROESLER, 2018	50	500x	1280 x 960	0.20
LYU et al., 2019	47	1000x	1280 x 960	0.15

A Figura 55 apresenta imagens de elétrons retroespalhados de zonas de transição pasta-agregado de autores que propuseram parâmetros da técnica de MEV para avaliar ITZ (Tabela 3).

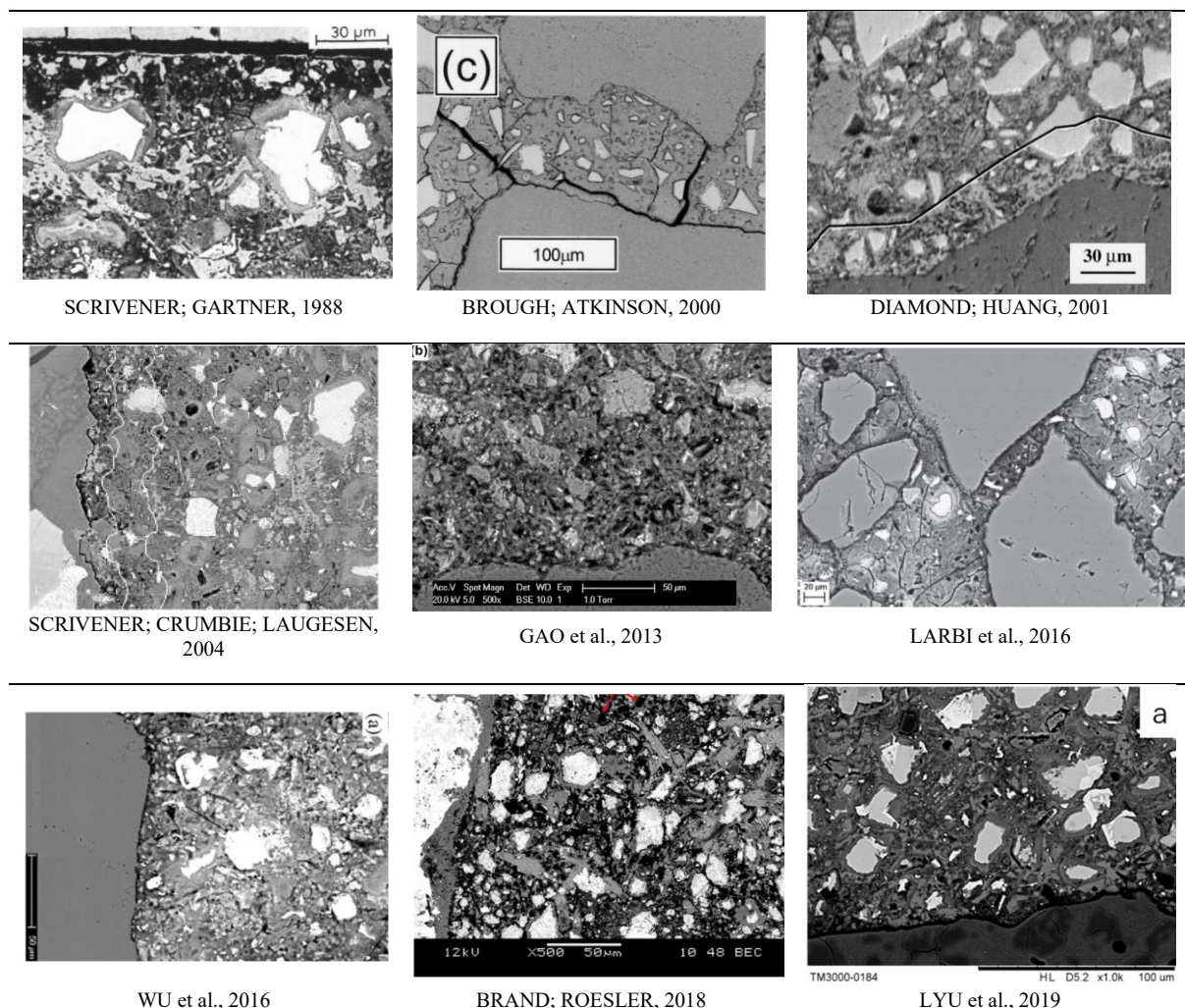


Figura 55 –Microscopia eletrônica de varredura (MEV) de zonas de transição pasta-agregado de 9 autores que propuseram parâmetros da técnica de MEV para avaliar ITZ (Tabela 3).

Para avaliação da ITZ, um dos métodos de análise de imagens mais utilizado é o chamado método das *strips* ou das faixas. Vários autores, desde 1988, vêm usando este método:

SCRIVENER; GARTNER, 1988; SCRIVENER, 1999; DIAMOND, 2001; DIAMOND; HUANG, 2001; SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004; XIE et al., 2015; WU et al., 2016; LYU et al., 2019.

O método propõe medir a proporção dos constituintes da microestrutura (grãos anidros de cimento, portlandita, C-S-H, poros, e adições como os fileres calcário) em uma série de faixas que acompanham o contorno do agregado e a partir deste, se distanciam de forma equidistante no sentido da pasta *bulk*. A segmentação da imagem de BSE é feita com base no nível de cinza e a intersecção das *strips* com a imagem segmentada permite calcular a proporção de cada constituinte naquela faixa específica (Figura 56). Quando esta proporção se mantém aproximadamente constante entre as faixas, considera-se região da pasta *bulk* (Figura 57). SCRIVENER, 1999 afirma que as *strips* devem ser finas o suficiente para retratarem as mudanças na microestrutura, que ocorrem na ordem de 10 μ m e que faixas muito finas podem aumentar a variabilidade das medidas entre as imagens analisadas em função da heterogeneidade do concreto. Assim, indica uma espessura ideal da *strip* de 3 μ m. DIAMOND, 2001 descreve detalhes de como aplicar o método das *strips* - escolha aleatória dos grãos de agregados, comprimento das *strips*, número de pixels ideal para a *strip* - e cita a possibilidade de estudar a ITZ ao redor de todo o grão de agregado unindo várias *strips* do mesmo grão.

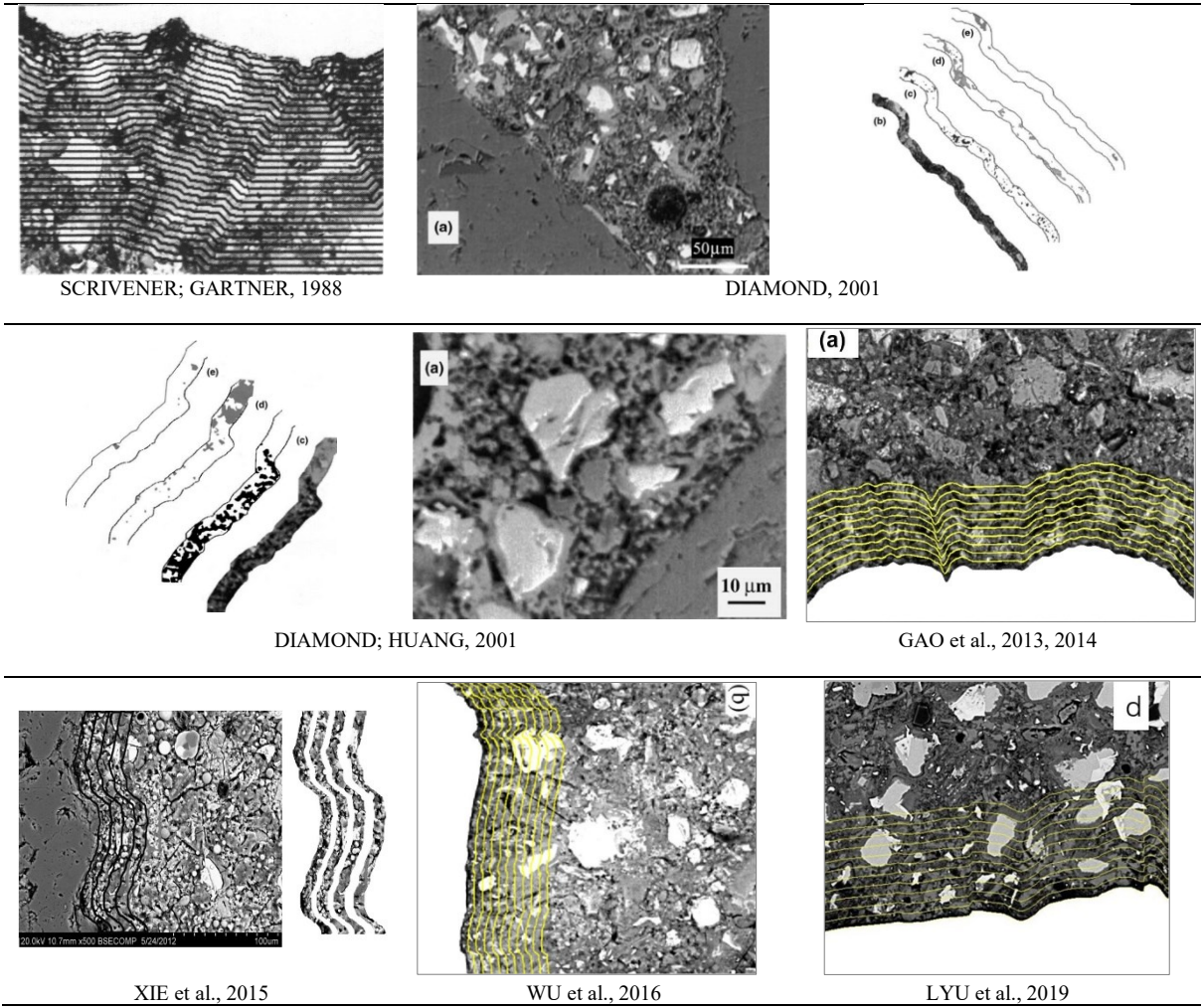


Figura 56 –Método das *strips* para avaliação da ITZ em concretos e argamassas ilustrado por diferentes autores.

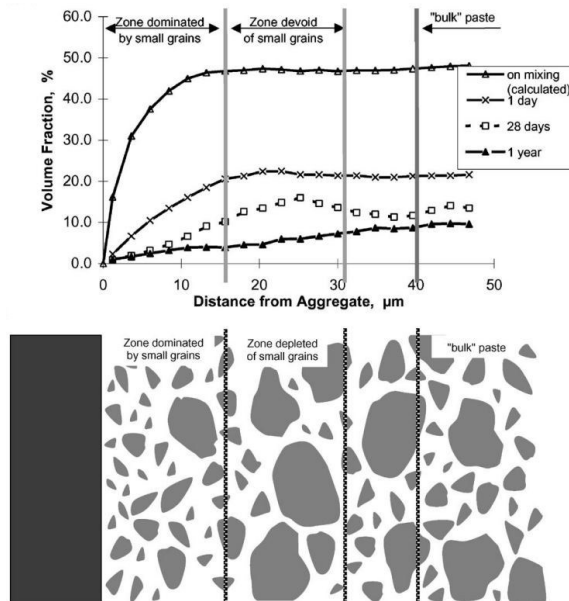


Figura 57 – Distribuição de grãos anidros na ITZ de concretos ($a/c=0.4$) com delimitações de faixas com grãos finos (até $15\mu\text{m}$), grossos (de 15 a $30\mu\text{m}$) e da pasta de cimento *bulk*. Fonte: SCRIVENER; CRUMBIE; LAUGESSEN, 2004.

Alguns exemplos de resultados obtidos através do método das *strips* na avaliação da ITZ estão na Figura 58. Na Figura 58-A, vê-se a porcentagem dos grãos anidros de cimento, da portlandita e da porosidade da pasta de cimento em função da distância medida a partir da superfície do agregado (granito com biotita, calcário dolomítico e grossulária) até 70 μm , em *strips* de 3 μm . A porosidade, na faixa de 0 a 30 μm varia de 30 a 10%. A partir dessa distância até 70 μm , se estabiliza e o valor varia de 5 a 10% dependendo do tipo do agregado. Em Figura 58-B a ITZ avaliada é de um concreto de 100 dias, com relação a/c 0.5. A porcentagem dos grãos anidros de cimento, da portlandita e dos poros em função da distância a partir do agregado até 90 μm foi calculada em *strips* de 10 μm . A porosidade na faixa de 0 a 40 μm varia de 10 a 7% e a partir dessa distância até 90 μm , se estabiliza com valor pouco maior que 5%. O gráfico da Figura 58-C apresenta a distribuição da porcentagem de portlandita em função da distância a partir da superfície do agregado de concreto com relação a/c 0.4 em 3 idades: 1 dia, 28 dias e 1 ano. Vê-se que até 15 μm os dados de 28 dias e 1 ano se sobrepõem e se destacam dos valores do concreto com 1 dia de mistura. Mesmo assim, a quantidade de portlandita para as 3 idades varia pouco na faixa de 15 a 50 μm : 5 a 7%. Já na faixa de 0 a 15 μm a quantidade varia de 5 a 13%. Na Figura 58-D 2 componentes da microestrutura da ITZ de argamassas são avaliados. A porcentagem dos grãos anidros de cimento e de poros em função da distância a partir do agregado até 50 μm foi calculada em *strips* de 5 μm . Do contato com o agregado até 10 μm distante, os poros diminuem de 45 para 30% e os grãos anidros passam de pouco menos de 10 a 15%. Uma segunda faixa pode ser delimitada dos 10 μm até 30 μm com poros alcançando 25% e grãos anidros, 18%. Deste ponto até 50 μm , os valores de ambos os componentes se aproximam ficando entre 20 e 25%.

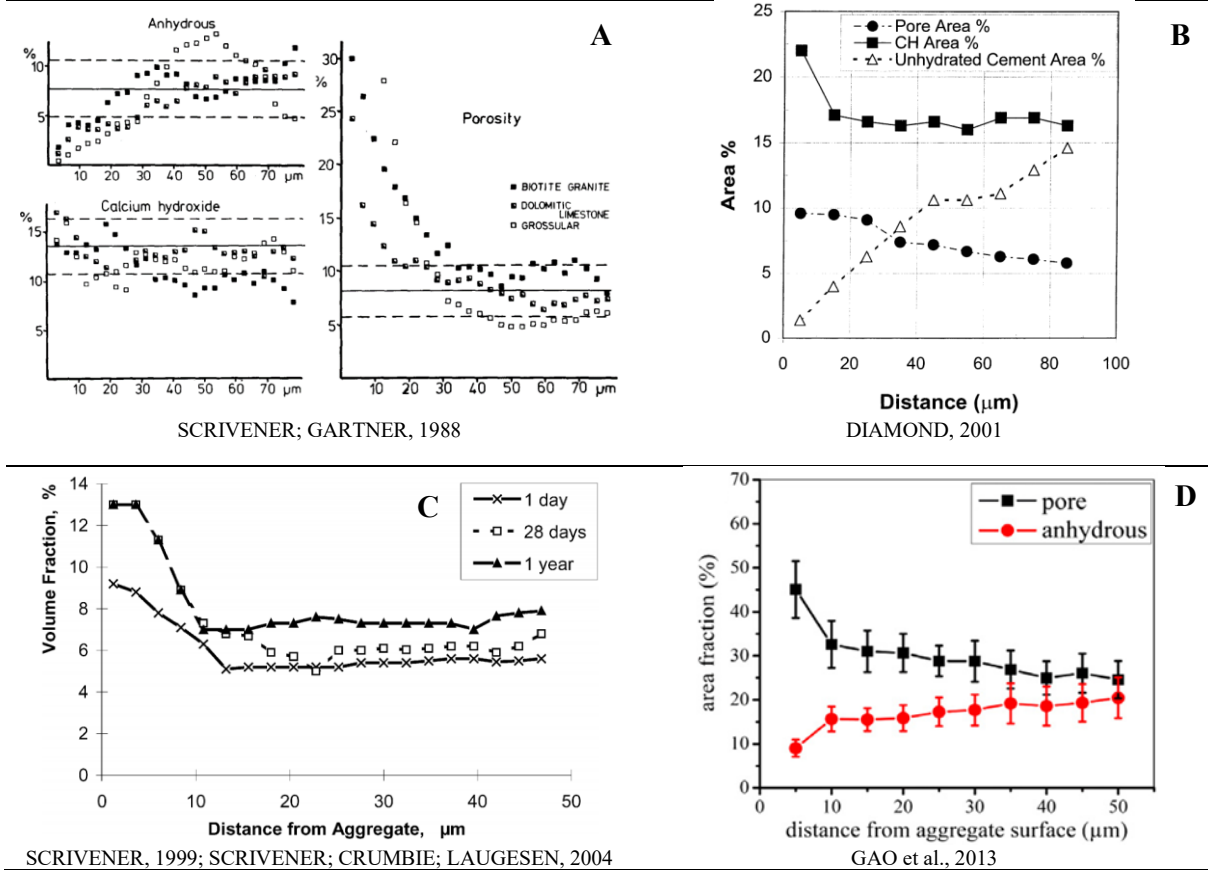


Figura 58 – Exemplos da literatura de resultados obtidos aplicando-se o método das *strips* na avaliação de ITZ de concretos (A, B e C) e argamassa (D).

A importância do estudo da ITZ em concretos e argamassas está na compreensão de sua heterogeneidade e do quanto ela participa da microestrutura global do material (também heterogêneo) e influencia o seu desempenho. MEHTA; MONTEIRO, 2008 observam que mantendo-se teor de ligante, relação a/c do sistema e idade de hidratação, quanto maior o tamanho do agregado, mais alta será a relação água/cimento na zona de transição e, conseqüentemente, menos resistente e mais permeável seria o material.

A ITZ influencia a resistência e a durabilidade dos concretos. Ela propicia maior porosidade, maior quantidade de defeitos e maior quantidade de portlandita cristalizada na região onde a pasta de cimento deve aderir às partículas de agregado, diminuindo a aderência e tornando o concreto menos resistente. Através da sua porosidade e defeitos, torna-se um caminho preferencial para dispersão de tensões quando o concreto está sob stress e para agentes externos como ar e água contribuindo para sua deterioração (corrosão de armaduras e carbonatação).

As adições minerais, segundo BENSTED; BARNES, 2008, podem afetar as características da ITZ de 2 formas: - o empacotamento das partículas pode ser densificado se o tamanho das adições for muito menor que das partículas de cimento; - a hidratação pode ser afetada caso as adições sejam reativas ou sirvam como superfícies onde os produtos hidratados possam se desenvolver.

O estudo das ITZ de concretos com baixo teor de ligante (substituição de cimento por filer calcário), tópico desta pesquisa, deve contribuir para o avanço do conhecimento deste assunto pois trata-se de tema inédito.

3.3 Metanálise dos dados da literatura consultada

Durante o desenvolvimento desta pesquisa, muitos artigos de periódicos científicos foram consultados. Para compor uma base de dados que refletisse a principal pauta deste estudo, a caracterização da microestrutura de materiais cimentícios, foram selecionados 272 artigos que abordaram: a) técnicas de caracterização, principalmente quando eram as mesmas técnicas utilizadas neste estudo; b) materiais cimentícios, principalmente quando tratavam de pastas de cimento; c) materiais cimentícios com adições, principalmente quando a adição era filer calcário.

A base de dados elencou em cada artigo consultado, os autores, a data da publicação, o periódico, o país do primeiro autor, as técnicas de caracterização, os materiais, as adições (quando os materiais eram cimentícios), os teores de filer calcário adicionado aos materiais cimentícios, as relações água/cimento, além de outras informações.

3.3.1 País do primeiro autor e periódicos

A base de dados elaborada elencou o país referente ao primeiro autor de cada artigo selecionado. Ao todo foram identificados 31 países, sendo que Estados Unidos, Suíça, Reino Unido, Brasil, França, China e Noruega representam, juntos, 70% dos 272 artigos. O gráfico da Figura 59 mostra a distribuição dos artigos nestes 31 países e o da Figura 60, a contribuição de cada país.

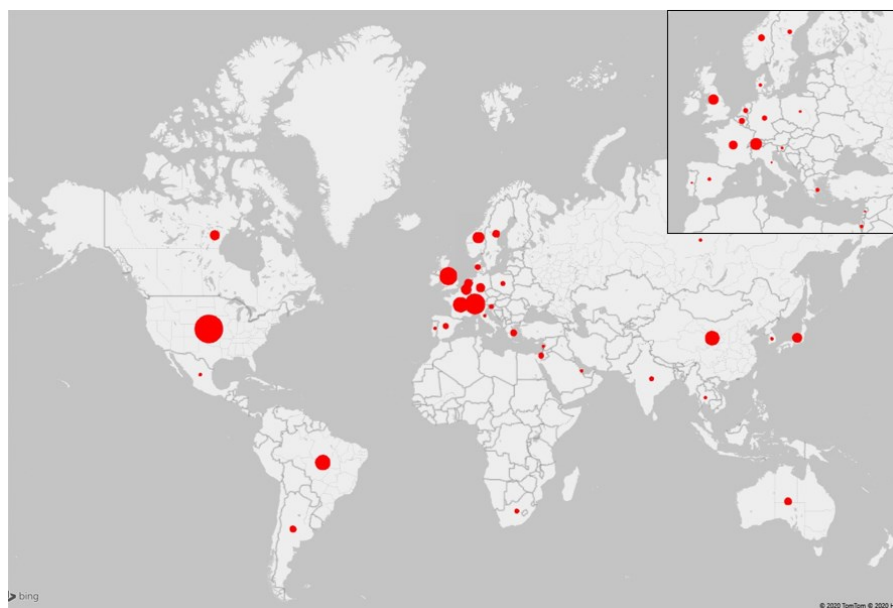


Figura 59 – Países referentes ao primeiro autor dos 272 artigos que compõem a base de dados elaborada.

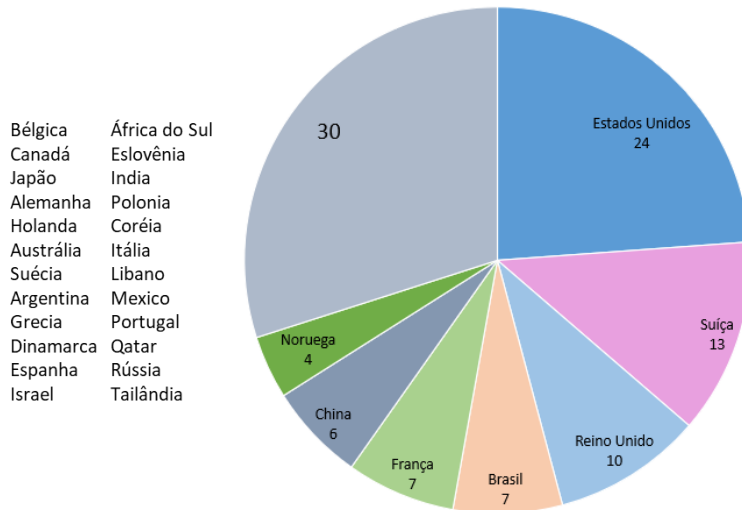


Figura 60 – Porcentagem de artigos de países que representam 70% da base de dados. A lista a esquerda é dos países que compõem os 30% restantes.

Foram listados os periódicos de todos os 272 artigos selecionados, totalizando 65. A Figura 61 mostra a porcentagem de artigos de 18 periódicos que, juntos, representam 82,7% da base de dados e estão listados à direita do gráfico. Os 17,3% restantes correspondem a 47 periódicos que tiveram, cada um, apenas 1 artigo selecionado. A lista de todos os artigos está apresentada no final deste capítulo (item 3.3.4).

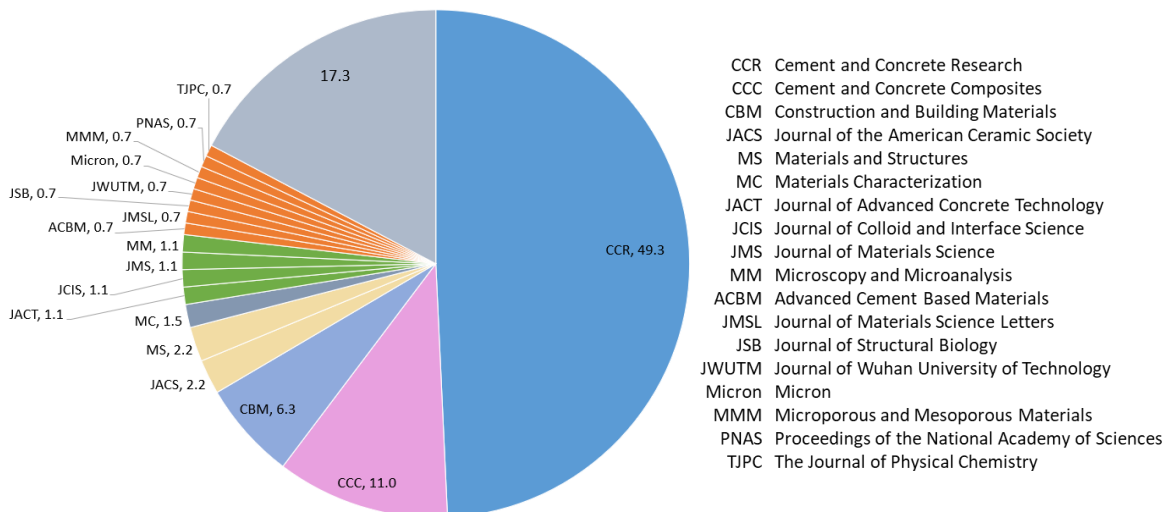


Figura 61 – Porcentagem de artigos dos 18 periódicos (lista à direita) que representam 82,7% da base de dados. Os 17,3% restantes representam outros 47 periódicos.

3.3.2 Materiais cimentícios e adições

Em cada um dos artigos selecionados foi elencado o tipo de material que os autores estudaram. No caso de materiais cimentícios, identificou-se se foram utilizadas adições e quais. Lembrando que as adições aqui englobam as reativas e as não reativas. Na Figura 62 vê-se a distribuição das adições em porcentagem de artigos que as mencionam. Mais da metade dos artigos

selecionados (63,6%) citam materiais cimentícios puros, estudados sem adições, e outros tipos de materiais, como rochas. O restante dos artigos (36,4%) cita materiais cimentícios com adições.

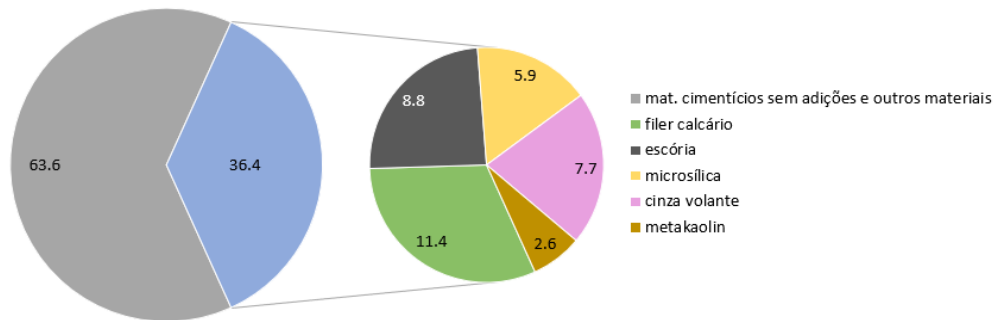


Figura 62 – Porcentagem de artigos que estudam adições reativas e não reativas em materiais cimentícios.

É importante lembrar que em um único artigo, podem ser estudadas mais de uma adição. Na análise dos dados, deve-se levar em conta os critérios de busca e seleção dos artigos durante esta pesquisa, como explicado no início deste capítulo.

Especificamente para estudos com pasta de cimento, 148 artigos dos 272 selecionados mencionam este material cimentício e apenas 23 estudam pasta de cimento com adição de filer calcário. A Figura 63 mostra a porcentagem desses artigos. Deve-se esclarecer que dentro do conjunto de artigos que estudam pasta de cimento com e sem filer calcário, pode haver inserção de outras adições.

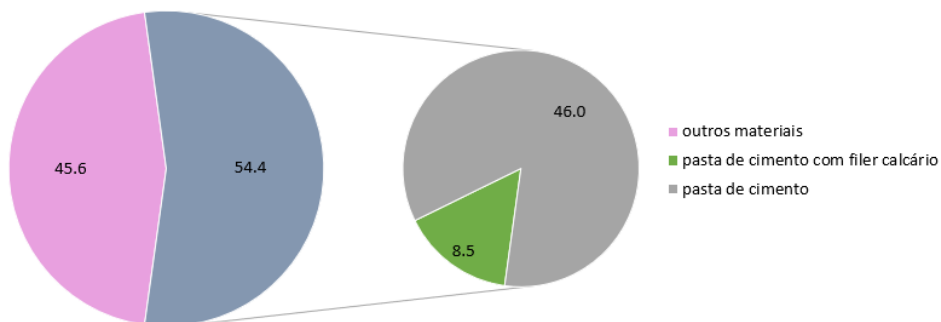


Figura 63 – Porcentagem de artigos que estudam pasta de cimento com e sem adição de filer calcário.

Dentre os artigos que mencionam o uso do filer calcário, independentemente do tipo de material cimentício, foram elencados os teores, em porcentagem de massa, do filer adicionado. A Figura 64 mostra a porcentagem de citação desses teores, agrupados em 10 classes.

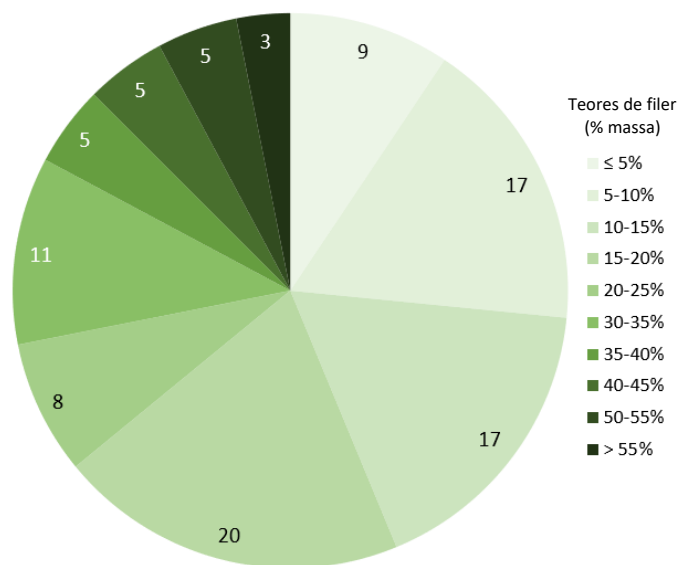


Figura 64 – Porcentagem de citações de teores de filer (% massa) adicionado em materiais cimentícios.

Nos artigos onde foram avaliadas pastas de cimento com e sem adição de filer calcário, foram elencadas e classificadas as relações água/cimento citadas. A Figura 65 mostra a distribuição discreta e acumulada da contagem das relações água/cimento, expressa em porcentagem, considerando-se um total de 115 para pasta de cimento sem filer e 40, com filer.

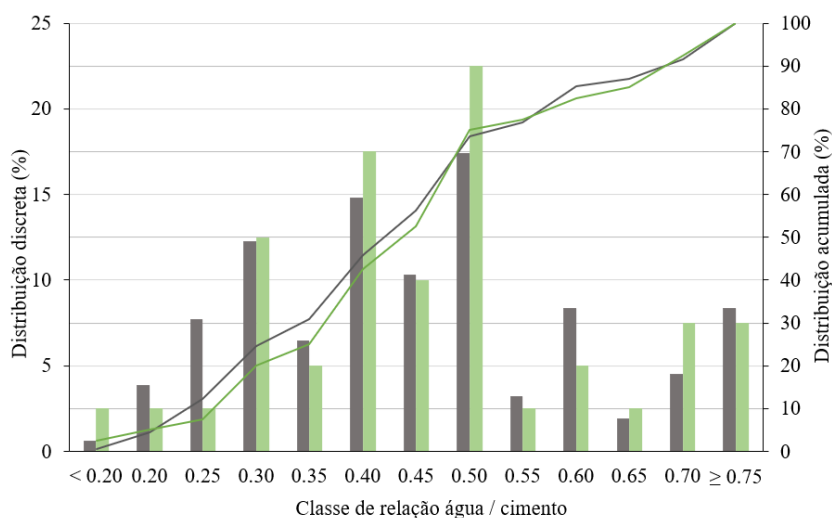


Figura 65 – Distribuição discreta e acumulada da contagem (%) das relações água/cimento de pastas de cimento com filer (verde) e sem filer (cinza). O valor que identifica a classe está contido na própria.

3.3.3 Técnicas de caracterização

A base de dados elaborada elencou as técnicas laboratoriais utilizadas pelos autores de cada artigo selecionado. Ao todo foram identificadas 29 técnicas, citadas em mais de 1 artigo (Figura 66). Outras 8 técnicas foram mencionadas, cada uma, em apenas 1 artigo e por isso não participam do gráfico da Figura 66.

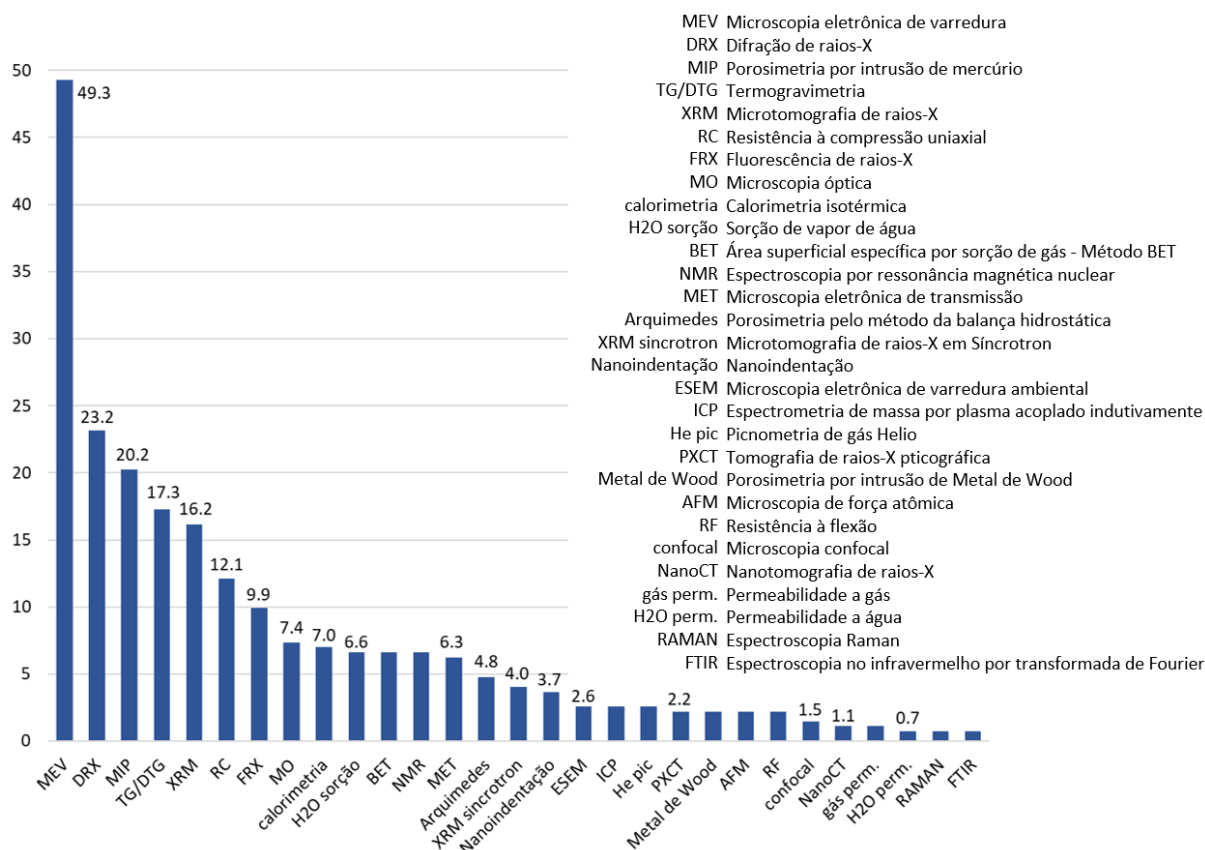


Figura 66 – Porcentagem de artigos que citam uma ou mais técnicas laboratoriais das 29 elencadas na base de dados.

A microscopia eletrônica de varredura é citada em quase metade dos artigos selecionados que compõem a base de dados. Frente a este cenário, deve-se considerar os critérios de busca e seleção dos artigos durante a pesquisa: MEV, XRM (microtomografia de raios-X) e MIP (porosimetria por intrusão de mercúrio) foram as principais técnicas utilizadas neste estudo e, por isso, foram palavras-chave na busca de dados e referências bibliográficas.

É importante ressaltar que as siglas referentes à cada técnica algumas vezes remetem ao nome em português e outras, em inglês, seguindo o modo como as técnicas são referenciadas no cotidiano dos laboratórios utilizados durante esta pesquisa.

No gráfico da Figura 66 é possível separar as técnicas em 3 conjuntos em função da porcentagem de artigos que as citam: o primeiro, entre 49,3 e 9,9%, o segundo entre 7,4 e 3,7% e o terceiro entre 2,6 e 0,7%. Considerando os critérios de seleção dos artigos, é interessante observar como algumas técnicas se complementam na caracterização da microestrutura, principalmente de materiais cimentícios, como DRX, TG/DTG, RC, FRX. Estas técnicas não foram o tema principal de seleção de artigos, mas aparecem citadas em muitos deles, como a DRX, mencionada em 23,2% dos 272 artigos da base de dados.

3.3.3.1 XRM – Microtomografia de raios-X

A microtomografia de raios-X, citada por 16,2% (Figura 66) dos artigos selecionados, foi tema importante durante a pesquisa de dados da literatura, principalmente pela raridade de sua aplicação na caracterização da microestrutura de pastas de cimento.

O principal dado relacionado a esta técnica é o tamanho do pixel que forma a imagem adquirida, pois baseando-se neste dado é que as imagens retratam de maneira fiel, ou não, as feições da microestrutura estudada. Assim, identificou-se quantos artigos forneceram o tamanho do pixel das imagens adquiridas e quais estes tamanhos. O gráfico da Figura 67 mostra a porcentagem desses artigos.

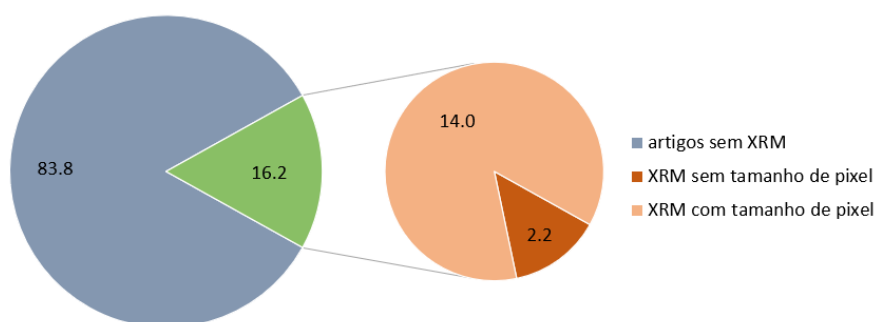


Figura 67 – Porcentagem de artigos que citam a técnica XRM e o tamanho de pixel da imagem adquirida.

Os 2,2% dos artigos que não citam o tamanho do pixel das imagens de microtomografia de raios-X correspondem a 6 artigos, listados abaixo com respectiva data de publicação, periódico e país do primeiro autor.

Autores	Data	País	Periódico
Cnudde & Boone	2013	Bélgica	ESR - Earth-Science Reviews
Fan & Li	2013	USA	ICSHM - International Conference on Self-Healing Materials
Lyu et al	2019	China	CCC - Cement and Concrete Composites
Moro & Bohni	2002	Suíça	JCIS - Journal of Colloid and Interface Science
Oliveira et al	2012	Brasil	ARI - Applied Radiation and Isotopes
Pang et al	2018	China	CBM - Construction and Building Materials

Dentre os 38 artigos (14%) que citaram a técnica XRM e o tamanho do pixel da imagem adquirida, foram elencados os tamanhos de pixel como mostra a Figura 68. Deve-se ressaltar que nestes 38 artigos, os materiais estudados pelos autores nem sempre foram materiais cimentícios e 11 artigos utilizaram a técnica associada à luz síncrotron (pontos circulados em vermelho na Figura 68). A identificação dos artigos que utilizaram XRM em linha de luz síncrotron é importante pois nesta condição, normalmente é possível adquirir imagens de alta resolução, ou seja, com tamanhos de pixels menores daqueles adquiridos em microtomógrafos de laboratórios tradicionais.

No gráfico da Figura 68 vê-se o tamanho do pixel das imagens adquiridas nesta pesquisa (ponto verde), utilizando-se microtomógrafo de laboratório (item 4.2.8) para estudo de microestrutura de pastas de cimento com adições de filler calcário.

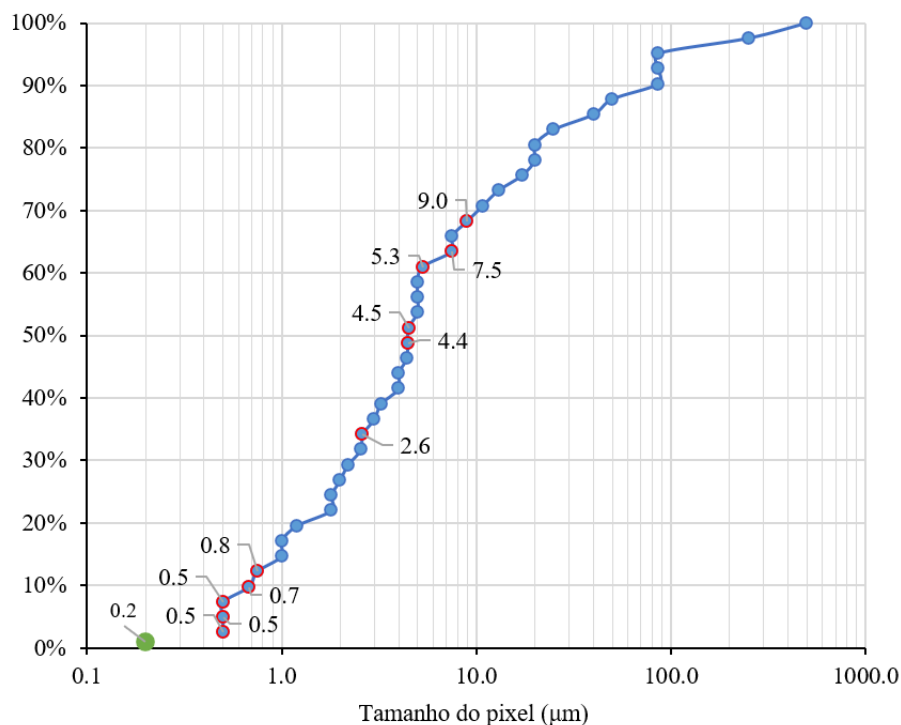


Figura 68 – Porcentagem acumulada dos artigos que citam tamanho de pixel de imagens de XRM. Pontos circulados em vermelho indicam XRM em síncrotron com respectivas etiquetas. Ponto verde indica tamanho de pixel adquirido nesta pesquisa.

Estes 38 artigos que citaram o tamanho do pixel das imagens de XRM estão listados abaixo com respectiva data de publicação, país do primeiro autor, periódico e tamanho do pixel.

Autores	Data	País	Periódico	Pixel (μm)
Promentilla et al	2008	Japão	JACT - Journal of Advanced Concrete Technology	0,5
Promentilla et al	2009	Japão	CCR - Cement and Concrete Research	0,5
Sugiyama et al	2010	Japão	CCR - Cement and Concrete Research	0,5
Gallucci et al	2007	Suíça	CCR - Cement and Concrete Research	0,68
Provis et al	2012	Austrália	CCR - Cement and Concrete Research	0,75
Lu et al	2006	USA	MS - Materials and Structures	1,0; 4,0
Qian et al	2018	China	MC - Materials Characterization	1,0
Diamond & Landis	2007	USA	MS - Materials and Structures NIMPR - Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A	1,2
Appoloni et al	2007	Brasil		1,8
Bossa et al	2015	França	CCR - Cement and Concrete Research	1,81
Solling et al	2013	Qatar	SPE - Society of Petroleum Engineers	2; 3; 20
Yakimchuk et al	2015	Rússia	Bruker mCT User Meeting	2,2
Keller et al	2013	Suíça	MMM - Microporous and Mesoporous Materials	2,56
Deboodt et al	2017	USA	CBM - Construction and Building Materials	2,61
Hernandez-Cruz et al	2014	México	CCC - Cement and Concrete Composites	3,25
Reis Neto et al	2011	Brasil	RBG - Revista Brasileira de Geociências	4,0

Verges et al	2011	Espanha	SG - Sedimentary Geology	4,4
Leite & Monteiro	2016	Brasil	CCR - Cement and Concrete Research	4,44
Pavani et al	2019	Índia	JACT - Journal of Advanced Concrete Technology	4,5
Bin et al	2013	China	PED - Petroleum Exploration and Development	5,0
Moretti et al	2018	Brasil	JCP - Journal of Cleaner Production	5,0
Rattanasak & Kendall	2005	UK	CCR - Cement and Concrete Research	5,0
Rougelot et al	2010	França	CCR - Cement and Concrete Research	5,3
Burlion et al	2006	França	CCR - Cement and Concrete Research	7,46
Lu et al	2016	Canadá	IJPE - International Journal of Pavement Engineering	7,5
Marinoni et al	2015	Itália	JMS - Journal of Materials Science	9,0
Yun et al	2012	Coréia	MC - Materials Characterization	10,8
Remeysen & Swennen	2008	Bélgica	MPG - Marine and Petroleum Geology	13
Bernardes et al	2015	Brasil	CBM - Construction and Building Materials	17,2
Stock et al	2002	USA	CCR - Cement and Concrete Research	20
Teles et al	2016	Brasil	Micron	25
Sokhansefat et al	2019	USA	CCC - Cement and Concrete Composites	40
Obara et al	2016	Japão	JACT - Journal of Advanced Concrete Technology	50
Han et al	2013	China	JMCE - Journal of Materials in Civil Engineering	86
Han et al	2012	China	MCR - Magazine of Concrete Research	86
Han et al	2013	China	JWUTM - Journal of Wuhan University of Technology - Materials Science	86
Ketcham R. A.	2005	USA	JSG - Journal of Structural Geology	250
Pierret et al	2002	Austrália	Geoderma	500

Importante ressaltar que apenas 17% destes 38 artigos citam tamanho de pixel das imagens de XRM menores ou iguais a 1µm e que todos os estudos com pixel menor que 1µm utilizaram microtomógrafos associados a luz síncrotron (pontos circulados em vermelho na Figura 68).

3.3.3.2 MEV – Microscopia eletrônica de varredura

Sem dúvida, microscopia eletrônica de varredura foi a técnica mais pesquisada neste estudo, uma vez que era objetivo caracterizar a microestrutura de pastas de cimento principalmente através dela. Assim, a pesquisa de dados da literatura foi muito focada neste tema e o resultado disso pode ser observado na Figura 66, com 49,3% dos 272 artigos selecionados para a base de dados citando MEV.

Assim como feito para a microtomografia de raios-X, foram identificados os artigos que forneceram o tamanho de pixel das imagens de MEV (Figura 69) e elencados estes tamanhos de pixel (Figura 70).

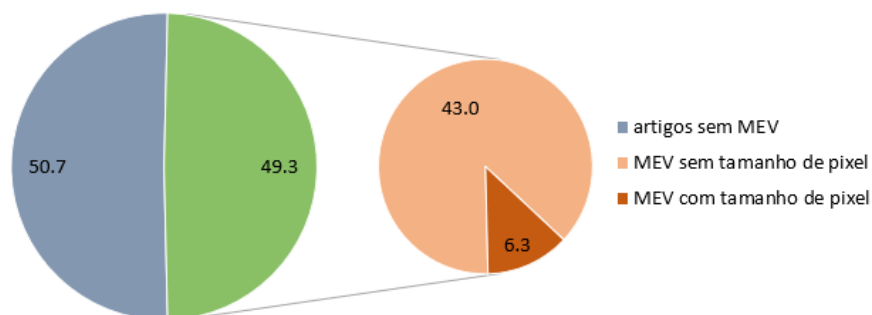


Figura 69 – Porcentagem de artigos que citam a técnica MEV e o tamanho de pixel da imagem adquirida.

Oposto ao que foi visto com a técnica XRM, a maioria dos artigos que citam MEV não fornece tamanho de pixel das imagens adquiridas (43%). No gráfico da Figura 70 está a porcentagem acumulada dos 17 artigos (6,3%) que citam o tamanho de pixel de imagens de MEV. No mesmo gráfico, vê-se o tamanho do pixel das imagens adquiridas por MEV nesta pesquisa para o estudo da caracterização das pastas de cimento (ponto laranja, 0,14 μm) e para o estudo da caracterização das interfaces agregado – pasta de cimento em concretos (ponto verde, 0,18 μm).

Observa-se que em 39% desses 17 artigos, os autores adquiriram imagens de MEV com pixel de tamanho igual ou menor a 0,18 μm , tamanho do maior pixel adquirido nesta pesquisa.

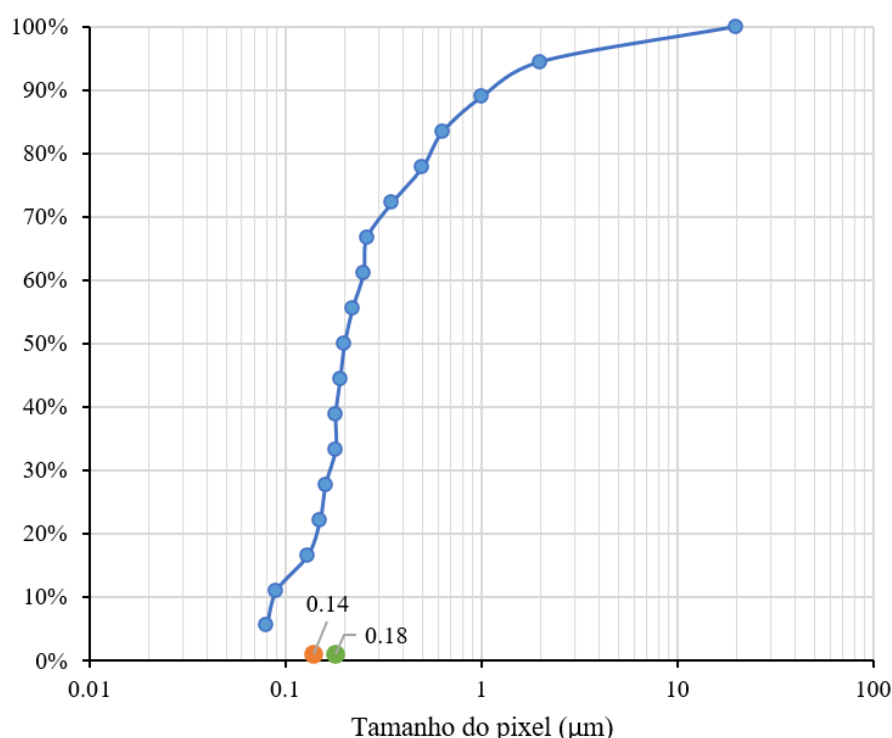


Figura 70 – Porcentagem acumulada dos artigos que citam tamanho de pixel de imagens de MEV. Ponto laranja indica tamanho de pixel para estudo de pasta de cimento e ponto verde, para estudo de ITZ em concretos, nesta pesquisa.

A Figura 71 compara os tamanhos de pixel das imagens adquiridas por XRM e MEV fornecidos pelos artigos que compõem a base de dados elaborada.

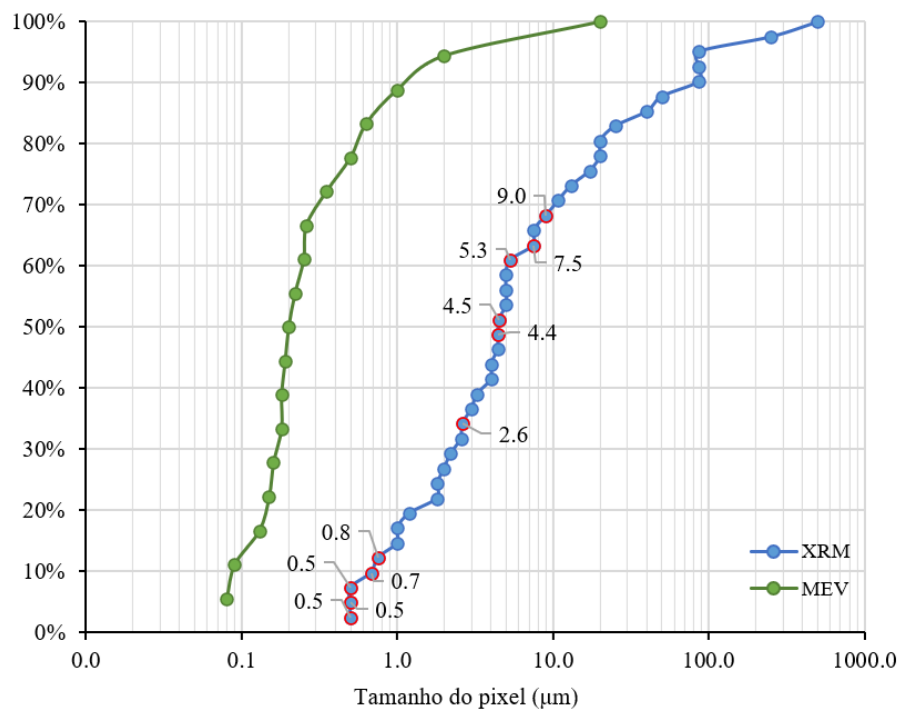


Figura 71 – Porcentagem acumulada dos artigos que citam tamanho de pixel de imagens de XRM (azul) e de MEV (verde). Pontos circulados em vermelho indicam XRM em síncrotron com respectivas etiquetas.

Os 17 artigos (6,3% - Figura 69) que fornecem o tamanho de pixel das imagens de MEV estão listados abaixo com respectiva data de publicação, país do primeiro autor, periódico e tamanho do pixel.

Autores	Data	País	Periódico	Pixel (μm)
Hu & Stroeven	2005	Holanda	CCR - Cement and Concrete Research	0,18
Igarashi et al	2004	Japão	CCC - Cement and Concrete Composites	0,22
Kjellsen et al	1991	Noruega	CCR - Cement and Concrete Research	0,35
Kjellsen et al	1997	Suécia	JMS - Journal of Materials Science	0,25
Larbi et al	2016	França	CCR - Cement and Concrete Research	0,13
Lyu et al	2019	China	CCC - Cement and Concrete Composites	0,15
Mouret et al	2001	França	CCC - Cement and Concrete Composites	0,2
Robler et al	2015	Alemanha	IBAUSIL - Proceedings of 19th International Conference on Building Materials	0,16; 0,63
Solling et al	2013	Qatar	SPE - Society of Petroleum Engineers JRNIST - Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology	2
Stutzman et al	2016	USA	Standards and Technology	1
Stutzman P.	2004	USA	CCC - Cement and Concrete Composites	0,5
Sugiyama et al	2010	Japão	CCR - Cement and Concrete Research	20
Willis et al	1998	USA	CCR - Cement and Concrete Research	0,08
Wong & Buenfeld	2006	Reino Unido	CCR - Cement and Concrete Research	0,26
Wu et al	2016	China	CCR - Cement and Concrete Research	0,18
Xie et al	2015	China	CCC - Cement and Concrete Composites	0,19
Yio et al	2019	Reino Unido	CCR - Cement and Concrete Research	0,09

Uma ferramenta importante atrelada à técnica de microscopia eletrônica de varredura é a espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (em inglês, EDS). Com ela é possível conhecer a composição química da amostra analisada (item 4.2.7) em um ponto, área ou linha. Especificamente quando é feita em área, o resultado da microanálise química é como um mapa químico da região, onde cada elemento químico presente é identificado com uma cor, gerando assim o que se conhece por *dotmap*, muito utilizado nesta pesquisa para conhecimento da composição química das pastas de cimento estudadas.

Assim, identificou-se os artigos que utilizaram a ferramenta *dotmap*: apenas 14 dos 134 artigos que citaram MEV, como mostra a Figura 72.

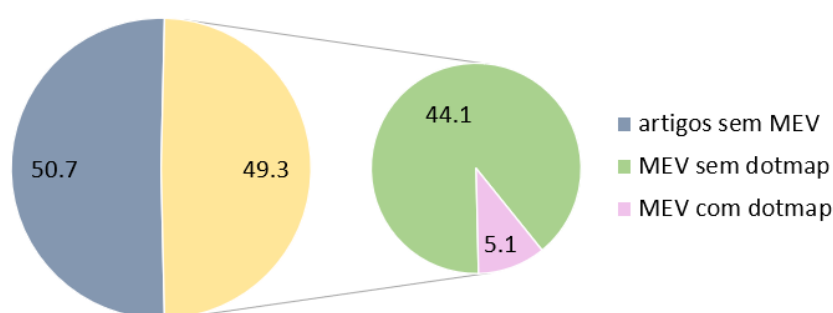


Figura 72 – Porcentagem de artigos que citam a técnica MEV e a ferramenta EDS - *dotmap*.

3.3.3.3 Cronologia

Com base nas datas de publicação dos artigos que compõem a base de dados, pôde-se comparar a cronologia das técnicas MEV, MIP e XRM utilizadas na caracterização de microestruturas, principalmente de materiais cimentícios. A Figura 73 mostra a quantidade acumulada de artigos que citam as técnicas ao longo dos anos de publicação dos 272 artigos selecionados.

Vê-se que as técnicas MEV e MIP foram utilizadas mais de 20 anos antes que a XRM. Na base de dados, artigos anteriores a 1980 já citavam MEV. MIP, apesar de antiga e presente até os dias atuais, mostra discreto crescimento a partir de 2002 se comparada à MEV que, a partir desta data, é muito mais citada pelos autores até 2019. A técnica XRM começa a ser citada nos artigos a partir de 2002, com crescimento constante até 2019.

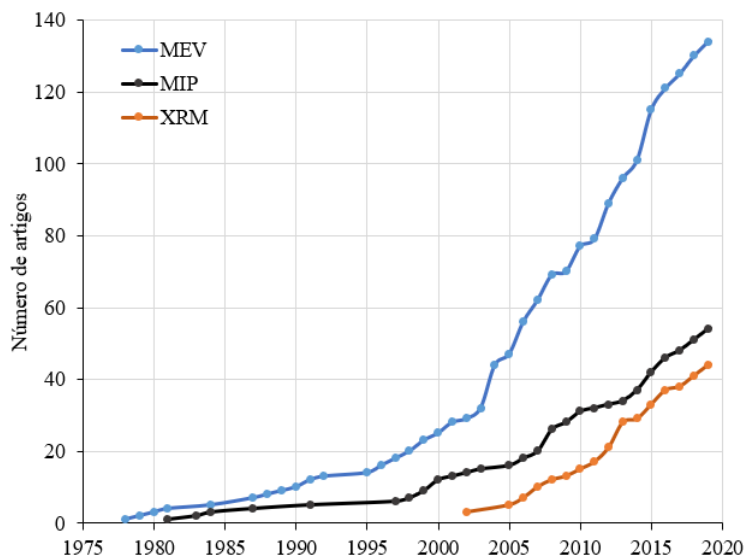


Figura 73 – Quantidade acumulada de artigos que citam MEV, MIP e XRM ao longo dos anos de publicação.

Mesmo sabendo que a base de dados foi estruturada com artigos selecionados a partir de pesquisa direcionada ao assunto principal deste estudo - a microestrutura de materiais cimentícios com adição de filer calcário - pôde-se verificar que os materiais aqui estudados foram pouco ou, dependendo do conjunto de técnicas laboratoriais utilizadas, praticamente nada caracterizados por outros autores. Algumas considerações que suportam esta conclusão são:

- filer calcário como adição em materiais cimentícios foi citado por apenas 11,4% dos artigos;
- apenas 8,5% dos artigos citaram pastas de cimento com adição de filer calcário;
- teores de filer (% massa) acima de 50% é tema pouco estudado: apenas 8% dos artigos;
- relações água/cimento maiores que 0,6 não alcançam 10% de citações nos artigos;
- considerando-se os 272 artigos selecionados, quando os temas MEV, XRM, MIP e filer calcário são cruzados, não se obtém nenhum resultado, ou seja, na base de dados não há artigo que tenha estudado algum material cimentício com filer calcário através das 3 técnicas utilizadas juntas nesta pesquisa: MEV, XRM e MIP.

3.3.4 Artigos que compõem a base de dados

ABELL, A. B.; WILLIS, K. L.; LANGE, D. A. Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of cement-based materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 211, p. 39–44, 1999.

ALEXANDER, M. G. et al. Properties of paste-rock interfaces and their influence on composite behaviour. **Materials and Structures**, v. 28, n. 9, p. 497–506, nov. 1995.

ALEXANDER, M. G.; MINDESS, S. Use of chevron-notched cylindrical specimens for paste/rock interface experiments. **Cement and Concrete Research**, v. 25, p. 345–352, 1995.

ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composition and density of nanoscale calcium–silicate–hydrate in cement. **Nature Materials**, v. 6, n. 4, p. 311–316, abr. 2007.

ANGULO, S. C. et al. Chemical–mineralogical characterization of C&D waste recycled aggregates from São Paulo, Brazil. **Waste Management**, v. 29, n. 2, p. 721–730, fev. 2009.

- APPOLONI, C. R.; FERNANDES, C. P.; RODRIGUES, C. R. O. X-ray microtomography study of a sandstone reservoir rock. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 580, n. 1, p. 629–632, set. 2007.
- BARNES, B. D.; DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. Hollow shell hydration of cement particles in bulk cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 8, p. 263–272, 1978.
- BAROGHEL-BOUNY, V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. **Cement and Concrete Research**, Cementitious Materials as model porous media: Nanostructure and Transport processes. v. 37, n. 3, p. 414–437, 1 mar. 2007a.
- BAROGHEL-BOUNY, V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials. Part II: Essential tool for assessment of transport properties and for durability prediction. **Cement and Concrete Research**, Cementitious Materials as model porous media: Nanostructure and Transport processes. v. 37, n. 3, p. 438–454, 1 mar. 2007b.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, n. 1, p. 373–380, jan. 1951.
- BEJAOU, S.; BARY, B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 469–480, mar. 2007.
- BENACHOUR, Y. et al. Effect of a high calcite filler addition upon microstructural, mechanical, shrinkage and transport properties of a mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 727–736, jun. 2008.
- BERA, B. et al. Characterization of Nanometer-Scale Porosity in Reservoir Carbonate Rock by Focused Ion Beam–Scanning Electron Microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, n. 01, p. 171–178, fev. 2012.
- BERNARDES, E. E. et al. X-ray microtomography (μ -CT) to analyze the pore structure of a Portland cement composite based on the selection of different regions of interest. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 703–709, 2015.
- BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, dez. 2014.
- BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 25–35, jul. 2015.
- BERTIN, M. et al. Changes in microstructure and pore structure of low-clinker cementitious materials during early stages of carbonation. p. 13, [s.d.].
- BIN, B. et al. Multi-scale method nm-microCT pore structure sandstone. **Petroleum Exploration and Development**, v. 40, n. 3, p. 354–358, 2013.
- BIRCHALL, J. D.; HOWARD, A. J.; KENDALL, K. Flexural strength and porosity of cements. **Nature**, v. 289, 1981.
- BIRKBAK, M. E. et al. Internal structure of sponge glass fiber revealed by ptychographic nanotomography. **Journal of Structural Biology**, v. 194, n. 1, p. 124–128, abr. 2016.
- BISSCHOP, J.; VAN MIER, J. G. M. How to study drying shrinkage microcracking in cement-based materials using optical and scanning electron microscopy? **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 2, p. 279–287, 2002.
- BIZZOZERO, J.; SCRIVENER, K. L. Limestone reaction in calcium aluminate cement–calcium sulfate systems. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 159–169, out. 2015.
- BONAVETTI, V. et al. Limestone filler cement in low w/c concrete: A rational use of energy. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 6, p. 865–871, jun. 2003.
- BONAVETTI, V. L.; RAHHAL, V. F.; IRASSAR, E. F. Studies on the carboaluminate formation in limestone filler-blended cements. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 6, p. 853–859, 2001.
- BOSSA, N. et al. Micro- and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 138–147, jan. 2015.
- BRAND, A. S.; ROESLER, J. R. Interfacial transition zone of cement composites with steel furnace slag aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 117–129, fev. 2018.
- BRAVO, M. et al. Microstructure of Concrete with Aggregates from Construction and Demolition Waste Recycling Plants. **Microscopy and Microanalysis**, v. 22, n. 01, p. 149–167, fev. 2016.
- BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. Automated identification of the aggregate–paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 849–854, 2000.
- BROWN, P.; HOOTON, R. D.; CLARK, B. Microstructural changes in concretes with sulfate exposure. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 993–999, nov. 2004.
- BULLARD, J. W. et al. Mechanisms of cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 12, p. 1208–1223, dez. 2011.
- BURLION, N.; BERNARD, D.; CHEN, D. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 346–357, fev. 2006.
- CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. Alkali fixation of C–S–H in blended cement pastes and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 8, p. 1049–1054, ago. 2012a.
- CHAPPEX, T.; SCRIVENER, K. L. The influence of aluminium on the dissolution of amorphous silica and its relation to alkali silica reaction. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 12, p. 1645–1649, dez. 2012b.

- CNUUDE, V.; BOONE, M. N. High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications. **Earth-Science Reviews**, v. 123, p. 1–17, ago. 2013.
- COLLIER, N. C. et al. The influence of water removal techniques on the composition and microstructure of hardened cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 737–744, jun. 2008.
- CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 67–80, jan. 2004.
- CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The nanogranular nature of C–S–H. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 55, n. 1, p. 64–90, jan. 2007.
- COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete research**, v. 29, n. 6, p. 933–943, 1999.
- CUESTA, A. et al. Chemistry and Mass Density of Aluminum Hydroxide Gel in Eco-Cements by Ptychographic X-ray Computed Tomography. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 121, n. 5, p. 3044–3054, 9 fev. 2017.
- DA SILVA, J. C. et al. Mass Density and Water Content of Saturated Never-Dried Calcium Silicate Hydrates. **Langmuir**, v. 31, n. 13, p. 3779–3783, 2015.
- DAIMON, M. et al. Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 3–4, p. 110–114, mar. 1977.
- DALGLEISH, B. J.; PRATT, P. L.; MOSS, R. I. Preparation techniques and the microscopical examination of portland cement paste and C3S. **Cement and Concrete Research**, v. 10, n. 5, p. 665–676, set. 1980.
- DE BELIE, N.; KRATKY, J.; VAN VLIERBERGHE, S. Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1723–1733, dez. 2010.
- DE BURGH, J. M.; FOSTER, S. J. Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 37–55, 2017.
- DE BURGH, J. M.; FOSTER, S. J.; VALIPOUR, H. R. Prediction of water vapour sorption isotherms and microstructure of hardened Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 134–150, mar. 2016.
- DE WEERDT, K. et al. Hydration mechanisms of ternary Portland cements containing limestone powder and fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 3, p. 279–291, mar. 2011.
- DE WEERDT, K. et al. Impact of the associated cation on chloride binding of Portland cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 68, p. 196–202, fev. 2015.
- DE WEERDT, K.; JUSTNES, H. The effect of sea water on the phase assemblage of hydrated cement paste. **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 215–222, jan. 2015.
- DE WEERDT, K.; JUSTNES, H.; GEIKER, M. R. Changes in the phase assemblage of concrete exposed to sea water. **Cement and Concrete Composites**, v. 47, p. 53–63, mar. 2014.
- DEBOODT, T. et al. Quantification of synthesized hydration products using synchrotron microtomography and spectral analysis. **Construction and Building Materials**, v. 157, p. 476–488, dez. 2017.
- DESBOIS, G. et al. High-resolution 3D fabric and porosity model in a tight gas sandstone reservoir: A new approach to investigate microstructures from mm- to nm-scale combining argon beam cross-sectioning and SEM imaging. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 78, n. 2, p. 243–257, ago. 2011.
- DESCHNER, F. et al. Hydration of Portland cement with high replacement by siliceous fly ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 10, p. 1389–1400, out. 2012.
- DIAMOND, S. Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 10, p. 1517–1525, 2000.
- DIAMOND, S. Considerations in image analysis as applied to investigations of the ITZ in concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, p. 171–178, 2001.
- DIAMOND, S. The microstructure of cement paste and concrete—a visual primer. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 919–933, nov. 2004.
- DIAMOND, S. The patch microstructure in concrete: effect of mixing time. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 1014–1016, 2005.
- DIAMOND, S. The patch microstructure in concrete: The effect of superplasticizer. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 4, p. 776–779, 2006.
- DIAMOND, S.; HUANG, J. The ITZ in concrete—a different view based on image analysis and SEM observations. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 2, p. 179–188, 2001.
- DIAMOND, S.; KJELLSSEN, K. O. Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 2, p. 130–132, fev. 2006.
- DIAMOND, S.; KJELLSSEN, K. O. Scanning electron microscopic investigations of fresh mortars: Well-defined water-filled layers adjacent to sand grains. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 530–537, abr. 2008.
- DIAMOND, S.; LANDIS, E. Microstructural features of a mortar as seen by computed microtomography. **Materials and Structures**, v. 40, n. 9, p. 989–993, 9 out. 2007.

- DIAMOND, S.; THAULOW, N. The patch microstructure in concrete: Evidence that it exists and is not a backscatter SEM artifact. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 7, p. 606–612, ago. 2006.
- DIAS, C. M. R. et al. Long-term aging of fiber-cement corrugated sheets – The effect of carbonation, leaching and acid rain. **Cement and Concrete Composites**, v. 30, n. 4, p. 255–265, abr. 2008.
- DIAZ, A. et al. Three-dimensional mass density mapping of cellular ultrastructure by ptychographic X-ray nanotomography. **Journal of Structural Biology**, v. 192, n. 3, p. 461–469, dez. 2015.
- DURDZIŃSKI, P. T. et al. A new quantification method based on SEM-EDS to assess fly ash composition and study the reaction of its individual components in hydrating cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 111–122, jul. 2015.
- EGERTON, R. F.; LI, P.; MALAC, M. Radiation damage in the TEM and SEM. **Micron**, v. 35, n. 6, p. 399–409, ago. 2004.
- ELSEN, J. Microscopy of historic mortars—a review. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 8, p. 1416–1424, ago. 2006.
- ESCALANTE-GARCIA, J.-I.; SHARP, J. H. The chemical composition and microstructure of hydration products in blended cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 967–976, nov. 2004.
- ESPINOSA, R. M.; FRANKE, L. Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1969–1984, 2006.
- FAMY, C.; SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K. What causes differences of CSH gel grey levels in backscattered electron images? **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 9, p. 1465–1471, 2002.
- FAN, S.; LI, M. Characterization of distributed damage and self-healing in cementitious materials based on time-dependent 3-D x-ray computed microtomography (Micro-CT). **ICSHM 2013: Proceedings of the 4th International Conference on Self-Healing Materials, Ghent, Belgium, June 16-20, 2013**, 2013.
- FAUCON, P. et al. Leaching of cement: study of the surface layer. **Cement and Concrete Research**, v. 26, n. 11, p. 1707–1715, 1996.
- FELDMAN, R. F. Diffusion measurements in cement paste by water replacement using Propan-2-OL. **Cement and Concrete Research**, v. 17, n. 4, p. 602–612, jul. 1987.
- FELDMAN, R. F.; BEAUDOIN, J. J. Pretreatment of hardened hydrated cement pastes for mercury intrusion measurements. **Cement and Concrete Research**, v. 21, n. 2–3, p. 297–308, 1991.
- FONSECA, P. C.; JENNINGS, H. M. The effect of drying on early-age morphology of C–S–H as observed in environmental SEM. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1673–1680, dez. 2010.
- FRANUS, W.; PANEK, R.; WDOWIN, M. **SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement**. 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress. **Anais...Springer**, 2015Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16919-4_14>. Acesso em: 23 ago. 2016
- GAJEWICZ, A. M. et al. A ¹H NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 12–19, ago. 2016.
- GALLÉ, C. Effect of drying on cement-based materials pore structure as identified by mercury intrusion porosimetry: a comparative study between oven-, vacuum-, and freeze-drying. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 10, p. 1467–1477, 2001.
- GALLUCCI, E. et al. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 360–368, mar. 2007.
- GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 4–13, jan. 2010.
- GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 492–501, abr. 2007.
- GAO, Y. et al. Porosity characterization of ITZ in cementitious composites: Concentric expansion and overflow criterion. **Construction and Building Materials**, v. 38, p. 1051–1057, jan. 2013.
- GAO, Y. et al. The ITZ microstructure, thickness and porosity in blended cementitious composite: Effects of curing age, water to binder ratio and aggregate content. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 1–13, abr. 2014.
- GAO, Y.; DE SCHUTTER, G.; YE, G. Micro- and meso-scale pore structure in mortar in relation to aggregate content. **Cement and Concrete Research**, v. 52, p. 149–160, out. 2013.
- GENG, G. et al. Synchrotron X-ray nanotomographic and spectromicroscopic study of the tricalcium aluminate hydration in the presence of gypsum. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 130–137, set. 2018.
- GIESCHE, H. Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 23, p. 1–11, 2006.
- GITHACHURI, K.; ALEXANDER, M. G. Durability performance potential and strength of blended Portland limestone cement concrete. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 115–121, maio 2013.
- HADLEY, D. W.; DOLCH, W. L.; DIAMOND, S. On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 1–6, jan. 2000.
- HAGA, K. et al. Change in pore structure and composition of hardened cement paste during the process of dissolution. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 5, p. 943–950, maio 2005.

- HAHA, M. B. et al. Relation of expansion due to alkali silica reaction to the degree of reaction measured by SEM image analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 8, p. 1206–1214, ago. 2007.
- HAN, J. et al. Monitoring the evolution of accelerated carbonation of hardened cement pastes by X-ray computed tomography. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–354, 2013.
- HAN, J.; SUN, W.; PAN, G. In situ dynamic XCT imaging of the microstructure evolution of cement mortar in accelerated carbonation reaction. **Magazine of Concrete Research**, v. 64, n. 11, p. 1025–1031, 2012.
- HAN, J.; SUN, W.; PAN, G. X-ray microtomography of the carbonation front shape evolution of cement mortar and modeling of accelerated carbonation reaction. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 28, n. 2, p. 303–308, 2013.
- HARRISSON, A. M.; WINTER, N. B.; TAYLOR, H. F. W. X-ray microanalysis of microporous materials. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, n. 11, p. 1339–1340, nov. 1987.
- HEAD, M. K.; WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Characterisation of ‘Hadley’ grains by confocal microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 8, p. 1483–1489, ago. 2006.
- HEDENBLAD, G. The use of mercury intrusion porosimetry or helium porosity to predict the moisture transport properties of hardened cement paste. **Advanced Cement Based Materials**, v. 6, p. 123–129, 1997.
- HENRY, B. M.; KILMARTIN, B. A.; GROVES, G. W. The microstructure and strength of carbonated aluminous cements. **Journal of materials science**, v. 32, n. 23, p. 6249–6253, 1997.
- HERNÁNDEZ-CRUZ, D. et al. Multiscale characterization of chemical–mechanical interactions between polymer fibers and cementitious matrix. **Cement and Concrete Composites**, v. 48, p. 9–18, abr. 2014.
- HERVE, E.; CARE, S.; SEGUIN, J. P. Influence of the porosity gradient in cement paste matrix on the mechanical behavior of mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1060–1071, jul. 2010.
- HU, J.; STROEVEN, P. Local porosity analysis of pore structure in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 2, p. 233–242, 2005.
- HUANG, W. et al. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 86–101, 2017.
- IGARASHI, S.; KAWAMURA, M.; WATANABE, A. Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 977–985, nov. 2004.
- IPAVEC, A. et al. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement: Carboaluminate Phase Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1238–1242, abr. 2011.
- IRASSAR, E. F.; BONAVETTI, V. L.; GONZALEZ, M. Microstructural study of sulfate attack on ordinary and limestone Portland cements at ambient temperature. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 1, p. 31–41, 2003.
- JANJUHAH, H. T.; SANJUAN, J.; SALAH, M. K. An overview of the porosity classification in carbonate reservoirs and their challenges: an example of macro-microporosity classification from offshore Miocene carbonate in Central Luconia, Malaysia. **International Journal of Geological and Environmental Engineering**, v. 13, p. 308–316, 2019.
- JENNINGS, H. M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 101–116, 2000.
- JENNINGS, H. M. et al. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 329–336, mar. 2007.
- JENNINGS, H. M.; BULLARD, J. W. From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 727–735, jul. 2011.
- JENNINGS, H. M.; KUMAR, A.; SANT, G. Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 27–36, out. 2015.
- JENNINGS, H. M.; PRATT, P. L. An experimental argument for the existence of a protective membrane surrounding portland cement during the induction period. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 501–506, jul. 1979.
- JENNINGS, H. M.; THOMAS, J. J. A discussion of the paper “The BET-specific surface area of hydrated Portland cement and related materials” by Ivan Odler. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 10, p. 1959–1960, out. 2004.
- JI, Y. et al. Setting Characteristics, Mechanical Properties and Microstructure of Cement Pastes Containing Accelerators Mixed with Superabsorbent Polymers (SAPs): An NMR Study Combined with Additional Methods. **Materials**, v. 12, n. 2, p. 315, 20 jan. 2019.
- JIA, S.; RICHARDSON, I. G. Micro- and nano-structural evolutions in white Portland cement/pulverized fuel ash cement pastes due to deionized-water leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 103, p. 191–203, jan. 2018.
- JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 32, n. 3, p. 393–399, 2002.
- JUILLAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.
- JUILLAND, P. et al. Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 9, p. 1175–1188, set. 2012.

- KAKALI, G. et al. Hydration products of C3A C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1073–1077, 2000.
- KATZ, A.; BENTUR, A.; KOVLER, K. A novel system for in-situ observations of early hydration reactions in wet conditions in conventional SEM. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 32–37, jan. 2007.
- KAUFMANN, J. Characterization of Pore Space of Cement-Based Materials by Combined Mercury and Wood's Metal Intrusion. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 1, p. 209–216, jan. 2009.
- KELLER, L. M. et al. Characterization of multi-scale microstructural features in Opalinus Clay. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, p. 83–94, abr. 2013.
- KENDALL, K.; HOWARD, A. J.; BIRCHALL, J. D. The relation between porosity, microstructure and strength, and the approach to advanced cement-based materials. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical, Physical and Physical Sciences**, v. 310, n. 1511, p. 139–153, 1983.
- KETCHAM, R. A. Three-dimensional grain fabric measurements using high-resolution X-ray computed tomography. **Journal of Structural Geology**, v. 27, n. 7, p. 1217–1228, jul. 2005.
- KIRBY, D. M.; BIERNACKI, J. J. The effect of water-to-cement ratio on the hydration kinetics of tricalcium silicate cements: Testing the two-step hydration hypothesis. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 8, p. 1147–1156, ago. 2012.
- KJELLSSEN, K. O. et al. Preparation of flat-polished specimens for SEM-backscattered electron imaging and X-ray microanalysis—importance of epoxy impregnation. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 4, p. 611–616, 2003.
- KJELLSSEN, K. O.; ATLASSI, E. H. X-ray microanalysis of hydrated cement: Is the analysis total related to porosity? **Cement and concrete research**, v. 28, n. 2, p. 161–165, 1998.
- KJELLSSEN, K. O.; ATLASSI, E. H. Pore structure of cement silica fume systems Presence of hollow-shell pores. **Cement and Concrete Research**, p. 10, 1999.
- KJELLSSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJØRV, O. E. Backscattered electron imaging of cement pastes hydrated at different temperatures. **Cement and concrete research**, v. 20, n. 2, p. 308–311, 1990.
- KJELLSSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJØRV, O. E. Development of microstructures in plain cement pastes hydrated at different temperatures. **Cement and Concrete Research**, v. 21, p. 179–189, 1991a.
- KJELLSSEN, K. O.; DETWILER, R. J.; GJØRV, O. E. Backscattered electron image analysis of cement paste specimens: specimen preparation and analytical methods. **Cement and concrete research**, v. 21, n. 2–3, p. 388–390, 1991b.
- KJELLSSEN, K. O.; JENNINGS, H. M. Observations of microcracking in cement paste upon drying and rewetting by ESEM. **Advanced Cement Based Materials**, v. 3, p. 14–19, 1996.
- KJELLSSEN, K. O.; JENNINGS, H. M.; LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. **Cement and concrete research**, v. 26, n. 4, p. 593–599, 1996.
- KJELLSSEN, K. O.; JUSTNES, H. Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate—a comparison to Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 947–956, nov. 2004.
- KJELLSSEN, K. O.; LAGERBLAD, B. Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration-development of Hadley grains. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 13–20, jan. 2007.
- KJELLSSEN, K. O.; LAGERBLAD, B.; JENNINGS, H. M. Hollow-shell formation—an important mode in the hydration of Portland cement. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 11, p. 2921–2927, 1997.
- KOBAYASHI, K.; SUZUKI, K.; UNO, Y. Carbonation of concrete structures and decomposition of C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 24, n. 1, p. 55–61, 1994.
- KOCABA, V.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 511–525, mar. 2012.
- KUMAR, A. et al. A comparison of intergrinding and blending limestone on reaction and strength evolution in cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 43, p. 428–435, jun. 2013.
- KUMAR, A. et al. Water Vapor Sorption in Cementitious Materials—Measurement, Modeling and Interpretation. **Transport in Porous Media**, v. 103, n. 1, p. 69–98, maio 2014.
- LARBI, B. et al. Link between microstructure and tritiated water diffusivity in mortars: Impact of aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 92–99, abr. 2016.
- LAWRENCE, R. M. et al. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 7, p. 1059–1069, jul. 2007.
- LEITE, M. B.; MONTEIRO, P. J. M. Microstructural analysis of recycled concrete using X-ray microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 38–48, mar. 2016.
- LIU, S.; YAN, P. Effect of limestone powder on microstructure of concrete. **Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.**, v. 25, n. 2, p. 328–331, abr. 2010.
- LØNØY, A. Making sense of carbonate pore systems. **AAPG Bulletin**, v. 90, n. 9, p. 1381–1405, set. 2006.
- LOTHENBACH, B. et al. Effect of temperature on the pore solution, microstructure and hydration products of Portland cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 483–491, abr. 2007.
- LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848–860, jun. 2008.

- LOTENBACH, B.; WINNEFELD, F. Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 209–226, fev. 2006.
- LU, H.; PETERSON, K.; CHERNOLOZ, O. Measurement of entrained air-void parameters in Portland cement concrete using micro X-ray computed tomography. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 19, n. 2, p. 1–13, 2016.
- LU, S.; LANDIS, E. N.; KEANE, D. T. X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. **Materials and Structures**, v. 39, n. 6, p. 611–620, 2006.
- LYU, K. et al. The effect of rough vs. smooth aggregate surfaces on the characteristics of the interfacial transition zone. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 49–61, maio 2019.
- MARINONI, N. et al. A combined synchrotron radiation micro computed tomography and micro X-ray diffraction study on deleterious alkali-silica reaction. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 24, p. 7985–7997, 2015.
- MCDONALD, P. J.; RODIN, V.; VALORI, A. Characterisation of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1656–1663, dez. 2010.
- MCGLINN, P. J. et al. Appraisal of a cementitious material for waste disposal: Neutron imaging studies of pore structure and sorptivity. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1320–1326, ago. 2010.
- MÉNÉTRIÉ, D. et al. ESCA and SEM studies on early C3S hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 9, n. 4, p. 473–482, jul. 1979.
- MILLER, M. et al. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 467–476, abr. 2008.
- MIRZAHOSSEINI, M.; RIDING, K. A. Influence of different particle sizes on reactivity of finely ground glass as supplementary cementitious material (SCM). **Cement and Concrete Composites**, v. 56, p. 95–105, fev. 2015.
- MONTEIRO, P. J. Scaling and saturation laws for the expansion of concrete exposed to sulfate attack. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 31, p. 11467–11472, 2006.
- MORETTI, J. P. et al. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 473–484, jun. 2018.
- MORIN, V. et al. Effect of polymer modification of the paste–aggregate interface on the mechanical properties of concretes. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 5, p. 459–466, maio 2011.
- MORO, F.; BÖHNI, H. Ink-Bottle Effect in Mercury Intrusion Porosimetry of Cement-Based Materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 1, p. 135–149, fev. 2002.
- MOURET, M.; RINGOT, E.; BASCOUL, A. Image analysis: a tool for the characterisation of hydration of cement in concrete—metrological aspects of magnification on measurement. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 2, p. 201–206, 2001.
- MULLER, A. C. A. et al. Densification of C–S–H Measured by ¹H NMR Relaxometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 1, p. 403–412, 10 jan. 2013a.
- MULLER, A. C. A. et al. Use of bench-top NMR to measure the density, composition and desorption isotherm of C–S–H in cement paste. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 178, p. 99–103, set. 2013b.
- MULLER, A. C. A.; SCRIVENER, K. L. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 350–360, out. 2017.
- NAIK, T. R.; RAMME, B. W. Low cement content high strength concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 17, p. 283–294, 1987.
- NG, S. et al. Occurrence of intercalation of PCE superplasticizers in calcium aluminate cement under actual application conditions, as evidenced by SAXS analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 54, p. 191–198, 2013.
- NICHOLS, A. B.; LANGE, D. A. 3D surface image analysis for fracture modeling of cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1098–1107, jun. 2006.
- OBARA, Y. et al. Evaluation of micro-damage of concrete specimens under cyclic uniaxial loading by X-ray CT method. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 14, p. 433–443, 2016.
- ODLER, I. et al. Pore structure analysis by water vapor adsorption. IV analysis of hydrated Portland cement pastes of low porosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 38, p. 265–276, 1972.
- OFFEDDU, F. G. et al. Direct nanoscale observations of the coupled dissolution of calcite and dolomite and the precipitation of gypsum. **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 5, p. 1245–1253, 11 ago. 2014.
- OLIVEIRA, M. F. S. et al. X-ray microtomography application in pore space reservoir rock. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 70, n. 7, p. 1376–1378, jul. 2012.
- OUYANG, X. et al. Understanding the adhesion mechanisms between C S H and fillers. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 275–283, out. 2017.
- PANG, B.; ZHANG, Y.; LIU, G. Study on the effect of waterborne epoxy resins on the performance and microstructure of cement paste. **Construction and Building Materials**, v. 167, p. 831–845, abr. 2018.
- PARCEVAUX, P. Pore size distribution of portland cement slurries at very early stages of hydration (influence of curing temperature and pressure). **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 3, p. 419–430, maio 1984.
- PATEL, R. A. et al. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 833–845, mar. 2018.

- PAVANI, H. P.; TADEPALLI, T.; AGARWAL, A. K. Estimation of Porosity and Pore Distribution in Hydrated Portland Cement at Elevated Temperatures using Synchrotron Micro Tomography. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 17, n. 1, p. 34–45, 24 jan. 2019.
- PHUNG, Q. T. et al. Effect of limestone fillers on microstructure and permeability due to carbonation of cement pastes under controlled CO₂ pressure conditions. **Construction and Building Materials**, v. 82, p. 376–390, maio 2015.
- PIERRET, A. et al. 3D reconstruction and quantification of macropores using X-ray computed tomography and image analysis. **Geoderma**, v. 106, n. 3, p. 247–271, 2002.
- PIPILIKAKI, P.; BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1966–1970, maio 2009.
- PIZZOL, V. D. et al. Mineralogical and microstructural changes promoted by accelerated carbonation and ageing cycles of hybrid fiber–cement composites. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 750–756, out. 2014.
- POWERS, T. C. et al. Permeability of portland cement paste. **Journal of the American Concrete Institute**, v. 26, p. 285–298, 1954.
- POWERS, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 1–6, jan. 1958.
- PRATT, P. L.; JENNINGS, H. M. The Microchemistry and Microstructure of Portland Cement. **Annual Review of Materials Science**, v. 11, n. 1, p. 123–149, ago. 1981.
- PROKOPSKI, G.; HALBINIAK, J. Interfacial transition zone in cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 579–583, 2000.
- PROMENTILLA, M. A. B. et al. Characterizing the 3D pore structure of hardened cement paste with synchrotron microtomography. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 6, n. 2, p. 273–286, 2008.
- PROMENTILLA, M. A. B. et al. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 6, p. 548–557, jun. 2009.
- PROSKE, T. et al. Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests. **Cement and Concrete Research**, v. 51, p. 38–46, set. 2013.
- PROVIS, J. L. et al. X-ray microtomography shows pore structure and tortuosity in alkali-activated binders. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 6, p. 855–864, jun. 2012.
- PUERTA-FALLA, G. et al. The influence of filler type and surface area on the hydration rates of calcium aluminate cement. **Construction and Building Materials**, v. 96, p. 657–665, out. 2015.
- QIAN, R. et al. Quantitative characterization of three-dimensional pore structure in hardened cement paste using X-ray microtomography combined with centrifuge driven metal alloy intrusion. **Materials Characterization**, v. 145, p. 277–283, nov. 2018.
- QUARCIONI, V. A. et al. Estimativa da porosidade de argamassas de cimento e cal pelo método de cálculo de volumes. **Ambiente Construído**, v. 9, n. 4, p. 175–187, 2009.
- QUATTRONE, M. et al. Measuring the water absorption of recycled aggregates, what is the best practice for concrete production? **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 690–703, out. 2016.
- RATTANASAK, U.; KENDALL, K. Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 637–640, abr. 2005.
- RÊGO, J. H. S. et al. Microstructure of cement pastes with residual rice husk ash of low amorphous silica content. **Construction and Building Materials**, v. 80, p. 56–68, abr. 2015.
- REIS NETO, J. M. DOS et al. A microtomografia computadorizada de raios x integrada à petrografia no estudo tridimensional de porosidade em rochas. **Revista Brasileira de Geociências**, v. 41, n. 3, p. 498–508, 2011.
- REMEYSEN, K.; SWENNEN, R. Application of microfocus computed tomography in carbonate reservoir characterization: Possibilities and limitations. **Marine and Petroleum Geology**, v. 25, n. 6, p. 486–499, jun. 2008.
- RIDING, K.; SILVA, D. A.; SCRIVENER, K. Early age strength enhancement of blended cement systems by CaCl₂ and diethanol-isopropanolamine. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 935–946, jun. 2010.
- RIMMELÉ, G. et al. Heterogeneous porosity distribution in Portland cement exposed to CO₂-rich fluids. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8–9, p. 1038–1048, ago. 2008.
- RITCHIE, N. W. M.; NEWBURY, D. E.; DAVIS, J. M. EDS Measurements of X-Ray Intensity at WDS Precision and Accuracy Using a Silicon Drift Detector. **Microscopy and Microanalysis**, v. 18, n. 4, p. 892–904, ago. 2012.
- ROSSEN, J. E.; SCRIVENER, K. L. Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples. **Materials Characterization**, v. 123, p. 294–306, 2017.
- RÖBLER, C.; MÖSER, B.; HORST-MICHAEL LUDWIG. **Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings** Unpublished, , 2016. Disponível em: <<http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.3808.0242>>. Acesso em: 21 mar. 2019
- ROUGELOT, T. et al. About microcracking due to leaching in cementitious composites: X-ray microtomography description and numerical approach. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 2, p. 271–283, fev. 2010.
- SAHU, S. et al. Determination of water–cement ratio of hardened concrete by scanning electron microscopy. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 987–992, nov. 2004.

- SALGUEIRO, W. et al. Porosity study on free mineral addition cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 91–97, jan. 2004.
- SARIC-CORIC, M.; KHAYAT, K. H.; TAGNIT-HAMOU, A. Performance characteristics of cement grouts made with various combinations of high-range water reducer and cellulose-based viscosity modifier. **Cement and Concrete Research**, v. 33, n. 12, p. 1999–2008, dez. 2003.
- SAVASTANO, H.; AGOPYAN, V. Estudo da microestrutura de materiais compostos: um caminho para otimizar seu desempenho. **Tecnologia y Construccion**, v. 13, p. 35–39, 1997.
- ŠAVIJA, B.; LUKOVIĆ, M. Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. **Construction and Building Materials**, v. 117, p. 285–301, ago. 2016.
- SCHMIDT, T. et al. A thermodynamic and experimental study of the conditions of thaumasite formation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 337–349, mar. 2008.
- SCHNEIDER, J.; CINCOTTO, M. A.; PANEPUCCHI, H. 29 Si and 27 Al high-resolution NMR characterization of calcium silicate hydrate phases in activated blast-furnace slag pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 7, p. 993–1001, 2001.
- SCRIVENER, K. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 935–945, nov. 2004.
- SCRIVENER, K. L. The effect of heat treatment on inner product C-S-H. **Cement and Concrete Research**, v. 22, p. 1224–1226, 1992.
- SCRIVENER, K. L. **Characterisation of the ITZ and its quantification by test methods**. Engineering and Transport Properties of the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites - State-of-the-Art Report of RILEM TC 159-ETC e 163-TPZ. **Anais...** In: RILEM. RILEM Publications SARL, 1999
- SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESEN, P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. **Interface Science**, v. 12, n. 4, p. 411–421, 2004.
- SCRIVENER, K. L.; GARTNER, E. M. **Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles**. MRS Proceedings. **Anais...** Cambridge Univ Press, 1988Disponível em: <http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400416830>. Acesso em: 30 abr. 2017
- SCRIVENER, K. L.; JULLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.
- SCRIVENER, K. L.; NEMATİ, K. M. The percolation of pore space in the cement paste/aggregate interfacial zone of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 26, p. 35–40, 1996.
- SHAH, V. et al. Changes in microstructure characteristics of cement paste on carbonation. **Cement and Concrete Research**, v. 109, p. 184–197, jul. 2018.
- SILVA, D. A.; MONTEIRO, P. J. M. The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 8, p. 1501–1507, ago. 2006.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.
- SNELLINGS, R.; BAZZONI, A.; SCRIVENER, K. The existence of amorphous phase in Portland cements: Physical factors affecting Rietveld quantitative phase analysis. **Cement and Concrete Research**, v. 59, p. 139–146, maio 2014.
- SOKHANSEFAT, G. et al. Investigation of concrete workability through characterization of aggregate gradation in hardened concrete using X-ray computed tomography. **Cement and Concrete Composites**, v. 98, p. 150–161, abr. 2019.
- SOLLING, T. et al. **Multiscale characterization on the pore network in carbonates rocks**. SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition. **Anais...** In: SPE RESERVOIR CHARACTERIZATION AND SIMULATION CONFERENCE AND EXHIBITION. Abu Dhabi, UAE: Society of Petroleum Engineers, 2013 Disponível em: <<http://www.onepetro.org/doi/10.2118/166023-MS>>. Acesso em: 14 jul. 2019
- SORELLI, L. et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1447–1456, dez. 2008.
- SOROKA, I.; SETTER, N. The effect of fillers on strength of cement mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 7, p. 449–456, 1977.
- STOCK, S. R. et al. X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1673–1675, 2002.
- STRUBLE, L.; STUTZMAN, P. Epoxy impregnation of hardened cement for microstructural characterization. **Journal of Materials Science Letters**, v. 8, n. 6, p. 632–634, 1989.
- STUTZMAN, P. Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 957–966, nov. 2004.
- STUTZMAN, P. E.; FENG, P.; BULLARD, J. W. Phase Analysis of Portland Cement by Combined Quantitative X-Ray Powder Diffraction and Scanning Electron Microscopy. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 121, p. 47, abr. 2016.
- SUGIYAMA, T. et al. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1265–1270, ago. 2010.
- SUN, W. et al. In situ monitoring of the hydration process of K-PS geopolymer cement with ESEM. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 6, p. 935–940, jun. 2004.

- SUN, X. et al. Investigation of internal curing effects on microstructure and permeability of interface transition zones in cement mortar with SEM imaging, transport simulation and hydration modeling techniques. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 366–379, fev. 2015.
- SUN, X.; DAI, Q.; NG, K. Computational investigation of pore permeability and connectivity from transmission X-ray microscope images of a cement paste specimen. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 240–251, out. 2014.
- TAMBELLI, C. E. et al. Study of the structure of alkali–silica reaction gel by high-resolution NMR spectroscopy. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 352, n. 32–35, p. 3429–3436, set. 2006.
- TANG, J. et al. Synergistic effect of metakaolin and limestone on the hydration properties of Portland cement. **Construction and Building Materials**, v. 223, p. 177–184, out. 2019.
- TAYLOR, H. F. W.; NEWBURY, D. E. An electron microprobe study of a mature cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 14, n. 4, p. 565–573, 1984.
- TAYLOR, R.; RICHARDSON, I. G.; BRYDSON, R. M. D. Composition and microstructure of 20-year-old ordinary Portland cement–ground granulated blast-furnace slag blends containing 0 to 100% slag. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 971–983, jul. 2010.
- TELES, A. P.; LIMA, I.; LOPES, R. T. Rock porosity quantification by dual-energy X-ray computed microtomography. **Micron**, v. 83, p. 72–78, abr. 2016.
- THONGSANITGARN, P. et al. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 410–417, set. 2014.
- TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose modified fibres in cement based composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 40, n. 12, p. 2046–2053, dez. 2009.
- TONOLI, G. H. D. et al. Effects of Eucalyptus pulp refining on the performance and durability of fibre-cement composites. **Journal of Tropical Forest Science**, v. 25, p. 400–409, 2013.
- TRIGO, A. P. M.; LIBORIO, J. B. L. Doping technique in the interfacial transition zone between paste and lateritic aggregate for the production of structural concretes. **Materials Research**, v. 17, n. 1, p. 16–22, fev. 2014.
- TRTIK, P. et al. Density mapping of hardened cement paste using ptychographic X-ray computed tomography. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, p. 71–77, fev. 2013.
- TRTIK, P.; KAUFMANN, J.; VOLZ, U. On the use of peak-force tapping atomic force microscopy for quantification of the local elastic modulus in hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 215–221, jan. 2012.
- TSIVILIS, S. et al. Properties and behavior of limestone cement concrete and mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 10, p. 1679–1683, out. 2000.
- ULM, F.-J.; CONSTANTINIDES, G.; HEUKAMP, F. H. Is concrete a poromechanics material? - A multiscale investigation of poroelastic properties. **Materials and Structures**, v. 37, n. 265, p. 43–58, 2004.
- VANCE, K. et al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93–103, maio 2013.
- VANDAMME, M.; ULM, F.-J. Nanogranular origin of concrete creep. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 106, n. 26, p. 10552–10557, 2009.
- VENKITEELA, G.; SUN, Z. In situ observation of cement particle growth during setting. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 3, p. 211–218, mar. 2010.
- VERGÉS, E. et al. 3D pore analysis of sedimentary rocks. **Sedimentary Geology**, v. 234, n. 1–4, p. 109–115, mar. 2011.
- VOCKA, R. et al. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes: Theory and experiment. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 521–527, 2000.
- VOGLIS, N. et al. Portland-limestone cements. Their properties and hydration compared to those of other composite cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 27, n. 2, p. 191–196, fev. 2005.
- VUK, T. et al. The effects of limestone addition, clinker type and fineness on properties of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 31, n. 1, p. 135–139, 2001.
- WASSERMANN, R.; KATZ, A.; BENTUR, A. Minimum cement content requirements: a must or a myth? **Materials and Structures**, v. 42, n. 7, p. 973–982, ago. 2009.
- WETZEL, A. et al. Influence of shrinkage and water transport mechanisms on microstructure and crack formation of tile adhesive mortars. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 39–50, jan. 2012.
- WILLIS, K. L.; ABELL, A. B.; LANGE, D. A. Image-based characterization of cement pore structure using wood’s metal intrusion. **Cement and Concrete Research**, v. 28, n. 12, p. 1695–1705, 1998.
- WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Patch microstructure in cement-based materials: Fact or artefact? **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 5, p. 990–997, maio 2006a.
- WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Euclidean Distance Mapping for computing microstructural gradients at interfaces in composite materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1091–1097, jun. 2006b.
- WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Monte Carlo simulation of electron-solid interactions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1076–1082, jun. 2006c.
- WONG, H. S.; HEAD, M. K.; BUENFELD, N. R. Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1083–1090, jun. 2006.

- WU, K. et al. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 243–256, jan. 2016.
- WU, M.; JOHANNESSON, B.; GEIKER, M. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the impact of temperature on isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 97–105, fev. 2014.
- XIAO, J. et al. Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation. **Cement and Concrete Composites**, v. 37, p. 276–292, mar. 2013.
- XIE, Y. et al. Experimental study of the interfacial transition zone (ITZ) of model rock-filled concrete (RFC). **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 223–231, 2015.
- YADAV, G. D. et al. Microscopic distribution of wetting and nonwetting phases in sandstones during immiscible displacements. **SPE Reservoir Engineering**, v. 2, n. 02, p. 137–147, 1987.
- YAKIMCHUK, I. V. et al. **Xray microCT in conjunction with other techniques for core analysis** Bruker microCT user meeting, , 2015.
- YE, G. et al. Characterization of the development of microstructure and porosity of cement-based materials by numerical simulation and ESEM image analysis. **Materials and Structures**, v. 35, n. 10, p. 603–613, 2002.
- YIO, M. H. N.; WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. 3D pore structure and mass transport properties of blended cementitious materials. **Cement and Concrete Research**, v. 117, p. 23–37, mar. 2019.
- YUN, T. S. et al. Quantifying the distribution of paste-void spacing of hardened cement paste using X-ray computed tomography. **Materials Characterization**, v. 73, p. 137–143, nov. 2012.
- ZAJAC, M. et al. Influence of limestone and anhydrite on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Composites**, v. 46, p. 99–108, fev. 2014.
- ZENG, Q. et al. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 1, p. 194–204, jan. 2012.
- ZENG, Q. et al. Characterizing pore structure of cement blend pastes using water vapor sorption analysis. **Materials Characterization**, v. 95, p. 72–84, set. 2014.
- ZHANG, Z.; SCHERER, G. W.; BAUER, A. Morphology of cementitious material during early hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 107, p. 85–100, maio 2018.
- ZHOU, J.; YE, G.; VAN BREUGEL, K. Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP). **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1120–1128, jul. 2010.
- ZINGG, A. et al. The microstructure of dispersed and non-dispersed fresh cement pastes — New insight by cryo-microscopy. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 4, p. 522–529, abr. 2008.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras estudadas

As amostras estudadas são pastas de cimento elaboradas com diferentes teores de filer. Um grupo de pastas apresenta porosidade total estimada constante e outro, porosidade capilar estimada constante. Uma das amostras, a amostra referência, possui porosidade total e capilar dos 2 grupos, como mostra o esquema da Figura 74.

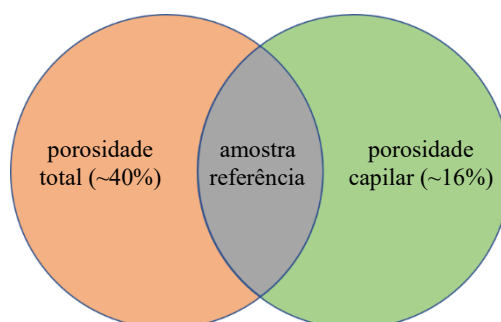


Figura 74 - Dois grupos de pastas de cimento estudadas: as de porosidade total constante e as de porosidade capilar constante; a amostra referência pertence a ambos.

Concretos elaborados com diferentes teores de filer também foram estudados e foram base para as avaliações das zonas de transição da interface pasta-agregado (ITZ).

Além das pastas e concretos, algumas argamassas de revestimento coletadas em obras (não produzidas em laboratório) foram estudadas para adequação da metodologia da técnica de microtomografia de raios-X (item 4.2.8.1).

4.1.1 Caracterização das matérias-primas

Os materiais utilizados para elaboração das pastas cimentícias e concretos foram: cimento, fileres calcários e agregados graúdos e miúdos. Para a caracterização deles, quando pertinente, determinou-se suas composições químicas (através de fluorescência de raios-X, método por via úmida e por termogravimetria), densidades (por picnometria de gás Hélio), áreas superficiais específicas (através de adsorção de gás N₂ pelo método BET) e distribuição de tamanho de partículas (por difração a laser). A absorção de água dos agregados foi medida através de métodos ASTM (ASTM, 2007, 2012).

4.1.1.1 Cimento

O cimento usado para a elaboração das pastas e dos concretos foi o cimento Portland tipo CPV-ARI, de acordo com norma NBR-5733 (ABNT, 1991). A Tabela 4 apresenta a sua

composição química determinada por fluorescência de raios-X (PANalytical Axios Advanced) (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992; JENKINS, 1988).

Tabela 4. Composição química do cimento CPV usado para elaboração das pastas e concretos.

Óxidos (%)												
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	SO ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Na ₂ O	TiO ₂	SrO	MnO	PF*
61,5	19,2	4,78	3,18	2,67	1,16	0,88	0,30	0,25	0,23	0,13	0,10	4,70

*PF = perda ao fogo determinada após 1 hora a 1050°C.

A densidade, 3,079 g/cm³, foi determinada por picnometria de gás He (multipicnometro, Quantachrome) (WEBB, 2001). A amostra foi seca em estufa a 40°C por 24 horas e a densidade foi calculada pela relação massa/volume esqueleto, soma do volume de sólidos e dos poros fechados do material.

A área superficial específica, 1,63 m²/g, foi determinada por adsorção de gás N₂ (Belsorp Belmax), de acordo com o modelo de BET (KLOBES; MEYER; MUNRO, 2006; HAGYMASSY; BRUNAUER; MIKHAIL, 1969; FAGERLUND, 1973). A amostra foi seca a 40°C por 16 horas no próprio preparador de amostras do equipamento.

A distribuição de tamanho de partículas (Figura 75) foi adquirida através da técnica de difração a laser (Sympatech Helos) (DE BOER et al., 1987) com a amostra dispersa em água em recipiente com aplicação de ultrassom. A curva de distribuição acumulada (Figura 75) fornece os diâmetros de D₅₀ e D₉₀, diâmetros das partículas quando a porcentagem cumulativa atinge 50 e 90% respectivamente, ou seja, por exemplo, em D₉₀, 90% das partículas têm diâmetro menor que aquele valor.

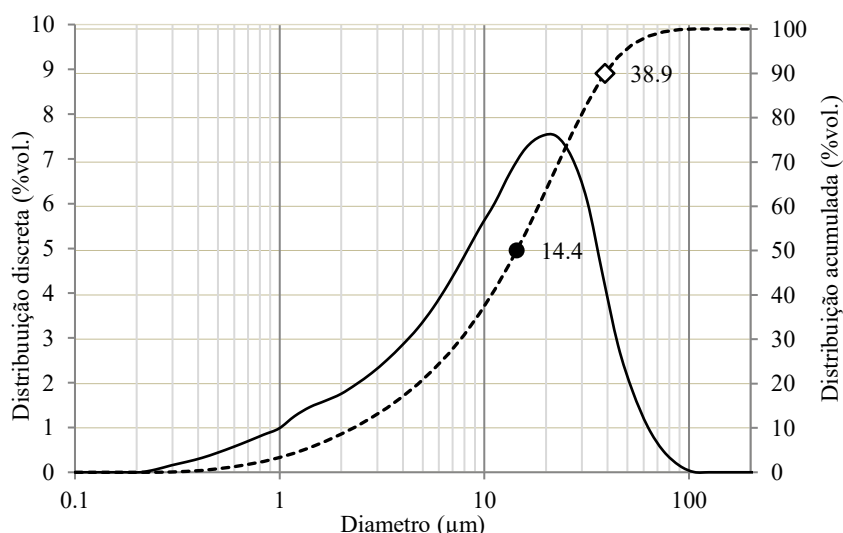


Figura 75 – Distribuição de tamanho de partículas do cimento CPV. Linha tracejada, distribuição acumulada. Linha contínua, distribuição discreta. Círculo preto = D₅₀ e diamante = D₉₀.

Como já citado no item 3.1, o cimento CPV contém pequena quantidade de adições minerais, neste caso, filer calcário. A quantidade de filer no cimento foi avaliada através de análise

termogravimétrica (TG/TGA) e o resultado está na Figura 76. Uma amostra de 50mg de cimento é colocada em um cadinho aberto de alumina e analisada em atmosfera de N₂ (fluxo de purga = 20 ml/min e fluxo de proteção = 8ml/min) com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1000°C (equipamento da Netzsch, modelo TG 209 F1 Libra). A curva da Figura 76 mostrou perda de massa de ~2.7% entre 540 e 900°C, correspondendo a ~6% de CaCO₃, o que significa que o ligante equivale a 94% da massa de cimento anidro.

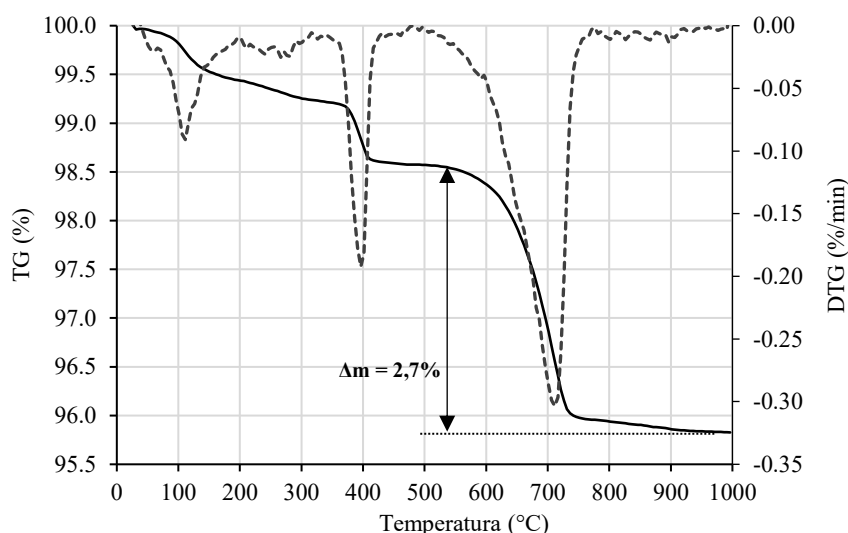


Figura 76 – TG/DTG do cimento CPV. Linha tracejada corresponde à DTG. Linha contínua, TG.

4.1.1.2 Fileres

Os fileres utilizados na elaboração das pastas de cimento e dos concretos foram fileres comerciais, calcíticos (PC5 e PF1) e dolomítico (P325). As composições químicas (Tabela 5) dos fileres calcíticos foram determinadas por fluorescência de raios-X (PANalytical Axios Advanced) (BRUNDLE; EVANS; WILSON, 1992; JENKINS, 1988) e a composição do dolomítico foi determinada pelo método via úmida.

Tabela 5. Composições químicas dos fileres calcíticos (PC5 e PF1) e dolomítico (P325).

	Óxidos (%)												
	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	SrO	P ₂ O ₅	PF*
P325	29,5	20,7	4,53	0,33	0,13	0,11	0,10	n.d.	0,003	0,012	0,02	0,05	44,6
PC5**	48,4	5,89	4,52	0,11	--	--	--	--	--	--	--	--	40,7
PF1**	48,2	7,19	1,86	--	--	--	--	--	--	--	--	--	42,7

*PF = perda ao fogo determinada após 1 hora a 1050°C.

** Fonte: VALENCIA, 2017

n.d. = não determinado

-- = <0,10%

A Tabela 6 apresenta as densidades e as áreas superficiais específicas destes materiais que foram obtidas pelos mesmos métodos utilizados na caracterização do cimento (item 4.1.1.1), sendo que para as análises por BET, os fileres foram secos a 120°C por 8 horas.

Tabela 6. Densidade e área superficial específica dos fileres usados na elaboração das pastas e dos concretos.

Material	Identificação	Densidade (g/cm ³)	Área superficial específica BET N ₂ (m ² /g)
Filer calcítico	PC5	2,74	1,16
	PF1	2,76	3,73
Filer dolomítico	P325	2,76	0,92

As distribuições de tamanho de partículas foram determinadas através da técnica de difração a laser como feito com o cimento. A Figura 77 mostra as curvas das distribuições granulométricas dos 3 fileres e os respectivos diâmetros de D₅₀ e D₉₀.

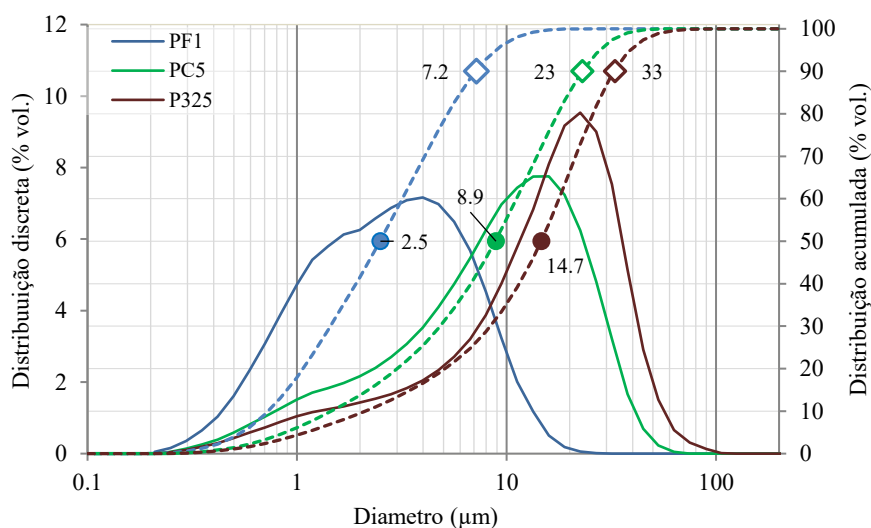


Figura 77 – Distribuição de tamanho de partículas dos fileres calcários (PF1 e PC5) e dolomítico (P325). Linha tracejada, distribuição acumulada. Linha contínua, distribuição discreta. Círculo preenchido, D₅₀; diamante, D₉₀.

A pureza dos fileres foi avaliada através de análise termogravimétrica (TG/TGA) assim como feito com o cimento e os resultados estão nas Figura 78 e Figura 79. O filer calcítico PC5 com 93,8% de CaCO₃ e o filer PF1, com 98,6%. O filer dolomítico, P325 mostra curva típica de calcário dolomítico com discreto pico da curva de DTG próximo a 800C e pico principal a 850C. A presença de dolomita se confirma com resultado da composição química (Tabela 5).

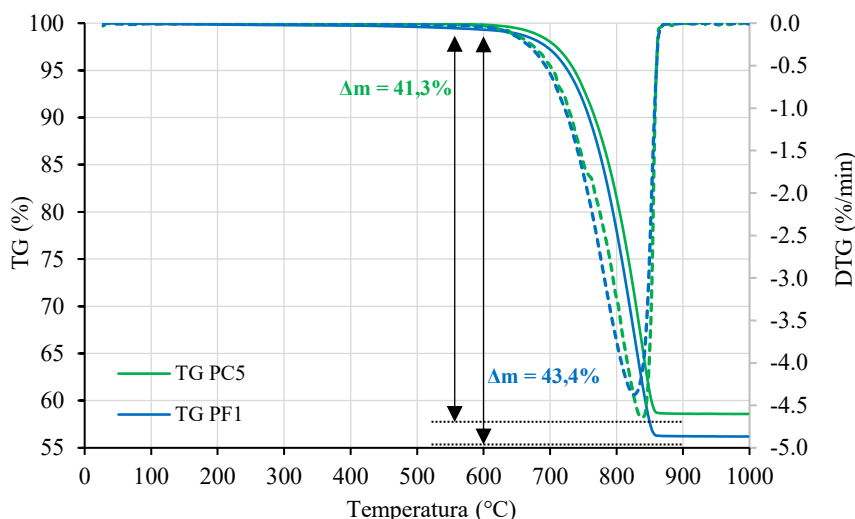


Figura 78 – TG/DTG dos fileres calcíticos PC5 e PF1. Linha tracejada corresponde à DTG. Linha contínua, TG.

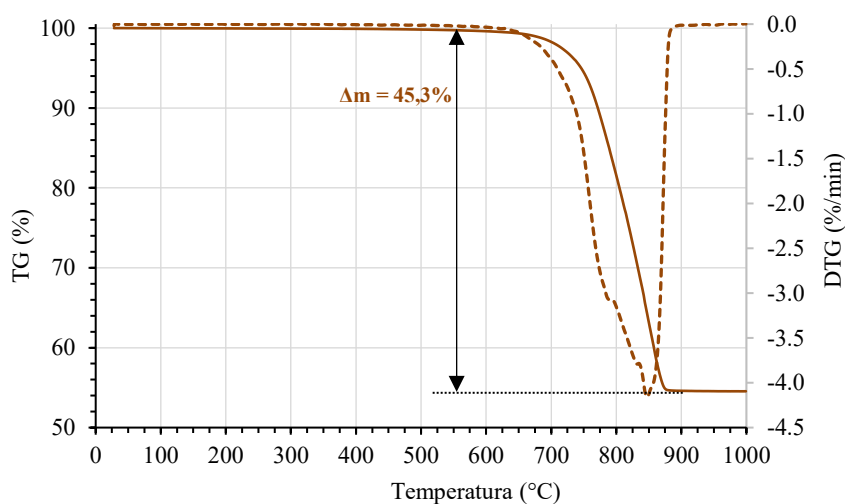


Figura 79 – TG/DTG do filer dolomítico P325. Linha tracejada corresponde à DTG. Linha contínua, TG.

4.1.1.3 Agregados

Para a produção dos concretos foram utilizados 4 tipos de areias: 2 de calcário (Ac1 e Ac2), 1 de granito (Ag) e 1 de quartzo (Aq) e o agregado graúdo de rocha granítica (NAT). Na Tabela 7 estão apresentadas as características físicas dos agregados e na Figura 80 estão suas distribuições granulométricas.

Tabela 7. Características físicas dos agregados.

Material	Fração granulométrica (mm)	Densidade (g/cm ³)	ASE - BET N ₂ (m ² /g)	ASE Volumétrica (m ² /cm ³)	Absorção de água (% massa.)
Areia Aq	0.075/1.18	2.63	0.2102	0.5528	1.14
Areia Ac1	0.00 /1.18	2.82	0.2066	0.5826	
Areia Ac2	0.075/2.36	2.81	0.3397	0.9545	
Areia Ag	0.09 /4.75	2.75	0.0018*	0.005*	0.90
NAT	4.75/9.52	2.71	0.00037*	0.001*	

*ASE - área superficial específica - foi calculada por ASE Volumétrica / Densidade. O valor da ASE Volumétrica é um resultado da análise de imagem dinâmica.

A absorção de água, resultado de testes em triplicata, foi determinada pelo método ASTM, 2007, 2012.

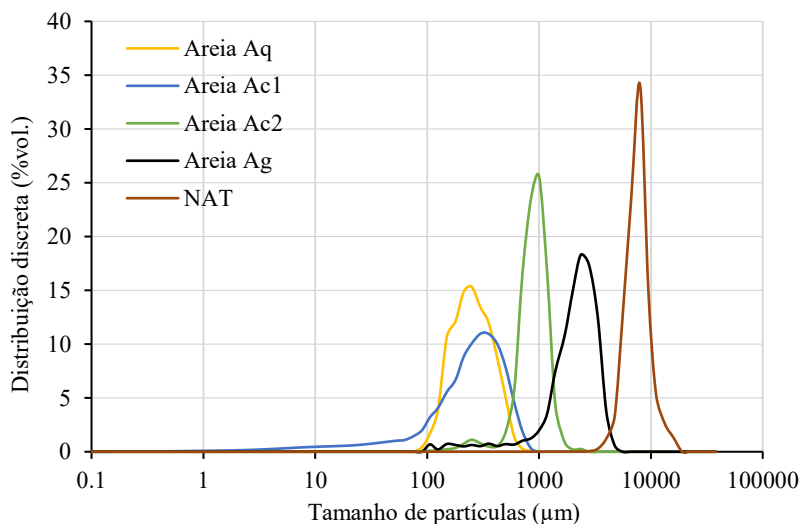


Figura 80 – Distribuição de tamanho de partículas dos agregados utilizados na produção dos concretos.

4.1.2 Pastas de cimento com diferentes teores de filer

As pastas de cimento estudadas foram elaboradas segundo os critérios:

- porosidade total constante e porosidade capilar constante, estimadas separadamente para grupos distintos de pastas (Tabela 8 e Figura 74), de acordo com o modelo de Powers (considerando grau de hidratação 100% - item 3.2.3) (NEVILLE, 2011; POWERS, 1958; TAYLOR, 1990);
- substituição do cimento (CPV) por uma mistura de 2 fileres (PC5 – calcário e P325 – dolomítico) garantindo a mesma distribuição granulométrica do cimento (Figura 81);
- uso de um aditivo superplastificante a base de policarboxilato éter (ADVA) para garantir a dispersão do sistema.

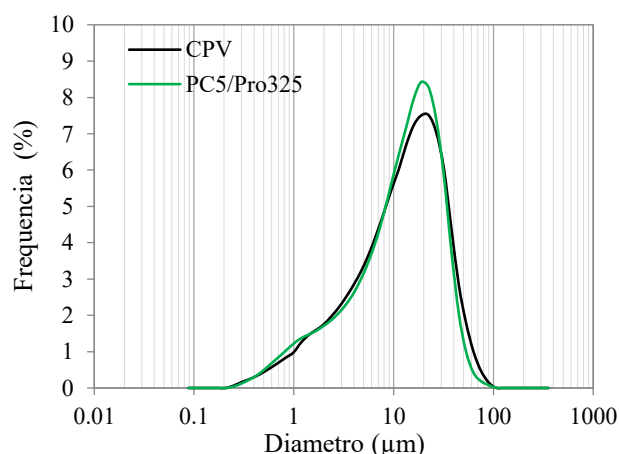


Figura 81 – Distribuição de tamanho de partículas do cimento CPV e da mistura de fileres PC5 e P325. Distribuição granulométrica dos materiais determinada por difração a laser (Sympatech Helos) (DE BOER et al., 1987).

Tabela 8. Proporção dos materiais utilizados no preparo das pastas de cimento e suas porosidades total e capilar.

Amostras	Filer* (%/g)	Cimento (g)	Filer* (g)	Água (g)	Aditivo (g)	A/C	A/S	Porosidade (%vol.)	
								total	capilar
0F-40/16	0	363.73	0.00	180.43	2.40	0.50	0.50	40	16
50F-40/26	50	208.40	212.12	154.12	1.88	0.74	0.37	40	26
70F-40/31	70	136.24	310.69	141.88	1.64	1.05	0.32	40	31
35F-35/16	35	284.72	150.16	151.63	2.24	0.54	0.35	35	16
50F-32/16	50	236.68	240.91	134.32	2.14	0.57	0.28	32	16

*Filer = 38.4% PC5 + 61.6% P325 em massa

A/C = relação água / cimento

A/S = relação água / sólido

Identificação das amostras: **xF-a/b**, onde x = teor de filer adicionado; a = porosidade total; b = porosidade capilar

O gráfico da Figura 82 apresenta a proporção em volume dos materiais utilizados no preparo das pastas no estado anidro (colunas a esquerda) e considera-se a completa hidratação do cimento (colunas a direita). Observa-se que quanto menor o teor de cimento anidro, menor a porosidade de gel do sistema (amostra 70F-40/31).

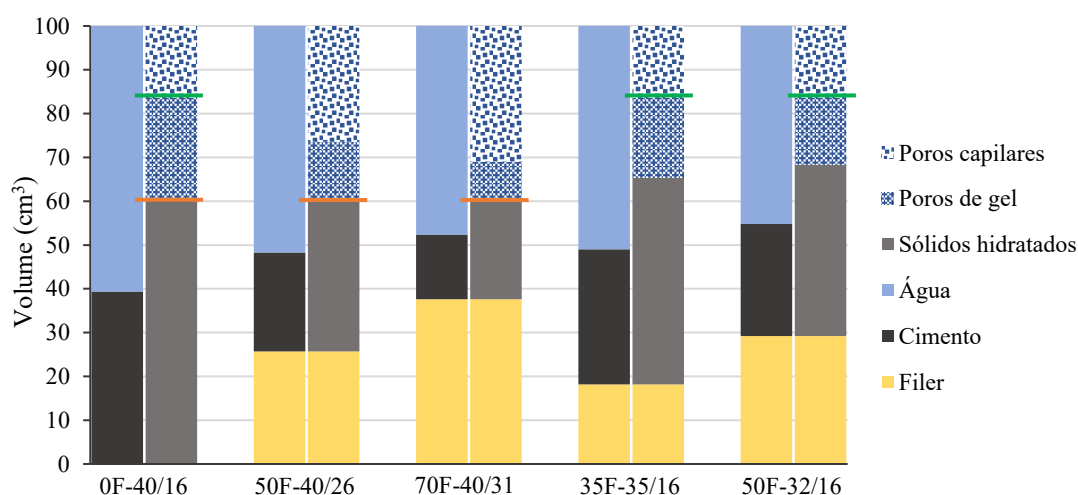


Figura 82 – Proporção em volume dos materiais utilizados na elaboração das pastas de cimento com diferentes teores de filer e as porosidades capilar e de gel estimadas considerando-se a completa hidratação do cimento. Linha laranja indica mesma porosidade total; linha verde, mesma porosidade capilar.

4.1.3 Concretos com diferentes teores de filer

Os concretos com adição de filer foram produzidos respeitando-se os seguintes critérios:

- mesma densidade de empacotamento das partículas nas misturas secas, estimada pelo modelo de Westman & Hugill (WESTMAN; HUGILL, 1930; OLIVEIRA et al., 2000);
- volume constante de pasta, ou seja, soma dos volumes do cimento + filer + água igual em todas as misturas (Tabela 9);
- volume constante de agregados (Tabela 9);

O concreto sem filer (NAT 4.2) foi produzido com 420kg de cimento e relação a/c 0.45, mantendo-se a distribuição granulométrica similar a dos demais (Figura 83).

Tabela 9. Proporção dos materiais utilizados no preparo dos concretos NAT.

Materiais	Densidade (g/cm ³)	Concretos		
		NAT 1.5	NAT 2.5	NAT 4.2
Cimento CPV * (kg/m ³)	3.08	151	250	420
Filer PF1 (kg/m ³)	2.76	140	140	0
Filer PC5 (kg/m ³)	2.74	189	100	0
Filer (% massa)		70	50	0
Areia Aq (kg/m ³)	2.63	210	210	210
Areia Ac1 (kg/m ³)	2.82	474	474	474
Areia Ac2 (kg/m ³)	2.81	270	270	270
Areia Ag (kg/m ³)	2.75	365	365	365
Agregado graúdo NAT (kg/m ³)	2.71	535	535	535
Água (kg/m ³)	1.00	160	160	189
Total		2494	2504	2463
Volume de pasta ** (L)		329	328	325
Água / cimento (kg/kg)		1.06	0.64	0.45
Água / finos (cimento + fileres) (kg/kg)		0.33	0.33	0.45
Porosidade da pasta (%)		40.7	35.6	35.8
Porosidade do concreto *** (%)		13.4	11.7	11.6
Aditivo superplastificante - ADVA 527 **** (%)		1.1	1.1	1.1

* cimento CPV contém ~6% de CaCO₃ (filer calcário) em sua composição (item 4.1.1.1);

** volume da pasta = volume do cimento + fileres + água.

*** porosidade do concreto = porosidade da pasta x volume de pasta.

**** % da massa de cimento

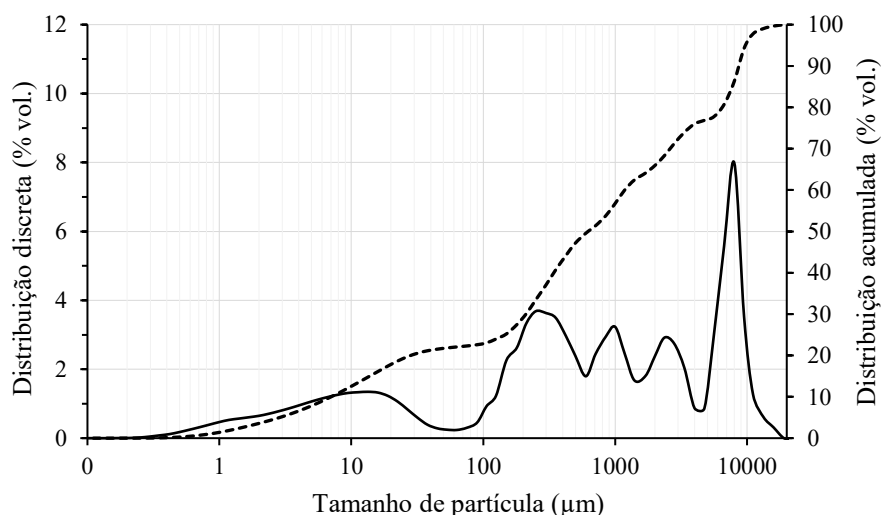


Figura 83 – Distribuição de tamanho de partículas da mistura dos 3 concretos NAT. Linha tracejada, distribuição acumulada. Linha contínua, distribuição discreta.

Além destes 3 concretos produzidos em laboratório, foi estudado um outro concreto também ecoeficiente, feito em ambiente industrial e aplicado em obra, com 248kg de cimento e 36% de filer

calcário substituindo o cimento. A mistura foi denominada LEAP - *Low Emission Advanced Performance*. As quantidades dos materiais utilizados no preparo estão na Tabela 10 e a distribuição do tamanho das partículas da mistura está na Figura 84.

Tabela 10. Proporção dos materiais utilizados na fabricação do concreto LEAP.

Material	Quantidade (kg/m ³)
Cimento CPV (kg/m ³)	248
Filer PF1 (kg/m ³)	137
Areia Rosa (kg/m ³)	504
Areia britada (kg/m ³)	336
Agregado graúdo Brita 0 (kg/m ³)	210
Agregado graúdo Brita 1 (kg/m ³)	840
Água (kg/m ³)	154
Total	2429
Água / cimento (kg/kg)	0.62
Água / finos (cimento + filer) (kg/kg)	0.40
Aditivo polifuncional - EXP 2808 *(%)	3.05
Aditivo superplastificante - ADVA 527 *(%)	0.76

* % da massa de cimento

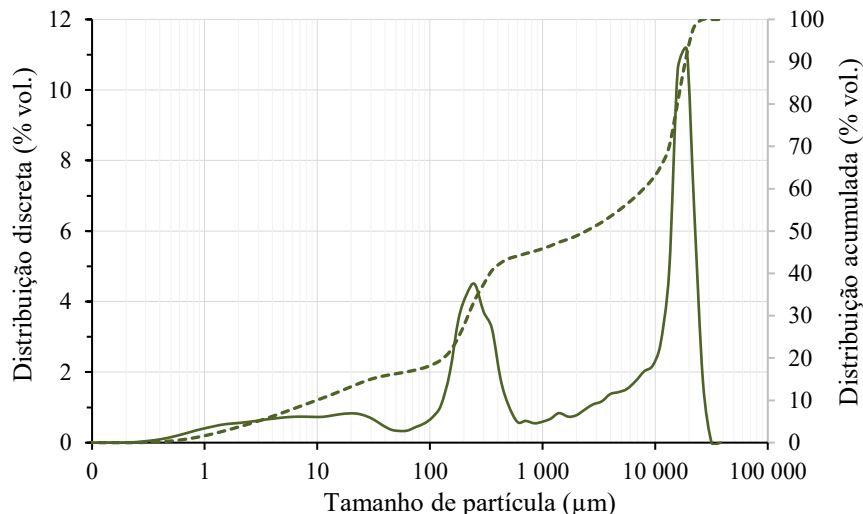


Figura 84 – Distribuição de tamanho de partículas da mistura do concreto LEAP. Linha tracejada, distribuição acumulada. Linha contínua, distribuição discreta.

4.2 Técnicas e procedimentos experimentais

O procedimento experimental envolveu diferentes técnicas laboratoriais que pudessem fornecer dados que caracterizassem a microestrutura de pastas de cimento e de concretos elaborados com diferentes teores de filer. As técnicas e ensaios laboratoriais foram: avaliação da resistência mecânica (RC), porosimetria pelo método da balança hidrostática (BH), porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP), avaliação da adsorção e dessorção de vapor d'água - isothermas de sorção (IS),

microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia (MEV-EDS) e microtomografia de raios-X (XRM).

Essas técnicas, por vezes, geram mais de um dado ou resultado que são atrelados à caracterização da microestrutura, como por exemplo: cálculo da porosidade, tamanho de poros, conectividade de poros, identificação das fases anidras e hidratadas do cimento e dos fileres adicionados, identificação das feições da microestrutura da pasta de cimento e dos concretos, cálculo da porosidade da zona de transição pasta-agregado.

Um fluxograma relacionando as técnicas/ensaios laboratoriais e os parâmetros das microestruturas avaliados está na Figura 85.

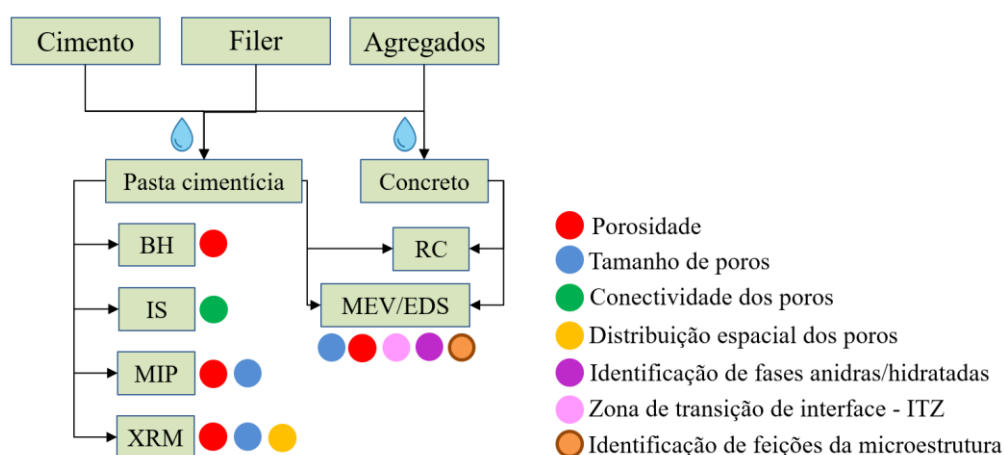


Figura 85 - Fluxograma relacionando as técnicas laboratoriais propostas e os parâmetros das microestruturas que podem ser avaliados com cada uma delas. RC = resistência à compressão uniaxial, BH = método da balança hidrostática; IS = isotermas de sorção por gravimetria; MIP = porosimetria por intrusão de mercúrio; XRM = microtomografia de raios-X; MEV/EDS = microscopia eletrônica de varredura com microanálise química por dispersão de energia.

A proposta do estudo multiescala justifica-se pelo intuito de se conhecer e compreender a microestrutura dos materiais cimentícios com baixo teor de ligante e diferentes teores de filer, até 70%. Esta visão do estudo multiescala fica mais clara quando se observa o quadro da Figura 86. Consideram-se os intervalos dimensionais de algumas feições da microestrutura de pasta de cimento hidratada, propostos por MEHTA; MONTEIRO, 2008, e o quanto as principais técnicas laboratoriais podem abranger destes intervalos, fornecendo dados para caracterizar a microestrutura.

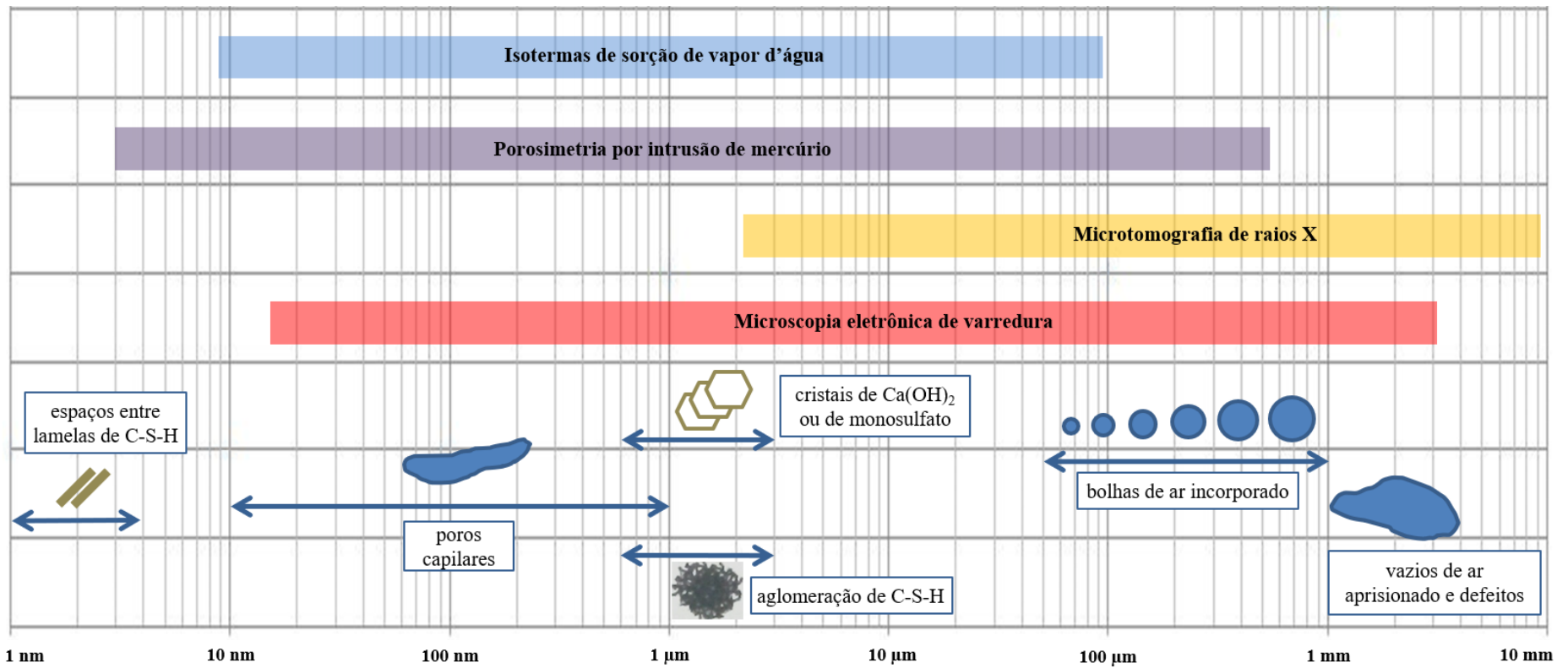


Figura 86 - Intervalos dimensionais de sólidos e poros de pasta de cimento hidratada e o quanto algumas técnicas propostas abrangem destes intervalos. *Modificado de MEHTA; MONTEIRO, 2008.*

4.2.1 Procedimento de mistura, moldagem e cura

4.2.1.1 Pastas de cimento

Os sólidos, a água e o aditivo (Tabela 8 e Figura 82) foram misturados por 1 minuto, a 1000 rpm, em misturador IKA com geometria de 4 lâminas e por mais 2 minutos, a 10.000 rpm, em um equipamento Makita adaptado equipado com geometria tipo dentes de serra (Figura 87).

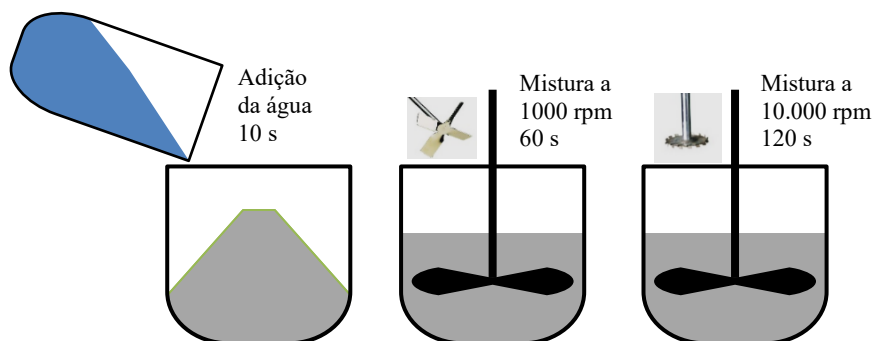


Figura 87 – Esquema do procedimento e das geometrias cisalhantes usados para a mistura das matérias-primas na elaboração das pastas de cimento.

As misturas foram moldadas em recipientes de 40x40x160mm, revestidos internamente com politetrafluoretileno (PTFE) e selados. Foram mantidas em rotação de 8 rpm durante as primeiras 12 horas para se evitar a segregação dos materiais e, por fim, as misturas foram desmoldadas após 24 horas e curadas (cura úmida) por 28 dias.

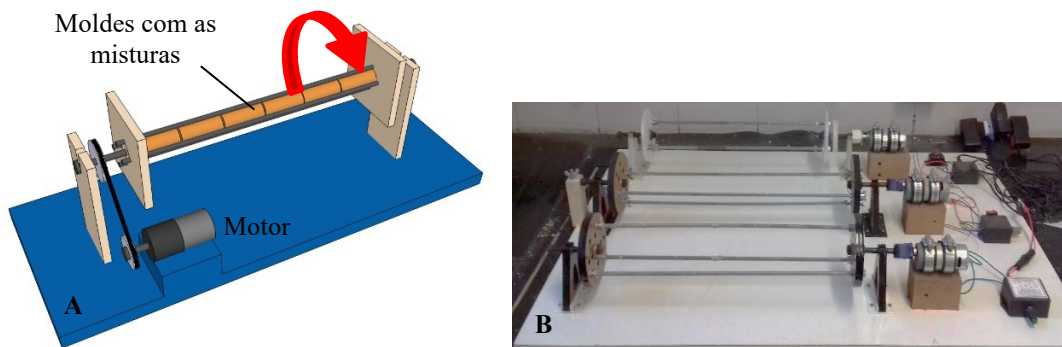


Figura 88 – (A) Esquema do equipamento utilizado para evitar a segregação dos materiais; (B) foto do equipamento em laboratório, sem as misturas.

4.2.1.2 Concretos

Os concretos produzidos em laboratório (concretos NAT - Tabela 9) foram misturados em betoneira basculante por 10 minutos e os materiais foram acrescentados em 3 etapas: primeiro os materiais constituintes da pasta de cimento: cimento, filer calcário - quando presente - água e aditivos; depois foram adicionados os agregados graúdos e, por último, os agregados miúdos (Figura 89). Em seguida, foram moldados em moldes cilíndricos de 10cm de diâmetro e 20cm de

altura e em moldes prismáticos de 10x10x40cm. Após 24 horas, foram desmoldados e curados em câmara úmida.

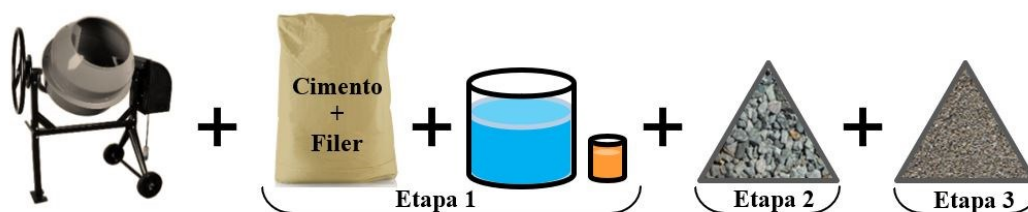


Figura 89 – Esquema da sequência de mistura dos materiais constituintes dos concretos NAT: etapa 1 - preparação da pasta de cimento (cimento, filler, água e aditivos); etapa 2 - adição dos agregados graúdos; etapa 3 - adição dos agregados miúdos.

4.2.2 Resistência à compressão uniaxial (RC)

Após 28 dias de hidratação em câmara úmida, as pastas de cimento e os concretos foram ensaiados para determinação da resistência à compressão (RC). Os corpos de prova de 40x40x160mm de pasta de cimento foram cortados em serra com disco diamantado, a úmido, em cubos de 20mm de lado. Os concretos foram ensaiados em cilindros com 10cm de diâmetro e 20cm de altura. Os ensaios dos concretos foram realizados em triplicata e das pastas, em 8 cubos.

4.2.3 Paralisação da hidratação e secagem das pastas de cimento

Após mínimo de 7 dias de cura em câmara úmida, as pastas de cimento (40x40x160mm) foram cortadas a úmido em fatias de 2mm utilizando-se serra de disco diamantado de 0,4mm de espessura (Struers, Miniton) e permaneceram em cura úmida até completarem 28 dias. Após este período, as reações químicas da hidratação do cimento foram paralisadas através da retirada da água do sistema pelo processo de troca de solventes.

Um solvente ideal, segundo SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 deve ser miscível com água e ter um tamanho de molécula pequeno suficiente para penetrar em poros pequenos e substituir a solução do poro mas não pequeno demais a ponto de substituir a água combinada, por exemplo, das fases etringita e AFm. Os solventes mais comuns são metanol (CH₃OH), etanol (CH₃CH₂OH), acetona ((CH₃)₂CO) e isopropanol ((CH₃)₂CHOH). Notadamente, o metanol substitui a solução dos poros e interage intensamente com os produtos hidratados, substituindo parte da água combinada, decompondo completamente, por exemplo, a etringita. O efeito do etanol e do isopropanol é muito menos intenso.

ZHANG; SCHERER, 2011 afirmam que, na prática, todo processo de secagem da pasta de cimento resulta em algum efeito físico ou químico, mas para avaliações por microscopia eletrônica e análises da estrutura de poros, a troca de solvente feita com isopropanol é a que melhor preserva

a microestrutura. A taxa de substituição da água pelo isopropanol é regida pela difusão e depende das dimensões e formato da amostra; por exemplo, a troca de solventes em fatias de pasta pode demorar 1 semana ou mais para ser efetiva.

SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 indicam para a preparação de amostras (com mais de 24 horas de hidratação) que serão analisadas por MEV, a imersão de fatias de 2,5cm de diâmetro e 3mm de espessura em isopropanol por 5 a 7 dias, seguida de secagem em dessecador, em vácuo, por no mínimo 48 horas. O volume de isopropanol deve ser 50 a 100 vezes o da fatia da amostra. Os autores mostram claramente que dependendo do método utilizado para secagem das amostras, para atender determinada técnica analítica, existirão vantagens e desvantagens.

Assim, com base nos dados de literatura e no encontro da autora com a pesquisadora chefe do Laboratório de Materiais de Construção da Escola Politécnica Federal de Lausanne, Karen Scrivener, em agosto de 2107, em São Paulo, definiu-se o seguinte protocolo para paralisação da hidratação e secagem das amostras para todas as análises realizadas: as fatias foram imersas em isopropanol (respeitando-se a relação volume de álcool / volume da fatia de amostra) por 4 dias e, durante este período, o solvente foi trocado após as primeiras 24h e, novamente, após 24h. Após 48h da última troca as fatias secaram em dessecador, em vácuo, com sílica gel, por mais 48h (Figura 90), evitando-se assim que as amostras sofressem carbonatação (reação do hidróxido de cálcio presente na mistura com o CO₂ do ar - NEVILLE, 2011).

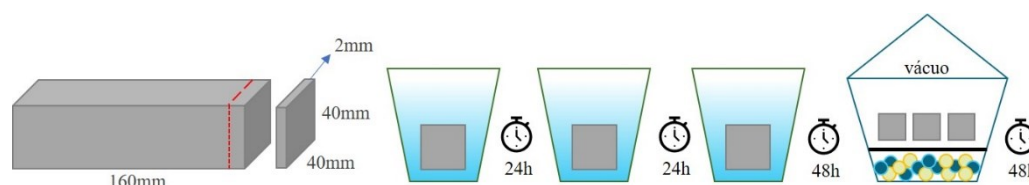


Figura 90 – Paralisação da hidratação das pastas cimentícias por troca de solvente. As fatias de pasta com 2mm de espessura passam por 2 trocas de solvente - isopropanol - e depois secam em dessecador, em vácuo.

4.2.4 Porosimetria pelo método da balança hidrostática (BH)

Como visto no item 3.2.3, a porosidade total da pasta pode ser obtida com a seguinte relação:

$$P_t = \frac{V_p}{V_t}$$

onde: P_t = porosidade total da pasta; V_p = volume total de poros; V_t = volume total da pasta.

O volume de poros (V_p) corresponde ao volume de água (V_{H_2O}) na amostra, que é igual a massa de água (M_{H_2O}) definida por:

$$V_p = V_{H_2O} = M_{H_2O} = M_{SSS} - M_s$$

onde: M_{SSS} = massa da amostra saturada com superfície seca (ASTM, 2012) e M_s = massa da amostra seca.

O volume total da amostra é o volume envelope (V_e) que considera inclusive os poros (QUATTRONE et al., 2016) e pode ser calculado medindo-se a massa submersa (M_{sub}) com base no Princípio de Arquimedes.

$$M_{sub} = P - E$$

onde: P = peso da amostra e E = empuxo

O peso é definido por:

$$P = m * g$$

onde: m = massa da amostra (M_{SSS}); g = aceleração da gravidade

O empuxo é definido por:

$$E = d * V * g$$

onde: d = densidade do líquido onde a amostra está submersa e V = volume da amostra

Assim, pode-se reescrever a equação da massa submersa:

$$M_{sub} = (M_{SSS} * g) - (d * V * g)$$

Considerando que a aceleração da gravidade é constante e que a amostra está submersa em água, portanto densidade = 1g/cm^3 , a massa submersa fica:

$$M_{sub} = M_{SSS} - V$$

Assim, o volume envelope (V_e) é:

$$V_e = M_{SSS} - M_{sub}$$

A equação da porosidade pode ser reescrita como:

$$P_t = \frac{M_{SSS} - M_s}{M_{SSS} - M_{sub}}$$

Desta forma, após mínimo de 7 dias de cura em câmara úmida, as pastas de cimento (40x40x160mm) foram cortadas a úmido em fatias de 2mm e permaneceram em cura úmida por 180 dias. Após este período, as amostras foram pesadas submersas, utilizando-se o aparato esquematizado na Figura 91. Um béquer com água (B) é apoiado sobre um aparato (A) que não toca o prato da balança nem a haste (C) que está sobre o prato da balança. O porta-amostra (D), pendurado na haste, em nenhum momento do ensaio encosta nas paredes ou no fundo do béquer. O ideal é que o porta-amostra seja furado para que não se formem bolhas de ar quando a amostra é submersa.

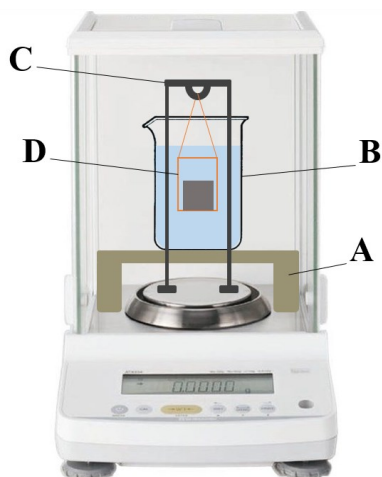


Figura 91 – Esquema do aparato montado sobre balança analítica para determinar a massa submersa das pastas de cimento. (A) aparato que sustenta o béquer (B) com água e que contém o porta-amostras (D) pendurado na haste (C).

Depois foi medida a massa saturada superfície seca (M_{SSS}) pesando-se a amostra enxuta por um papel toalha para absorver o filme de água superficial e, por fim, as amostras foram secas através do método de troca de solvente (item 4.2.3) e novamente pesadas para obtermos a massa seca (M_S).

4.2.5 Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

Para compreensão da técnica, deve-se conhecer molhabilidade e ângulo de contato. Segundo VALENCIA, 2017, "a molhabilidade é um parâmetro físico-químico que se refere à tendência de um líquido espalhar sobre um sólido. O molhamento de uma superfície por um líquido resulta do equilíbrio termodinâmico das fases sólido, líquido e vapor". Com a medida do ângulo de contato entre líquido e sólido, através da equação de Young, estima-se a molhabilidade do sólido:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

onde: θ = ângulo de contato; γ = tensão superficial entre as 3 fases: sólido (S), líquido (L) e vapor (V).

Como o mercúrio é um metal que não molha os sólidos, seu ângulo de contato é maior que 90° como ilustra a Figura 92.

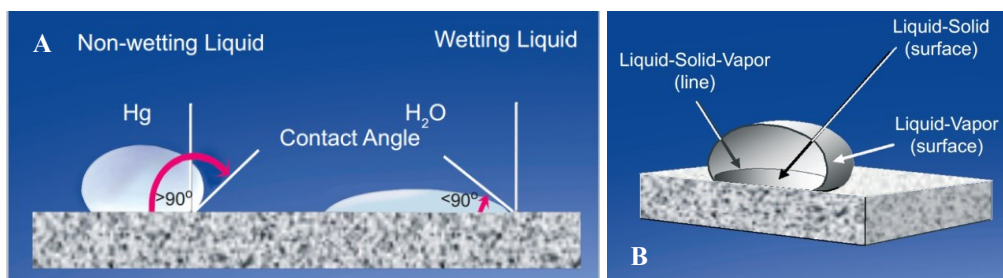


Figura 92 – (A) Esquema comparando o ângulo de contato do mercúrio (Hg) e da água; (B) Esquema ilustrando limites das interfaces entre sólido, líquido e vapor para o mercúrio. *Modificado de MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.*

Assim, 2 propriedades do mercúrio fazem dele um dos poucos, senão o único material adequado para se estudar porosidade em materiais: o alto ângulo de contato e a alta tensão superficial. Estas propriedades impedem o mercúrio de penetrar nos poros (Figura 93-A) a não ser que uma força externa seja aplicada (Figura 93-B), vencendo a diferença de pressão sobre o menisco de mercúrio nos poros.

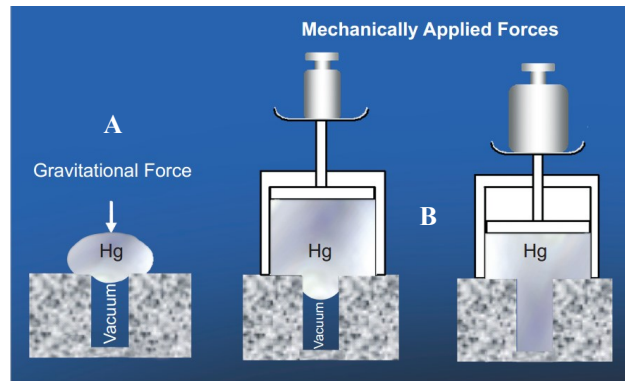


Figura 93 – (A) Esquema do mercúrio sobre poro onde a tensão superficial impede a penetração; (B) com aplicação de pressões externas, o mercúrio penetra. Modificado de MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.

Essa pressão P é chamada pressão de poro (*pore pressure*) e é definida como:

$$P = \gamma C$$

onde: P = pressão de poro; γ = tensão superficial do mercúrio; C = curvatura do menisco que depende do ângulo de contato do mercúrio com o material (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016; MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION). Assumindo poros cilíndricos, a curvatura do menisco C é dada por:

$$C = \frac{2\cos\theta}{r}$$

onde θ = ângulo de contato e r = raio capilar.

Unindo-se as duas equações anteriores, temos a equação de Washburn:

$$P = -\frac{2\gamma\cos\theta}{r}$$

Segundo SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 a tensão superficial do mercúrio é igual a 0.485 N/m a 25°C. O ângulo de contato com a pasta de cimento é mais difícil de se determinar pois depende de sua composição química e de contaminações na superfície, mas 140° é um valor normalmente utilizado. A Figura 94 ilustra a equação de Washburn.

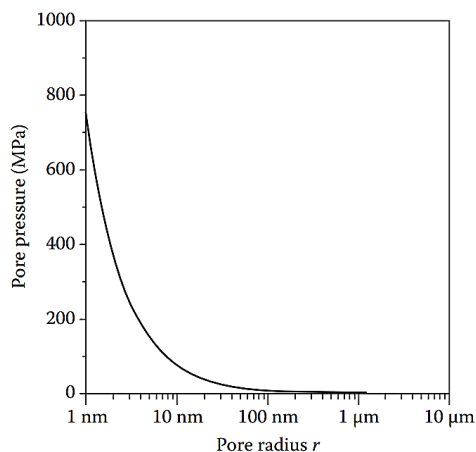


Figura 94 – Ilustração da equação de Washburn relacionando a pressão com o raio do poro.

Assim, a amostra é inserida no porta-amostra, chamado penetrômetro (Figura 95), um dilatômetro de capacitância elétrica que consegue detectar mudanças de volume de mercúrio menores que $0.1\mu\text{L}$ (MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION). Com o aumento da pressão em estágios, o mercúrio envolve a amostra e penetra em seus poros; medindo-se o volume de mercúrio que penetra em cada estágio tem-se a distribuição de tamanho de poros da amostra.

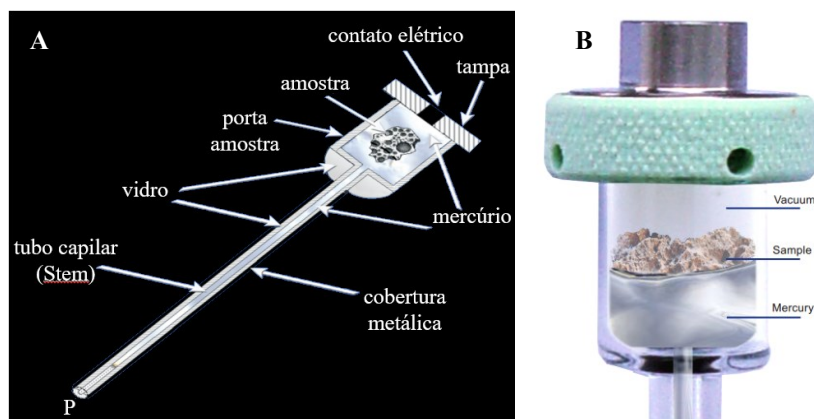


Figura 95 – (A) Seção transversal do penetrômetro (B) Esquema do porta-amostra em vácuo com a amostra e mercúrio. Modificado de MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION.

Os resultados obtidos são curvas relacionando volume de poro acumulado *versus* raio de poro. Utiliza-se escala logarítmica e pode-se determinar 3 parâmetros que caracterizam a estrutura de poros (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016) (Figura 96):

- volume de poro total: representa o volume total de poros acessíveis (poros conectados) na pressão máxima aplicada (não considera poros desconectados e menores que 2-3nm - limite da técnica);

- raio limite de poro (*threshold*): é o tamanho de poro que corresponde à maior taxa de intrusão de mercúrio por mudança de pressão (COOK; HOVER, 1999); é a partir deste tamanho de poro que o mercúrio inicia a penetrar na amostra de forma constante (HUANG et al., 2017).

- raio crítico de poro: é o raio definido matematicamente pelo ponto de inflexão da etapa principal de intrusão, onde a curva acumulada de intrusão tem sua maior inclinação.

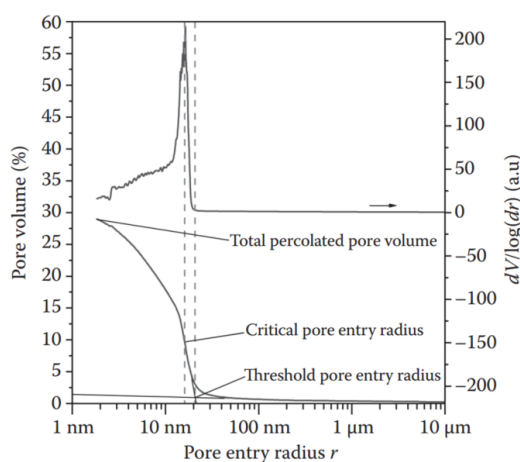


Figura 96 – Curvas típicas de MIP; acumulada abaixo e derivada acima. Pasta de cimento Portland. Fonte: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.

Sobre a preparação da amostra, 3 aspectos são determinantes para obtenção de bons resultados: massa, dimensões e modo de secagem. A massa é função da dimensão do porta-amostra: conhecer as características do penetrômetro e calibrá-lo é essencial. As dimensões devem ser pedaços de fatias finas, de 2 a 5mm de espessura (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

A Figura 97 mostra como os diferentes métodos de secagem das amostras influenciam os resultados obtidos - as curvas referem-se a pasta de cimento com relação a/c 0.4 com 28 dias de hidratação. O método por vácuo é em dessecador, com sílica gel a 10Pa e o método por troca de solvente é com imersão em isopropanol por 7 dias, seguido de 7 dias em dessecador. O método por troca de solvente é o que menos causa mudanças na microestrutura, diferente da estufa, que deve ser evitada (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

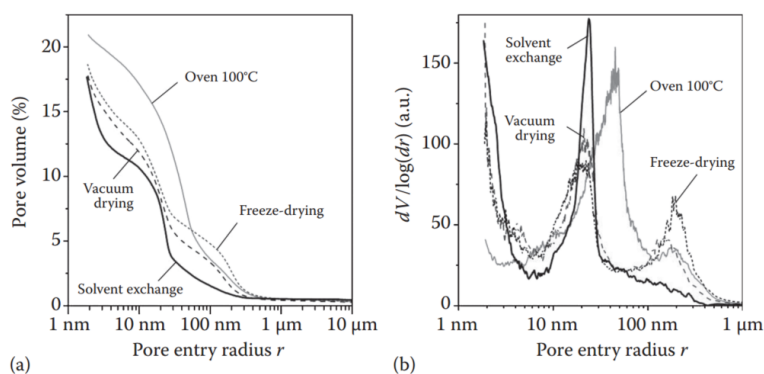


Figura 97 – Curvas acumuladas (a) e derivadas (b) de MIP comparando diferentes métodos de secagem. Fonte: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.

Uma das críticas mais relevantes à técnica é que não se mede o tamanho do poro e sim o tamanho da entrada do poro, devido ao *ink-bottle effect*. Devido a este fenômeno, se subestima os poros grandes e se superestima os poros pequenos (DIAMOND, 2000; MORO; BÖHNI, 2002; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Se um poro grande tem como entrada um poro pequeno (Figura 98), o volume do primeiro será determinado na etapa de intrusão do segundo.

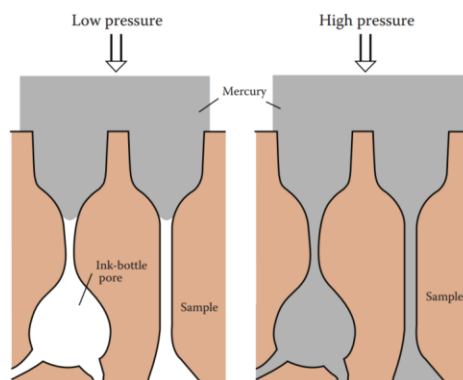


Figura 98 – Esquema ilustrando poros *ink-bottle*: um poro grande tem como entrada um poro pequeno, no formato de um "pescoço estreito". Fonte: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.

Segundo SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 uma das evidências desse fenômeno é que o volume de mercúrio que penetra na amostra é maior daquele que sai quando a pressão no ensaio é aliviada, ou seja, uma parte do mercúrio fica retida na amostra como ilustra a Figura 99.

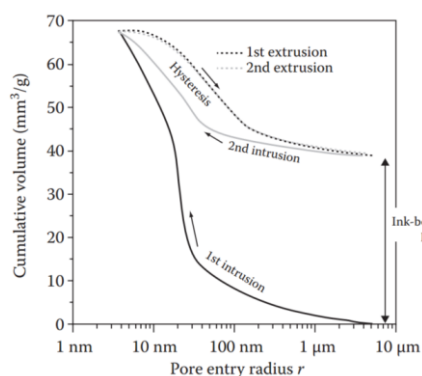


Figura 99 – Curvas de intrusão e extrusão em MIP ilustrando 2 ciclos de pressurização e despressurização. O segundo ciclo mostra os poros *ink-bottle* que permaneceram preenchidos por mercúrio. Fonte: SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016.

Alguns pesquisadores consultados usaram a técnica para avaliar a mudança da porosidade e da estrutura de poros de pastas de cimento com adição de filer calcário. PIPILIKAKI; BEAZI-KATSIOTI, 2009 estudaram pastas de cimento com 0%, 15%, 25% e 35% de adição de filer e relação a/c 0.5. Após 6 meses de cura úmida, as amostras foram secas em estufa a 40°C por 48 horas e analisadas por MIP (Figura 100). Apesar do processo de secagem escolhido não ser o ideal, os autores perceberam nítido aumento de volume de intrusão de mercúrio com o aumento de adição

de filer nas pastas estudadas. Afirmam que a adição de filer aumenta o tamanho de poros capilares de 20nm para 40nm e diminui o tamanho de poro limite (início da intrusão) - *threshold* - de 1000nm para 100nm.

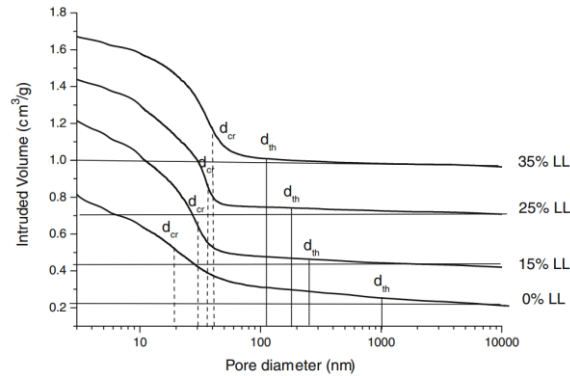


Figura 100 – Curvas acumuladas de volume de mercúrio para pastas com e sem adição de filer calcário (LL). Diâmetro crítico = d_{cr} e *threshold* = d_{th} . Fonte: PIPILIKAKI; BEAZI-KATSIOTI, 2009.

HUANG et al., 2017 estudaram concretos de ultra alto desempenho (UHPC - em inglês, *ultra-high performance concrete*) com substituição por filer calcário nos teores de 34%, 54% e 74% em volume e relações água/cimento em massa de 0,16, 0,24, 0,35 e 0,62 respectivamente. As pastas tiveram sua hidratação paralisada aos 28 dias pelo método da troca de solvente, com imersão de fatias de 3mm de espessura em isopropanol por 7 dias e em seguida, secagem em vácuo por outros 3 dias. Os resultados estão na Figura 101. A identificação das amostras indica seus componentes C = cimento; SF = *silica fume* (microsilica); LS = *limestone* (filer calcário), a porcentagem em volume de filer 34, 54 e 74 e a idade de hidratação. Para comparação de resultados, a curva tracejada preta indica amostra de pasta de cimento Portland com relação a/c 0.4 e 28 dias de hidratação estudada por BERODIER; SCRIVENER, 2015.

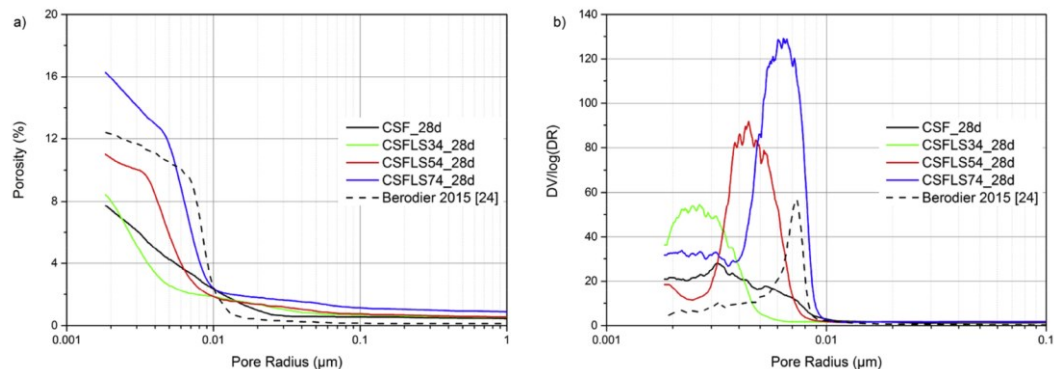


Figura 101 – Curva acumulada de intrusão de mercúrio e distribuição de tamanho de poro por MIP para pastas com diferentes teores de filer e pasta de cimento Portland (linha tracejada). Fonte: HUANG et al., 2017.

As curvas acumuladas de intrusão de mercúrio (Figura 101-a) e de distribuição de tamanho de poro (Figura 101-b), mostram que as porosidades das pastas aumentam à medida que aumenta o teor de filer adicionado e que até 54% de substituição, as porosidades das 3 pastas (sem filer, com

34% e 54%) são menores que a de cimento Portland (linha tracejada). A mistura sem filer (CSF) tem os menores poros se comparada com as misturas com filer e com a pasta de cimento Portland. O raio crítico de poro aumenta à medida que aumenta o teor de filer, mas todas as misturas têm um raio crítico menor que a pasta de cimento Portland.

Para este estudo, as fatias de pasta de cimento secas (método da troca de solvente - item 4.2.3) foram fragmentadas em pedaços que coubessem no porta-amostras até que se alcançasse a massa ideal (~0,7g para penetrômetro de 5cc). O ângulo de contato do mercúrio utilizado para os cálculos de porosidade (equação de Washburn) foi $\theta = 130^\circ$. A etapa de despressurização do mercúrio não foi monitorada e os resultados contemplam somente a etapa de intrusão. Os ensaios foram realizados em duplicata.

4.2.6 Determinação das isotermas de sorção por gravimetria (IS)

Para se determinar as isotermas de sorção de vapor d'água, um dos métodos mais utilizados é o gravimétrico (BAROGHEL-BOUNY, 2007) que analisa o ganho ou a perda de massa da amostra em função da mudança da umidade relativa do ambiente onde se encontra.

Vários pesquisadores utilizaram diferentes procedimentos laboratoriais para determinarem as isotermas de sorção de pastas de cimento pelo método gravimétrico. Sobre o recipiente onde fica a amostra durante o ensaio, alguns fizeram seu próprio instrumento laboratorial (KUMAR et al., 2014; WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2014; JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015; DE BURGH; FOSTER, 2017), outros usaram dessecadores (ODLER et al., 1972; JENNINGS et al., 2007; BAROGHEL-BOUNY, 2007; DE BELIE; KRATKY; VAN VLIERBERGHE, 2010) e outros, equipamentos próprios para este tipo de ensaio (ESPINOSA; FRANKE, 2006). Alguns pesquisadores utilizaram as pastas de cimento moídas e peneiradas (DE BELIE; KRATKY; VAN VLIERBERGHE, 2010; KUMAR et al., 2014; WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2014; JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015), outros em fatias finas (ESPINOSA; FRANKE, 2006; BAROGHEL-BOUNY, 2007; DE BURGH; FOSTER, 2017) e outros em barras (JENNINGS et al., 2007). E a respeito de como obter das diferentes umidades relativas do ambiente onde a amostra fica exposta, pesquisadores utilizaram soluções salinas (ODLER et al., 1972; JENNINGS et al., 2007; BAROGHEL-BOUNY, 2007; DE BELIE; KRATKY; VAN VLIERBERGHE, 2010; DE BURGH; FOSTER, 2017) e outros ar seco e vapor de água (WU; JOHANNESSON; GEIKER, 2014). Os pesquisadores ainda definiram quais umidades relativas estudaram, se houve ou não mudança de temperatura durante o ensaio e o valor da diferença de massa da amostra entre pesagens consecutivas para considerá-la em equilíbrio com o ambiente.

Ao longo do ensaio, que normalmente tem duração de alguns meses, os dados obtidos são: umidade relativa, massa da amostra, tempo decorrido. O resultado principal é a curva da quantidade de água na amostra em função da umidade relativa (BAROGHEL-BOUNY, 2007).

Segundo BAROGHEL-BOUNY, 2007a, com este ensaio é possível a obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de vapor d'água e assim, quantificar as interações água-sólido. Por exemplo, a isoterma de dessorção seria traduzida como a curva de pressão capilar (pressão capilar *versus* grau de saturação de água) do material, importante no modelamento do transporte de umidade e de fenômenos associados como retração por secagem e carbonatação. Com este ensaio, é possível avaliar algumas características da estrutura de poros como a porosidade da pasta *bulk*, porosidade do C-S-H (poros de gel), área superficial específica por BET, distribuição de tamanho de poros e quantidade de C-S-H (gel). Avalia-se também as propriedades de transporte de fluidos na pasta através de coeficientes de permeabilidade e de difusão e da conectividade dos poros; em função do tempo, pode-se conhecer a cinética de secagem dos materiais.

No decorrer do ensaio, as amostras são expostas a diferentes umidades: na etapa de dessorção, as umidades relativas são decrescentes e na etapa de adsorção, são crescentes. A cada estágio de umidade, as amostras são pesadas periodicamente até que não apresentem mais variações de massa. Neste momento, quando sua umidade entra em equilíbrio com a do ambiente, a amostra é exposta a nova umidade relativa e novo equilíbrio é monitorado, repetindo-se esta sequência por algumas vezes, dependendo de quantos estágios estiverem previstos para o ensaio.

Alguns exemplos de resultados obtidos por pesquisadores da área estão a seguir.

JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015 apresentam curvas de cinética de secagem e molhagem para pastas de alita com relação a/c 0.65 (Figura 102). As curvas em cinza mostram dados experimentais com teores de umidade e respectivas umidades relativas. Para estimar a mudança de massa no "tempo infinito", os dados experimentais foram extrapolados usando função exponencial de Weibull, para determinar o quanto as isotermas estavam próximas do equilíbrio.

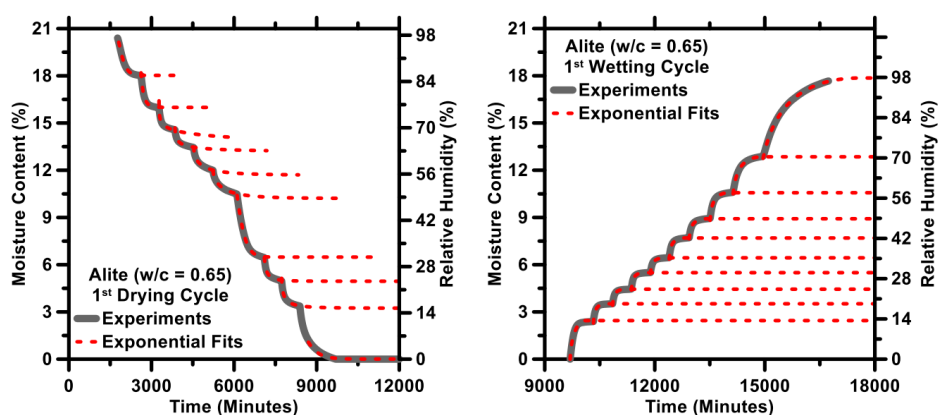


Figura 102 – Curvas de cinética de secagem e molhagem para pasta de alita com relação a/c 0.65. Fonte: JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015.

KUMAR et al., 2014 mostram isotermas de sorção de pastas de cimento com diferentes relações a/c (Figura 103-A) e 3 ciclos de adsorção e dessorção da mesma pasta de cimento de relação a/c 0.45 (Figura 103-B). A relação a/c parece não influenciar o comportamento das pastas nas baixas umidades relativas ($UR < 40\%$) o que pode ser atribuído ao C-S-H (gel), que responde de maneira similar independente da relação a/c. Em umidades relativas maiores que 50%, a quantidade de água é maior em pastas com relações a/c maiores, refletindo um aumento da porosidade capilar e uma maior quantidade de água livre no sistema. No caso da mesma pasta de cimento (a/c 0,45) sofrer ciclos de sorção, na etapa de dessorção, o 1º ciclo se destaca dos outros mostrando maiores teores de umidades da pasta, comprovando que a estrutura do C-S-H, uma vez passando por baixas umidades relativas ($UR \sim 10\%$), colapsa de forma irreversível, não conseguindo alcançar teores de umidade iniciais nas etapas de adsorção seguintes. Assim, os próximos ciclos de dessorção iniciarão com teores de umidade inferiores ao primeiro. Na etapa de adsorção, o comportamento é bastante similar entre os ciclos, mesmo em umidades relativas entre 80 e 90%, onde as curvas mostram pequeno desvio entre elas. Esse comportamento similar entre ciclos deve-se à estabilidade da estrutura dos hidratados após o colapso resultante do 1º ciclo de dessorção.

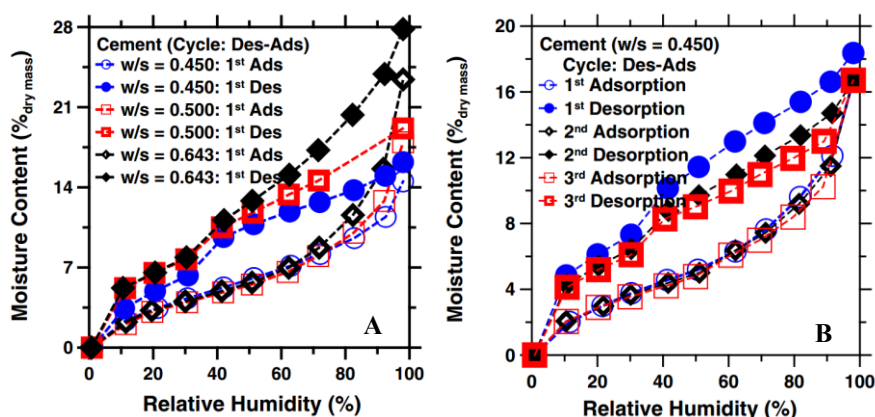


Figura 103 – Isotermas de sorção para pasta de cimento (A) com relações a/c = 0.45, 0.50, 0.643 - 1 ciclo de dessorção e adsorção; (B) com relação a/c = 0.45 - 3 ciclos de dessorção e adsorção. Modificado de KUMAR et al., 2014.

Um outro parâmetro importante adquirido com o ensaio de determinação das isotermas é a histerese entre os ciclos de dessorção e adsorção. A histerese, por definição, é a capacidade de um sistema de preservar uma deformação efetuada por um estímulo. ZENG et al., 2014 ilustram a histerese comparando as análises por MIP e pelas isotermas de sorção (WVSI, em inglês *water vapor sorption isotherms*) na Figura 104, considerando-se uma estrutura de poros composta por poros grandes ($V_{p1} < V_{p2}$) conectados por canais ($r1 < r2 < r3$).

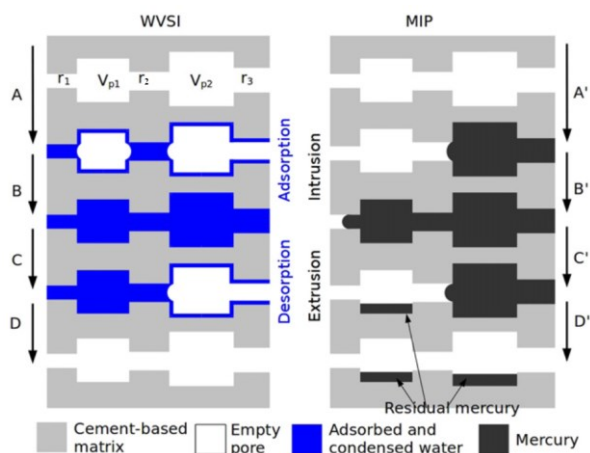


Figura 104 – Esquema ilustrando a histerese durante ensaio para determinação das isotermas de sorção (WVSI) e de porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP). Modificado de ZENG et al., 2014.

Durante a etapa de adsorção (WVSI-A), a adsorção superficial acontece em todas as superfícies expostas e a condensação capilar ocorre primeiro nos canais menores (r_1 e r_2) e os poros grandes e canal maior ficam vazios. Com o aumento da umidade relativa (WVSI-B), todos os poros e canais ficam saturados. Em seguida, no início da etapa de desadsorção (WVSI-C), os canais e poros maiores são drenados e os menores continuam saturados. A histerese ocorre porque o volume de poros vazios após a etapa A é maior que após a etapa C. No fim da etapa de desadsorção (WVSI-D) toda a água pode sair dos poros conectados. No ensaio de MIP acontece algo parecido. Durante a etapa de intrusão de mercúrio (MIP-A') os canais e poros maiores são preenchidos e os menores ficam vazios. Com o aumento gradual da pressão de mercúrio (MIP-B') todos os poros são preenchidos. Em seguida, no início da etapa de despressurização (MIP-C'), com a pressão equivalente à pressão capilar, o mercúrio sai de canais e poros, mas uma parte fica presa e no final da despressurização (MIP-D'), o mercúrio sai de todos os canais, mas parte fica retida nos poros.

Então, foi construída no LME uma câmara de umidade como ilustra a Figura 105. A câmara, com interior totalmente isolado do ambiente externo, conta com 2 entradas frontais (A) para que o operador possa acessar (com luvas plásticas instaladas nas aberturas) as amostras (B) e a balança (C) que ficam dentro da câmara. Ao lado da câmara, conectados com mangueiras, estão um cilindro de ar sintético (D) e um umidificador de ar (E). Na parte superior da câmara fica o sensor (F) de temperatura e umidade (a sonda do sensor Hobo UX100-023 fica dentro da câmara). Durante todo o período de ensaio, a câmara esteve em sala com controle de temperatura (entre 20 e 25°C) e umidade (50-60%).

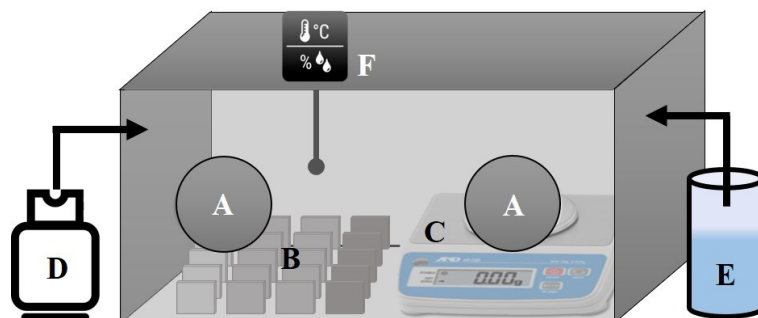


Figura 105 – Figura esquemática da câmara de umidade construída no LME para ensaio de determinação das isotermas de sorção. O controle da umidade é feito através de injeção de ar seco (D) e vapor d'água (E). O sensor (F) registra temperatura e umidade relativa ao longo do tempo.

As pastas de cimento (Tabela 8) foram misturadas, moldadas e curadas em câmara úmida (item 4.2.1.1). Após mínimo de 7 dias de cura, foram fatiadas a úmido em fatias de 40x40x2mm e após 180 dias de hidratação em câmara úmida foram colocadas em suportes especialmente construídos, dentro da câmara de umidade relativa. Os suportes permitiram que as fatias ficassem na posição vertical, sem que se tocassem, possibilitando o fluxo de ar ao redor das fatias de forma homogênea. A primeira etapa do ensaio foi a de dessorção, uma vez que as amostras estavam saturadas, vindas da cura úmida.

As fatias, 3 de cada amostra, foram pesadas quase que diariamente até que a massa apresentasse uma variação menor que 0,1% entre duas medidas sequenciais, indicando o equilíbrio com a umidade pré-determinada dentro da câmara.

O ensaio teve as seguintes etapas:

- determinação da massa saturada superfície seca (M_{ss}): as fatias, que estavam em cura úmida, foram secas superficialmente e pesadas.

- etapa de dessorção: as fatias foram colocadas na câmara e iniciou-se a retirada gradual de umidade do ambiente interno, injetando-se ar sintético seco. As umidades relativas em que as amostras entraram em equilíbrio foram: 85, 75, 55, 40, 35, 25 e 17%.

- etapa de adsorção: iniciou-se o aumento gradual de umidade dentro da câmara, injetando-se vapor d'água. Nesta etapa as umidades relativas de equilíbrio foram: 17, 25, 35, 50, 75 e 85%. As fatias foram então retiradas da câmara e novamente submersas em água onde permaneceram por 18 dias.

- determinação da massa saturada superfície seca (M_{ss}): as fatias foram secas superficialmente e pesadas.

- determinação da massa seca (M_s): as fatias foram secas em estufa à vácuo a 40°C e pesadas diariamente por 24 dias até que a massa fosse constante.

Deve-se salientar que todas as 5 amostras (15 fatias) estavam dentro da mesma câmara de umidade e, somente depois de todas estabilizadas em determinada umidade é que se alterava a condição do ambiente interno para uma nova umidade relativa.

O teor de umidade (U) das amostras para cada umidade relativa foi calculado como mostra a equação:

$$U = \frac{M_{ur} - M_s}{M_s}$$

onde: M_s = massa da amostra seca e M_{ur} é a massa da amostra em equilíbrio a uma dada umidade relativa.

4.2.7 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV-EDS)

Segundo GOLDSTEIN et al., 2018 "o microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento que cria imagens ampliadas que revelam, em escala microscópica, informações sobre o tamanho, forma, composição, cristalografia e outras propriedades físicas e químicas de uma amostra". O primeiro equipamento foi construído em 1938 e nas décadas de 50 e 60, os instrumentos comerciais foram desenvolvidos partir de estudos do Prof. Sir Charles Oatley, Universidade de Cambridge.

Um instrumento com muitas variáveis como o MEV requer prática de operação e entendimento da técnica. Normalmente, condições de operação como energia do feixe de elétrons (0.1 a 30 keV), diâmetro do feixe (0.5nm a 1µm ou mais), corrente do feixe (1pA a 1µA), condições de pressão na câmara de amostras e outras, são determinadas pelo operador para atender da melhor forma as necessidades do usuário, que conhece a amostra a ser analisada ou os objetivos da análise com amostras desconhecidas.

O equipamento (Figura 106) possui 4 partes principais: a coluna, a câmara de amostras, os detectores e a base. A coluna é onde o feixe de elétrons é gerado e conduzido até a câmara de amostras, onde encontra com a superfície da amostra.

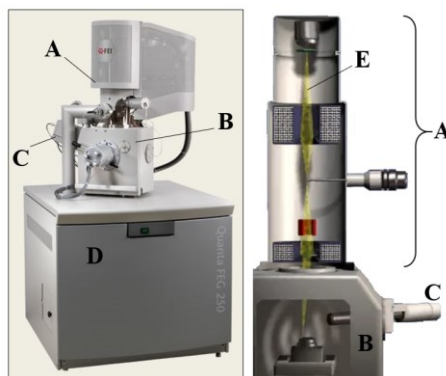


Figura 106 – Microscópio eletrônico de varredura. (A) coluna, (B) câmara de amostras, (C) detectores de elétrons, (D) base, (E) feixe de elétrons. Modificado de OXFORD INSTRUMENTS.

Na Figura 107 estão as 3 fontes de elétrons mais comuns que geram o feixe de elétrons: o filamento de tungstênio (W), o cristal de hexaboreto de lantânio (LaB₆) e de tungstênio com cobertura de zircônia (ZrO₂) (FEG-Schottky). Atualmente, o FEG (em inglês, *Field Emission Gun*) é o tipo de fonte mais utilizado pois além de possuir vida útil 10 vezes maior que a do filamento de tungstênio e boa estabilidade de corrente (~1%/h - o que garante, principalmente, resultados confiáveis de microanálises químicas), possui tamanho da ponta da ordem de dezenas de nanômetros e, por isso, o maior brilho entre todas as fontes (Figura 107-tabela): um grande número de elétrons gerados em uma pequena área. A corrente de emissão (*emission current*) do FEG (Figura 107-S) é regulada pela voltagem aplicada no extrator e o segundo anodo, que acelera os elétrons (*accelerating voltage*) no sentido da câmara de amostras.

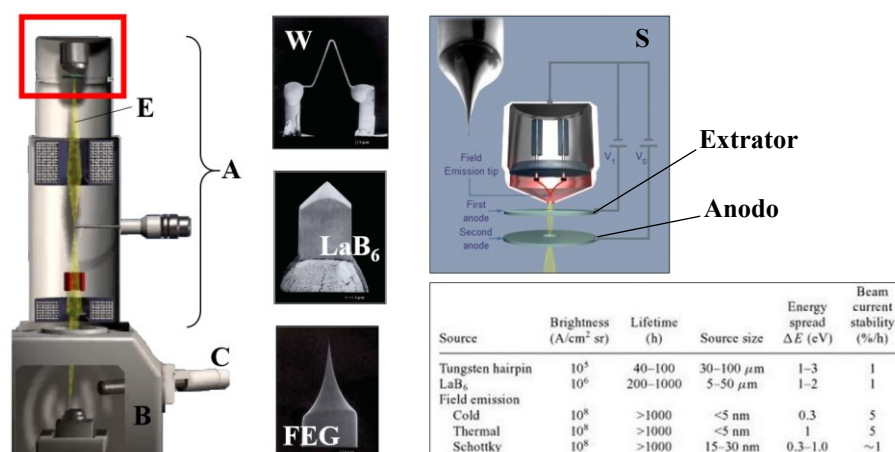


Figura 107 – Fontes de elétrons em MEV. (A) coluna, (B) câmara de amostras, (C) detector de elétrons, (E) feixe de elétrons, (W) fonte filamento de tungstênio, (LaB₆) fonte hexaboreto de lantânio, (S) funcionamento da emissão de campo (FEG). Modificado de GOLDSTEIN *et al.*, 2003; OXFORD INSTRUMENTS.

O feixe de elétrons passa pelas lentes condensadoras e objetivas ao longo da coluna até chegar na amostra. Essas lentes alinham o feixe, dão foco à imagem e garantem a varredura. Através da alteração da força da corrente aplicada nas bobinas das lentes objetivas, em função do tempo, o feixe se movimenta de um extremo a outro da área que está sendo "iluminada", estando constantemente em movimento, por isso o nome varredura (*scanning*).

Na câmara de amostras (Figura 108-A), que pode estar em alto ou baixo vácuo, dependendo do tipo de equipamento e da análise requerida, é onde acontece a interação feixe-amostra (Figura 108-B) e onde estão os detectores dos diferentes tipos de elétrons que resultam dessa interação. A Figura 108-A mostra: (1) suporte de amostras, (2) amostra, (3) detector de elétrons secundários (SED - *secondary electrons detector*), (4) detector de elétrons retroespalhados (BSED - *backscattered electrons detector*), (5) detector de raios-X por dispersão de energia (EDS - *energy dispersive x-ray spectrometry*), (6) detector para catodoluminescência (CL - *cathodoluminescence*), (E) feixe de elétrons. Quando o feixe alcança a amostra, parte dele interage com ela, penetrando alguns micrômetros (I) e formando a tão conhecida *pêra* ou *gota* de interação (*interaction volume*).

Dessa interação, dos vários tipos de elétrons que podem ser gerados, aqueles utilizados neste estudo estão grifados em vermelho na Figura 108-B.

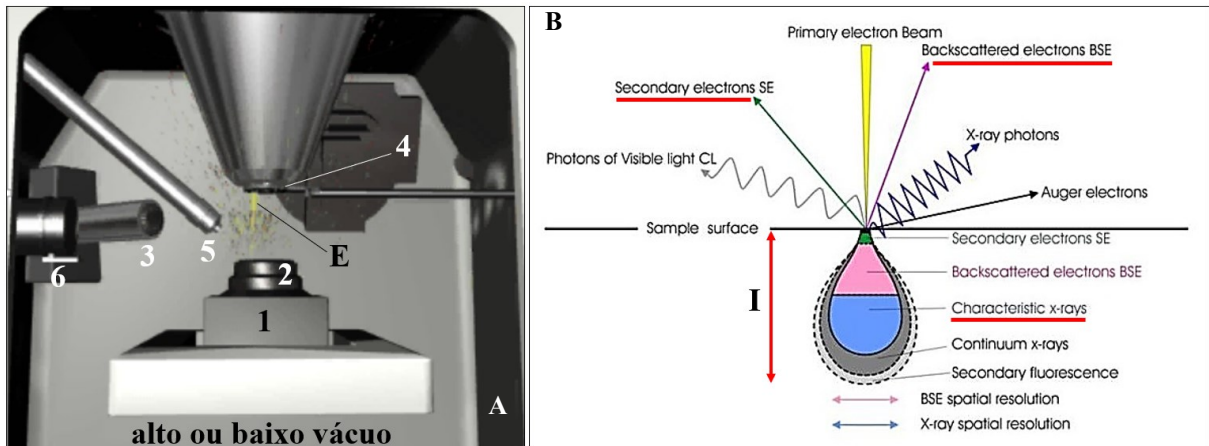


Figura 108 – (A) Câmara de amostras de MEV com (1) suporte de amostras, (2) amostra, (3 a 6) detectores, (E) feixe de elétrons. (B) a interação feixe de elétrons - amostra e seus produtos.

Os elétrons secundários, gerados bem próximos da superfície da amostra, possibilitam a visualização da sua topografia com elevada profundidade de foco (Figura 109-A) e têm energia muito baixa (<50eV) o que justifica terem que ser atraídos para o detector através de um aparato (cilindro de Faraday - *collector*) com carga elétrica positiva (Figura 109-B).

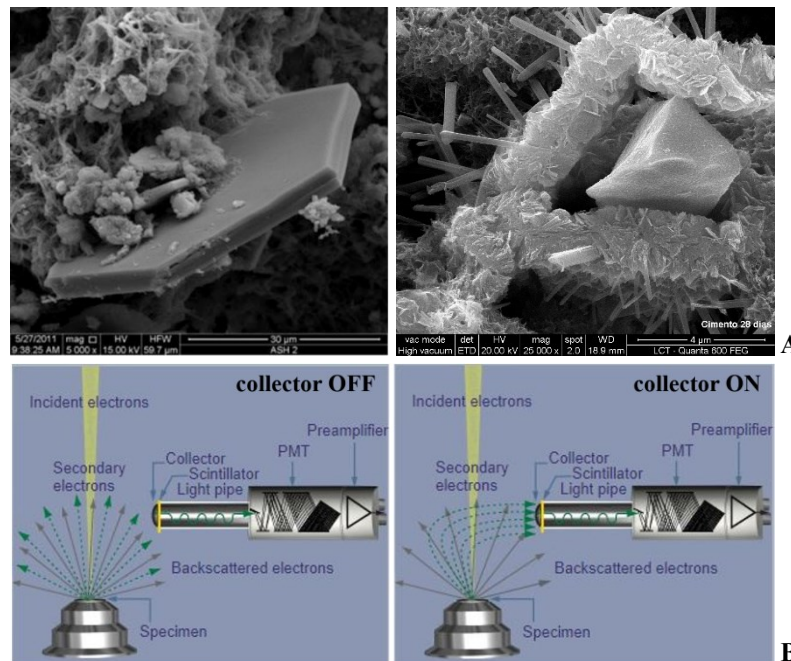


Figura 109 – (A) Imagens de elétrons secundários: portlandita (esquerda - FRANUS; PANEK; WDOWN, 2015) e hollow-shell (direita - própria autora). (B) Funcionamento do coletor no detector de elétrons secundários. Modificado de OXFORD INSTRUMENTS.

Os elétrons retroespalhados são gerados na porção central do volume de interação (Figura 108-B), abaixo dos elétrons secundários. São mais fáceis de se detectar pois possuem alta energia e têm alta velocidade em linha reta, por isso os detectores, normalmente, ficam sobre a amostra. O

feixe de elétrons passa pelo centro do detector, atinge a amostra e, da interação, os elétrons retroespalhados são coletados perpendicularmente à superfície da amostra (Figura 110-A). A imagem gerada por esses elétrons fornece informações da morfologia da feição analisada e da sua composição química: os tons de cinza da imagem são regidos pelos números atômicos dos elementos químicos formadores das feições (Figura 110-B e C). Elementos químicos (ou média dos números atômicos da fase) mais pesados resultam em tons de cinza tendendo ao branco e elementos químicos (ou média) mais leves, em tons de cinza tendendo ao preto.

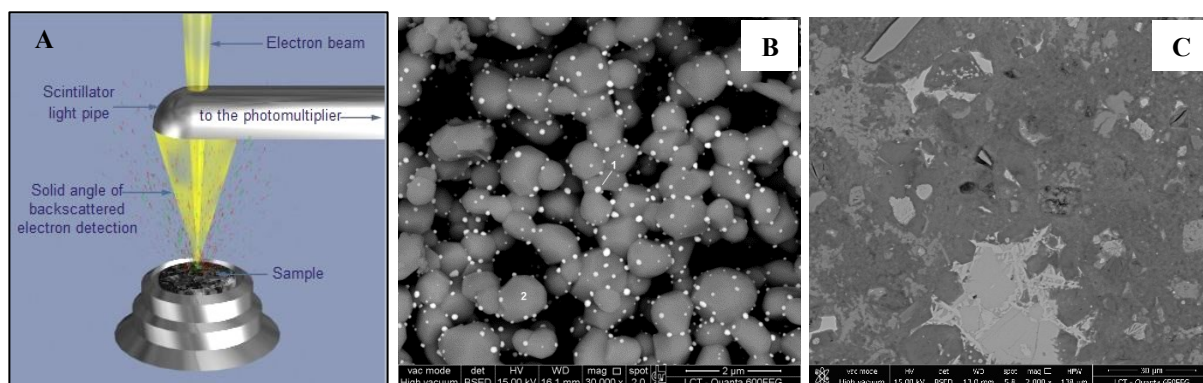


Figura 110 – (A) Funcionamento do detector de elétrons retroespalhados. *Fonte: OXFORD INSTRUMENTS* (B) Imagem de BSE de amostra não polida: pontos brancos são nanopartículas de prata. (C) Imagem de BSE de pasta de cimento polida, a/c 0.5, 28 dias de hidratação.

Assim, através dos tons de cinza das imagens de BSE, constata-se as diferentes composições químicas das fases analisadas, mas não se conhece os elementos químicos presentes de cada composição. Para isso, um outro produto da interação feixe de elétrons - amostra é utilizado: os raios-X característicos (Figura 108-B). Eles são gerados na parte mais profunda da gota de interação e são coletados pelo detector de EDS - *Energy Dispersive X-ray Spectrometer*, ou Espectrômetro de raios-X por dispersão de energia.

Observando-se a Figura 108-A, o detector de EDS está identificado com n.5. Para entender seu funcionamento é preciso conhecer sua geometria e posicionamento em relação à amostra e à parte final da coluna, chamada *pole piece* (Figura 111). O posicionamento do detector de EDS é importante pois influencia 2 parâmetros fundamentais da técnica de espectroscopia por dispersão de energia: o ângulo sólido (*solid angle*) e o ângulo de saída (*take-off angle - TOA*). O ângulo sólido determina o desempenho do detector, pois define a porção detectável de raios-X emitidos pela amostra. É medido em esteradiano (sr) e é proporcional à área ativa dividida pelo quadrado da distância detector - amostra (Figura 111-B). Assim, um detector com uma pequena área ativa, mas próxima à amostra pode atingir o mesmo ou um melhor desempenho que um detector com grande área ativa, mas mais distante da amostra (Figura 111-A) (BRUKER NANO GMBH, 2019). O *take-off angle* ou *elevation angle* é o ângulo onde a porção detectável de raios-X sai da superfície da amostra (Figura 111-C) e é uma característica do detector (GOLDSTEIN et al., 2018). Um TOA

mais alto reduz a possível autoabsorção dos raios-X e a sensibilidade à contaminação da superfície ou à camada de cobertura da amostra - *coating* (BRUKER NANO GMBH, 2019).

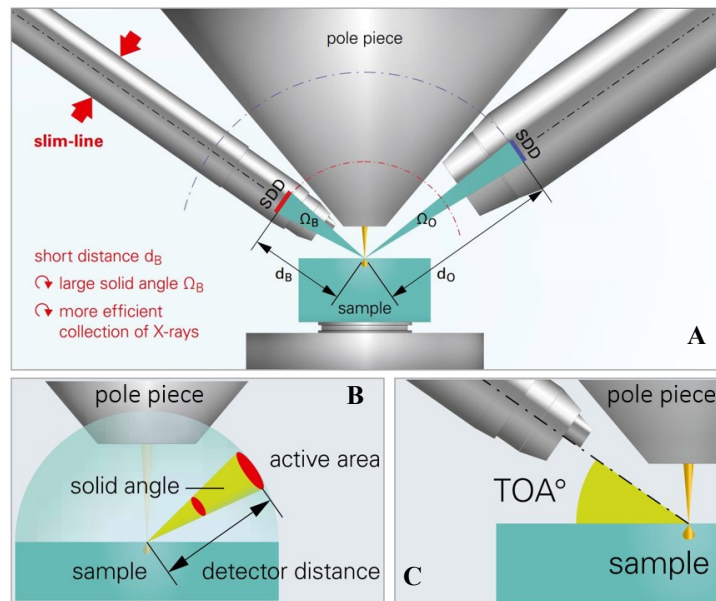


Figura 111 – Funcionamento do detector de EDS. (A) detectores finos (*slim-line*) têm melhor desempenho, (B) ângulo sólido e (C) ângulo de saída ou TOA - *take-off angle*. Modificado de BRUKER NANO GMBH, 2019.

Para atender ao ângulo sólido do detector de EDS, deve-se respeitar, para aquela determinada geometria, a distância entre *pole piece* e superfície da amostra, a chamada WD - *working distance*, ou distância de trabalho (Figura 112-A). Desta forma, a WD está relacionada também com o plano de foco da amostra, ou seja, a posição da amostra em que sua superfície encontra o cruzamento do feixe de elétrons (*electron beam crossover*). Na Figura 112-B o cruzamento do feixe acontece na mesma posição para os 3 casos, mas somente o caso n.2 tem a amostra em foco.

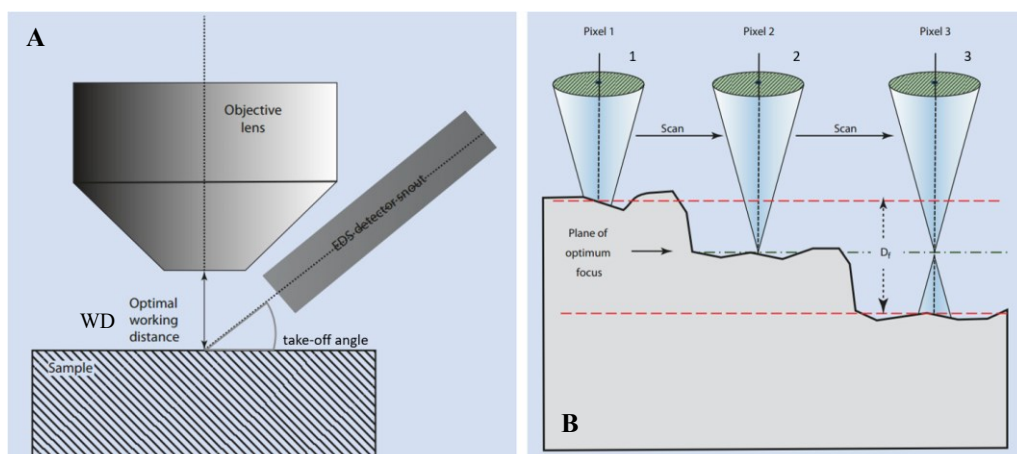


Figura 112 – (A) distância de trabalho (WD) respeitando o ângulo de saída (*take-off angle*) do detector de EDS e (B) sua influência no plano de foco (D_f) da amostra. Modificado de GOLDSTEIN *et al.*, 2018.

Conhecendo a geometria do equipamento e posicionando a amostra corretamente, outro fator determinante na microanálise por EDS é a energia do feixe de elétrons que incide na amostra. Essa

energia deve ser suficiente para se alcançar a energia crítica de ionização, ou seja, a energia mínima para se retirar um elétron de um nível específico de energia daquele elemento químico (Figura 113). Esses valores de energia são característicos de cada elemento químico e são reconhecidos como as suas "digitais".

O feixe de elétrons incidente interage com o átomo provocando a retirada de elétrons de seu nível de energia. Assim, o átomo fica instável (estado excitado ou ionizado) e para voltar ao estado neutro, um elétron de um nível mais alto ocupa o espaço deixado pelo elétron retirado. Para que a transição de elétrons entre níveis de energia ocorra, a energia do feixe incidente deve ser igual ou maior que a energia crítica daquele elemento químico. A transição de elétrons entre níveis de energia de determinado elemento é característica dele, em função do arranjo próprio dos níveis de energia. Essas energias de transição são representadas graficamente nos espectros de EDS, resultado obtido com esta técnica (Figura 113).

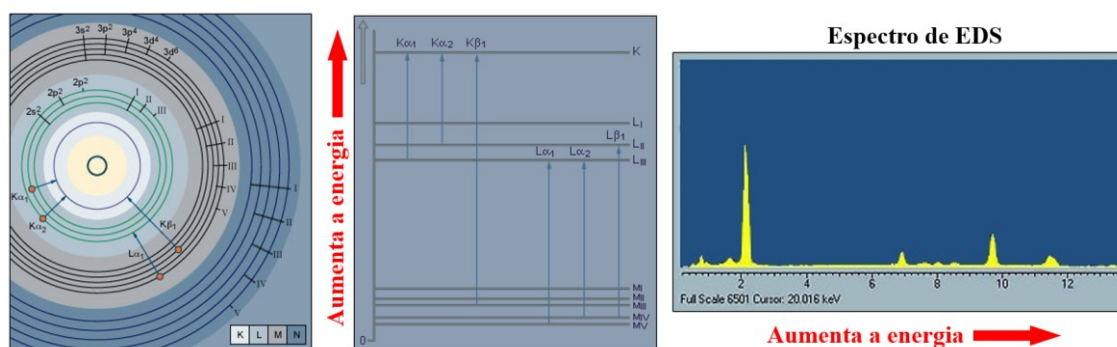


Figura 113 – Níveis de energia da nuvem eletrônica de elementos químicos e o espectro de EDS. Modificado de OXFORD INSTRUMENTS.

Alterando-se a energia incidente do feixe, altera-se o tamanho da *pêra* ou *gota* de interação: quanto maior a energia, maior a interação com a amostra. Este volume de interação também está diretamente relacionado com a composição da amostra: maior o número atômico (ou número atômico médio) do ponto analisado, menor o volume de interação (Figura 114).

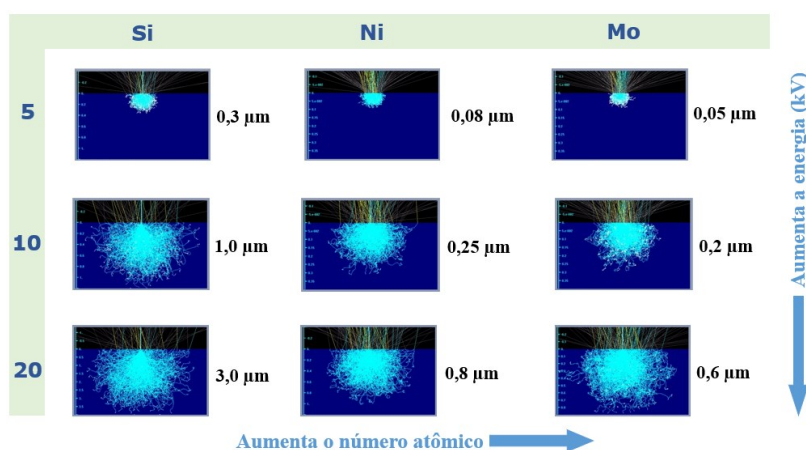


Figura 114 – Influência da energia incidente do feixe e do número atômico no volume de interação feixe - amostra. Modificado de OXFORD INSTRUMENTS.

Assim, conhecendo-se as condições de operação do MEV-EDS e a composição da amostra, é possível calcular o tamanho do volume de interação feixe - amostra utilizando-se as simulações de trajetória de elétrons de Monte Carlo ou, de forma mais simplificada, a equação de Kanaya e Okayama, de 1972 (GOLDSTEIN et al., 2018).

$$R = 27.6 \left(\frac{A}{Z^{0.89} \rho} \right) \epsilon^{1.67}$$

onde: R é o raio do hemisfério centrado no ponto onde o feixe tem contato com a amostra (seta laranja - Figura 115) em nm; A é o peso atômico (g/mol); Z é o número atômico; ρ é a densidade (g/cm³); ϵ é a energia do feixe incidente (keV)

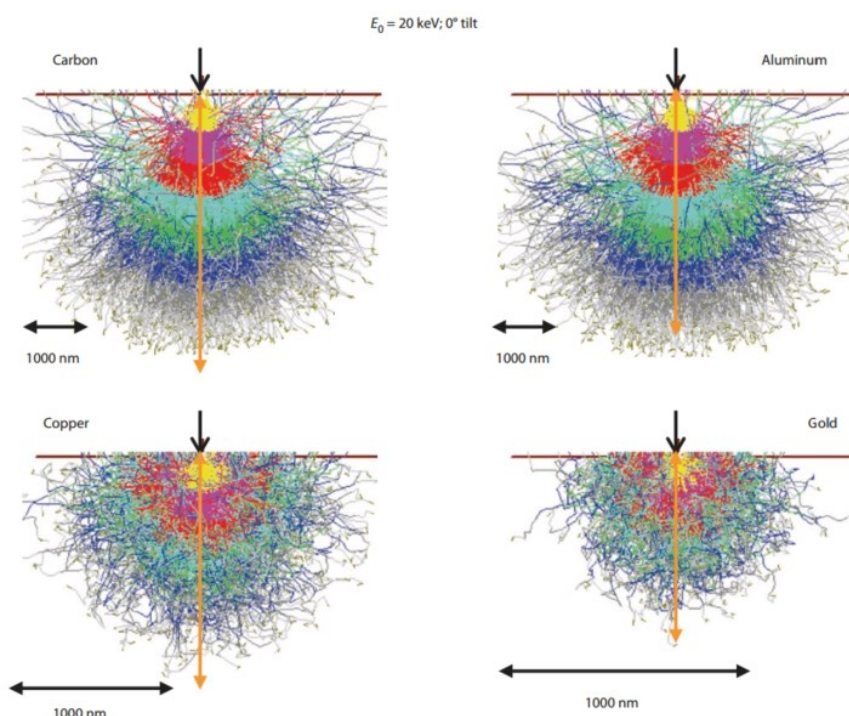


Figura 115 – Volumes de interação feixe - amostra e os raios calculados por Kanaya-Okayama (seta laranja) para C, Al, Cu e Au a 20keV e 0° de inclinação. Fonte: GOLDSTEIN et al., 2018.

O tamanho do volume de interação feixe - amostra e o conhecimento da composição química da amostra analisada é muito importante quando se interpreta espectros de EDS. A Figura 116 mostra exemplo esquemático de microanálise de inclusão de liga ouro-prata (Au-Ag) em mineral de sulfeto de ferro, pirita (FeS):

- (A): superfície da pirita (2) e da inclusão de ouro-prata (1) em imagem de BSE (tons de cinza indicam diferença de composição química). O ponto azul indica local de incidência do feixe de elétrons.

- (B): mesma superfície de (A); linha tracejada indica local do corte transversal na amostra, representado em E.

- (E): seção transversal da pirita (2) com inclusão de ouro-prata (1). Ponto azul indica local de incidência do feixe de elétrons. (C) parte do volume de interação feixe - amostra na inclusão ouro-prata. (D) parte do volume de interação na pirita, fora da inclusão.

- (F): espectro de EDS resultado da microanálise no ponto azul em (A) e (E). Os picos identificados com (1-C) referem-se à inclusão de ouro-prata, resposta da interação de volume (C). Os picos identificados com (2-D) referem-se à pirita, resposta da interação de volume (D).

Assim, conhecendo-se as condições de operação (energia do feixe incidente) e a amostra, sabe-se que o Fe e o S que aparecem no espectro (F) não fazem parte da composição da inclusão de ouro-prata e sim da pirita, que contém a inclusão.

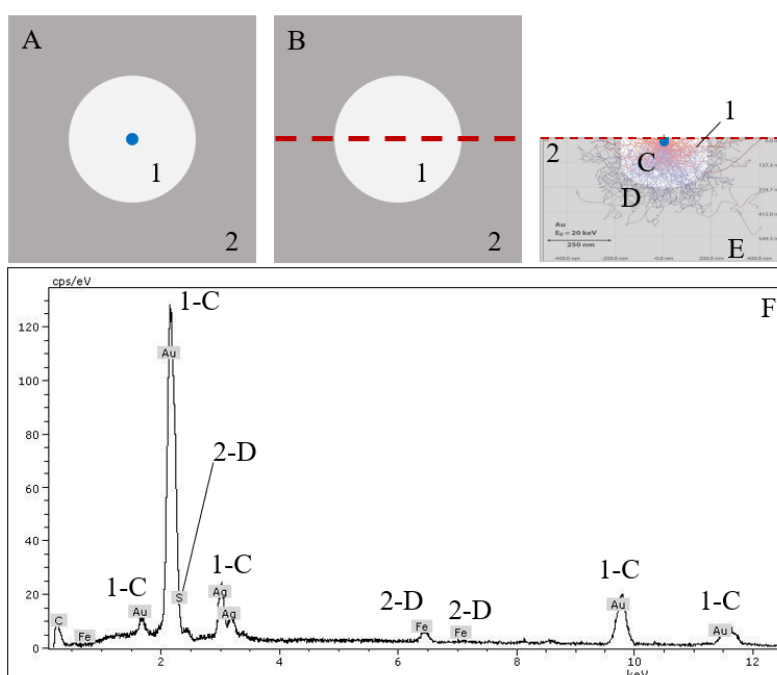


Figura 116 – Esquema mostrando espectro de microanálise por EDS e sua relação com o volume de interação feixe - amostra.

Além de espectro como o da Figura 116-F, que mostra a composição química de um ponto da amostra, a microanálise por EDS pode ser realizada em uma linha (*linescan*) ou em uma área (*dotmap*) da amostra. Neste estudo, o modo *dotmap* foi amplamente utilizado na caracterização da composição química das pastas de cimento (item 5.1.5.2).

Um resultado confiável de microanálise química por EDS está diretamente ligado à condição de preparo da amostra analisada. A técnica pode ser aplicada em amostras não polidas, mas, neste caso, deve-se somente considerar os resultados qualitativos.

As informações quantitativas da composição química de determinado ponto ou área da amostra e, principalmente, a comparação entre pontos analisados devem sempre resultar de análises feitas em amostras planas, de preferência, polidas. A justificativa para esta condição está ilustrada na Figura 117. Em (A) a superfície da amostra (3) é plana - polida e a inclusão (1) está fora da

análise realizada no volume de interação (2). Como resultado, (A') o espectro coletado tem picos de base fina, e ausência de background (indicativo de perda de sinal no detector de EDS). Em (B) a superfície é rugosa (3) e a inclusão (1) fica na trajetória de retorno dos raios-X característicos gerados no volume de interação (2). O sinal que chega no detector é mais fraco, como mostra o espectro (B') com alto background, e pode não retratar a composição do ponto de incidência do feixe de forma correta, uma vez que a inclusão (1), estando na trajetória de retorno dos raios-X característicos, participa do resultado.

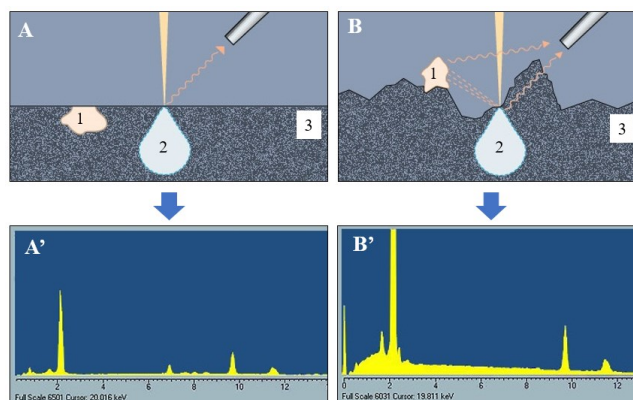


Figura 117 – Esquema ilustrando a interferência da rugosidade da superfície da amostra em resultados de microanálises por EDS. *Modificado de OXFORD INSTRUMENTS.*

GOLDSTEIN et al., 2018 mostram 2 estudos (Yakowitz e Heinrich, 1968 - Figura 118-A e Newbury e Ritchie, 2013 - Figura 118-B) que relacionam intensidade dos raios-X característicos com a rugosidade da superfície da amostra. Em (A) vê-se que para as duas linhas de energia do ouro ($M\alpha$ - 2.123keV e $L\alpha$ = 9.711 keV) o coeficiente de variação (em %) diminui com a melhoria da condição de polimento da amostra. Em (B), considerando a energia do feixe incidente de 10keV em amostra de FeO, o estudo realizou simulações de Monte Carlo em superfície rugosa e foi preciso reduzir a rugosidade (diferença entre pico e vale) a menos de 50nm (seta vermelha) para que os efeitos de geometria da superfície fossem desprezíveis, alcançando k -ratio = 1.0. O k -ratio é a relação entre 2 intensidades de linhas de raios-X característicos, da amostra desconhecida e da padrão, medidas em condições experimentais iguais, admitindo que as amostras passaram pelo idêntico processo de preparação (GOLDSTEIN et al., 2018).

O processo de preparação das amostras analisadas nesta pesquisa está descrito no item 4.2.7.1 e o procedimento de análise por MEV das pastas e dos concretos estudados estão descritos no item 4.2.7.2. O equipamento utilizado para esta pesquisa foi um microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta FEG650, marca *Thermo Fisher Scientific* (antiga FEI) com detector de EDS, tecnologia SDD (*silicon drift detector*), modelo XFlash 4030 com resolução de 133eV (Mn $K\alpha$) e janela de 30mm², marca Bruker. O software analisador foi o Esprit, versão 1.9.2.2558 também da Bruker. O detector de elétrons secundários é do tipo ETD - *Everhart-Thornley Detector*.

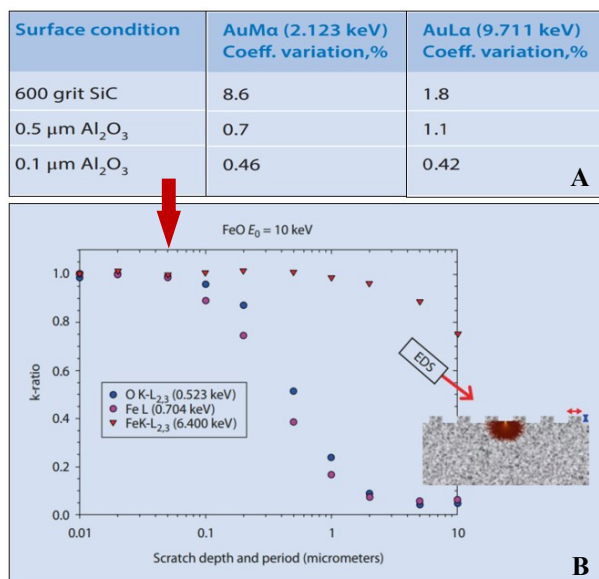


Figura 118 – Rugosidade da superfície da amostra influenciando as intensidades de raios-X característicos. (A) Coeficiente de variação (%) das intensidades das linhas $L\alpha$ e $M\alpha$ do ouro. (B) Profundidade das ranhuras em superfície de amostra de FeO *versus* k-ratio. Modificado de GOLDSTEIN *et al.*, 2018.

O MEV foi sempre operado com energia do feixe incidente de 15kV (exceto quando se aplicou o método *beam deceleration* – item 4.2.7.3), câmara de amostras em alto vácuo, distância de trabalho de 14mm (quando o objetivo era realizar microanálises por EDS), respeitando a geometria do equipamento.

4.2.7.1 Preparo de amostras para MEV-EDS

Para que os resultados de MEV-EDS sejam confiáveis e representativos, a preparação correta das amostras é etapa imprescindível. Um processo moroso, delicado, que deve ser realizado por pesquisadores com experiência e com equipamentos e consumíveis específicos.

A preparação das amostras inicia-se com a paralisação da hidratação e secagem, como descrito no item 4.2.3. As fatias secas das pastas de cimento foram divididas em 4 e $\frac{1}{4}$ foi então embutido em resina epóxi Epofix, marca Struers, de viscosidade 550 cPS (*Cold Mounting*). Para o embutimento, são utilizados moldes de PP (polipropileno) de 30mm de diâmetro, apropriados para esta etapa, também da Struers (Figura 119-A). Os moldes, com as amostras dentro, são colocados em equipamento que permite que a resina epóxi seja adicionada sobre a amostra, sob vácuo (Epovac, Struers). Os moldes ficam sob vácuo por 10 a 15 minutos ou até que as bolhas de ar visíveis a olho nú não saiam mais da amostra. Em seguida, os moldes devem ficar sobre superfície plana, em ambiente com temperatura entre 20 e 25°C até que a resina endureça (100% de cura), o que demora cerca de 3 a 5 dias, quando então as amostras podem ser desmoldadas (Figura 119-B).

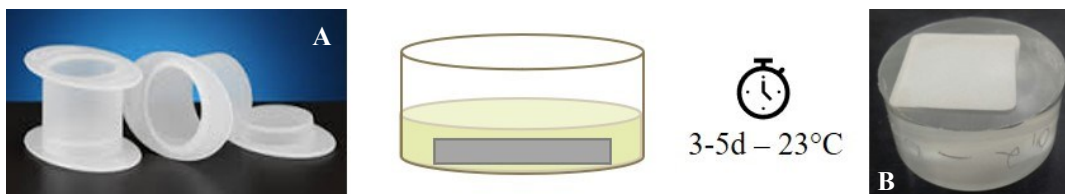


Figura 119 – (A) moldes plásticos de 30mm de diâmetro onde as fatias secas das pastas de cimento são embutidas em resina epóxi, sob vácuo. Após 3 a 5 dias as amostras podem ser desmoldadas (B).

As amostras são niveladas (lixa d'água n.240) na face oposta à que será analisada por MEV e, assim, estão prontas para seguir para a última etapa: desbaste e polimento.

O método adotado foi baseado naquele apresentado por SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016 e foi adequado em função dos equipamentos utilizados e de características das pastas estudadas, como a alta relação água/cimento daquelas com maior teor de filer.

Nos primeiros testes desta última etapa, feita para esta pesquisa em politriz semiautomática (RotoPol 15, Struers), primeiro faz-se um leve desbaste da camada de resina que fica sobre a amostra, na face que será polida e analisada. O desbaste é feito com lixa d'água n. 1200, com água, por 45 segundos, em média, dependendo da espessura de resina sobre a amostra. Esta etapa é bastante delicada e deve ser acompanhada com microscopia óptica para que o desbaste não tire a camada de resina mais que o necessário. Especificamente para esta politriz, foi ajustado 10N de força no pistão que segura a amostra contra a lixa e 200rpm de rotação do prato (Θ do prato=200mm). Em seguida, inicia-se a etapa de polimento: são utilizadas 3 soluções de uma mistura de álcool etílico e etilenoglicol (proporção de 2:1) com diamante em pó de 3 granulometrias 6-12 μ m, 3-6 μ m e 1-2 μ m (2g de pó de diamante para 400ml de álcool-etilenoglicol). As soluções são gotejadas sobre pano especial para polimento (MD-Dur, Struers). À medida que se usa as soluções com diamante mais fino, aumenta-se o tempo de polimento e a força no pistão que segura as amostras contra o pano de polimento. A rotação do prato passa a ser 300rpm nesta etapa.

Ao final de cada etapa de desbaste e polimento, as amostras são lavadas com álcool isopropílico em banho de ultrassom por 10 minutos. Ao final, os panos de polimento (cada um dedicado a cada uma das soluções de diamante em função da granulometria) são lavados gentilmente com água e detergente e nunca uma lixa de desbaste é reutilizada. As amostras polidas e limpas (seções polidas), secam em dessecador, sob vácuo, por no mínimo 48h e antes de serem avaliadas por MEV, recebem cobertura de filme de carbono (Coating System, modelo SCD-050, marca Bal-tec) para garantir condução elétrica durante a análise.

Foram realizados vários testes de desbaste e polimento (23) como descrito acima. Em todos os testes, as amostras apresentaram diversos problemas exemplificados nas imagens de BSE da Figura 120: fissuras (setas brancas - amostras tinham sido secas em estufa), superfícies rugosas e

danificadas (vermelho), zonas de transição agregado - pasta (setas amarelas) e filer calcário - pasta (setas azuis) danificadas e não preservadas, feições de arrancamento (verde), riscos (rosa).

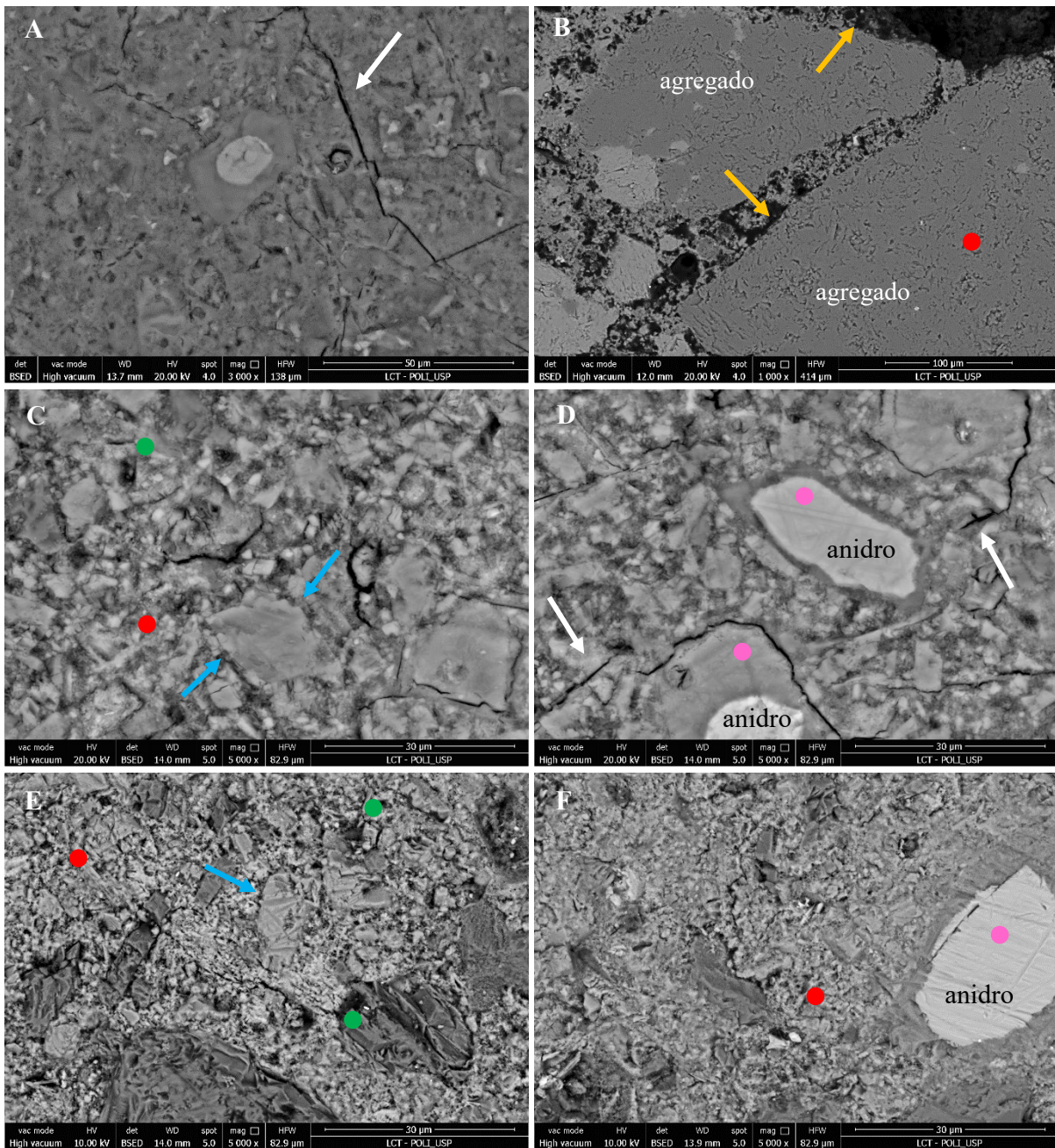


Figura 120 – Imagens de MEV-BSE. (A) pasta de cimento puro, $a/c=0.5$; (B) argamassa; (C e D) pasta de cimento com 60% de filer calcário, $a/c=0.85$; (E e F) pasta de cimento com 50% de filer calcário, $a/c=0.74$. Setas brancas indicam fissuras; setas amarelas, zona de transição pasta-agregado; setas azuis, contato filer calcário-pasta; ● superfícies rugosas e danificadas; ● riscos; ● feições de arrancamento.

Em 2017, em um encontro da autora com a pesquisadora chefe do Laboratório de Materiais de Construção da Escola Politécnica Federal de Lausanne, Dra. Karen Scrivener, foi definida a introdução do querosene desodorizado nas etapas de desbaste e polimento, substituindo a água e a mistura de álcool-etilenoglicol. Novos testes foram realizados e a melhora da superfície polida foi nítida. Os problemas ainda encontrados nas superfícies de amostras de alguns testes (figuras a

seguir) foram sanados alterando-se os parâmetros de polimento (Figura 128 e Figura 129) até a obtenção de uma superfície plana e polida adequada para análises por MEV-EDS.

Teste 24 - Pasta de cimento puro, $a/c=0.5$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 121: A e B mostram riscos na superfície da amostra; C e D mostram superfície plana e fases hidratadas do cimento preservadas. Não são observadas fissuras pois a secagem das amostras foi feita através do método de troca de solvente (item 4.2.3) e não em estufa.

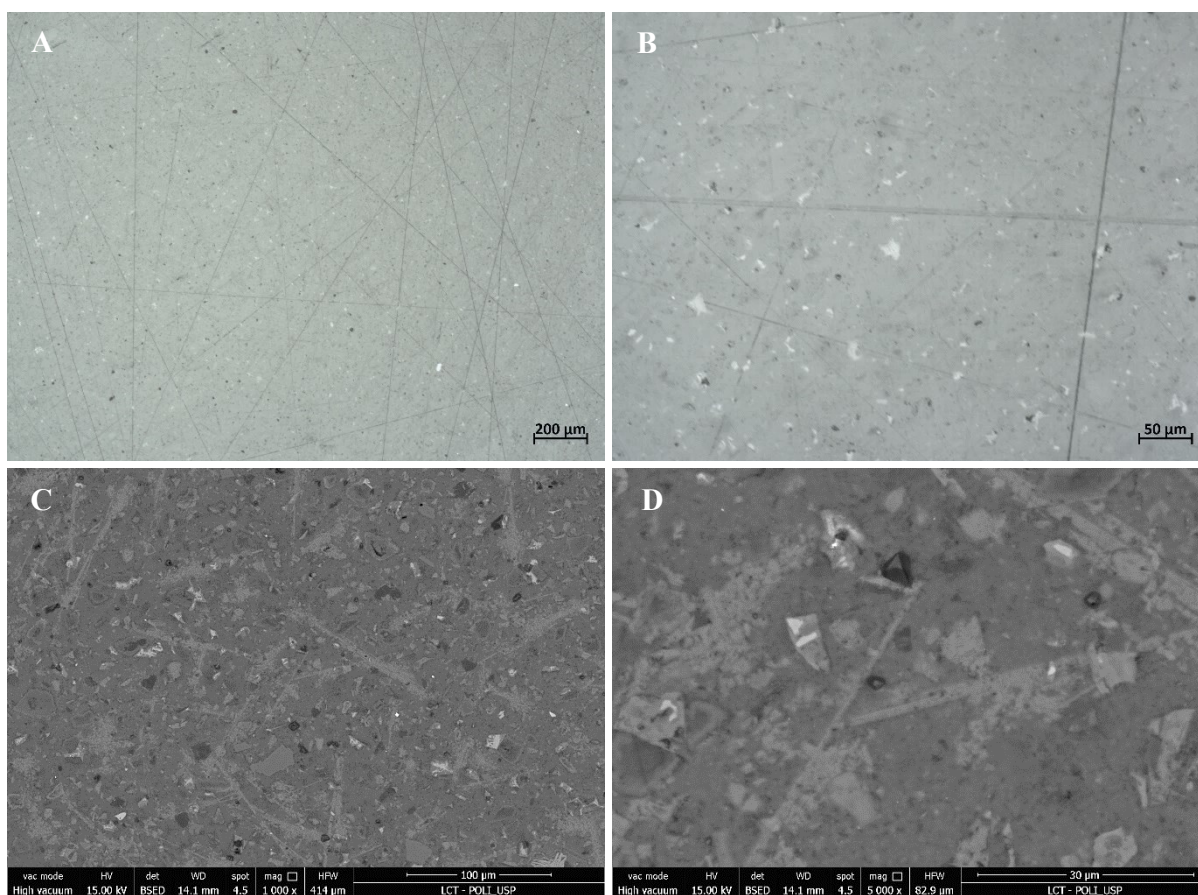


Figura 121 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV-BSE. Teste 24 – pasta de cimento puro, $a/c=0.5$.

Teste 25 - Pasta de cimento puro, $a/c=0.5$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 122: (A) riscos do polimento na superfície da amostra. (B a D) mostram fases hidratadas preservadas e grãos anidros do cimento com superfície bem polida (C). Em algumas áreas ainda é possível ver riscos mais profundos (setas).

Teste 26 - Pasta de cimento puro, $a/c=0.5$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 123: A e B mostram poucos riscos na superfície da amostra. Em C e D vê-se superfície plana, polida, com fases hidratadas preservadas.

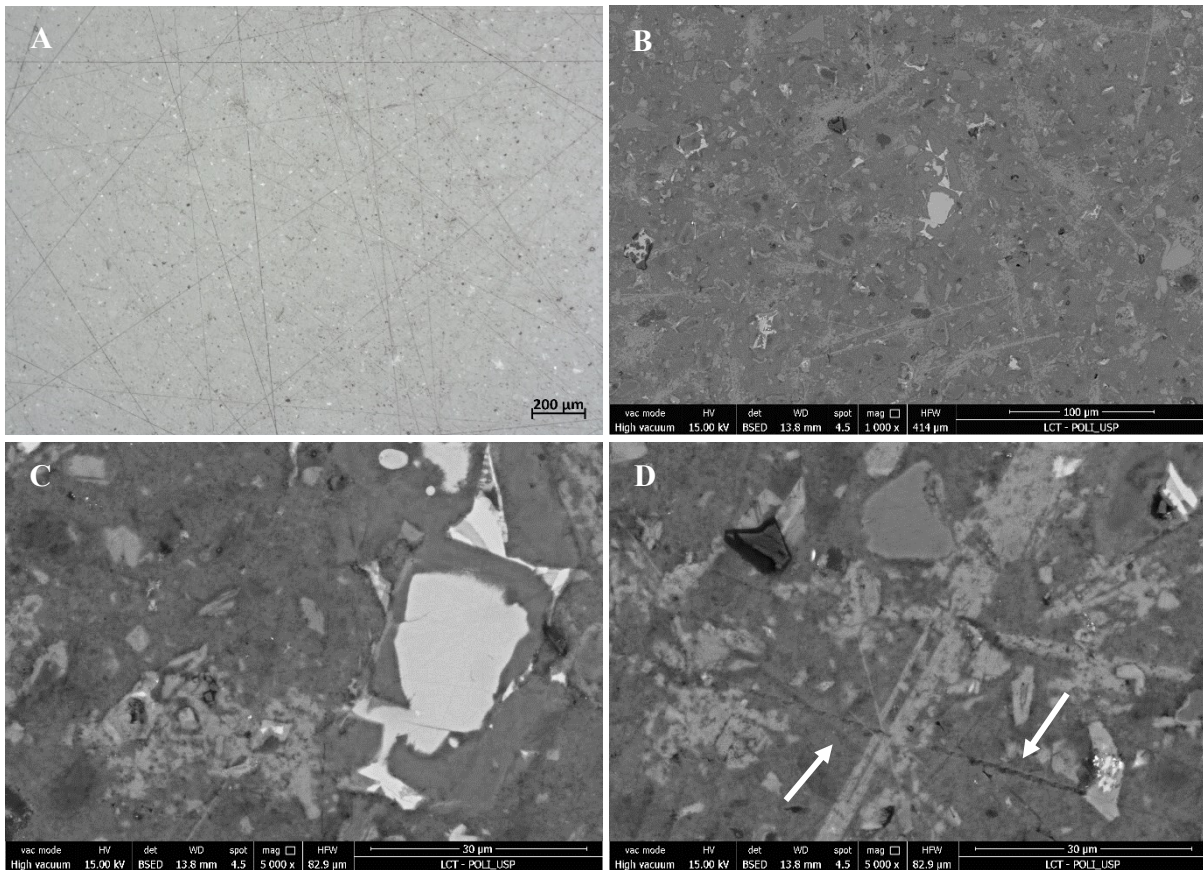


Figura 122 – (A) Microscopia óptica; (B a D) MEV - BSE. Teste 25 – pasta de cimento puro, $a/c=0.5$.

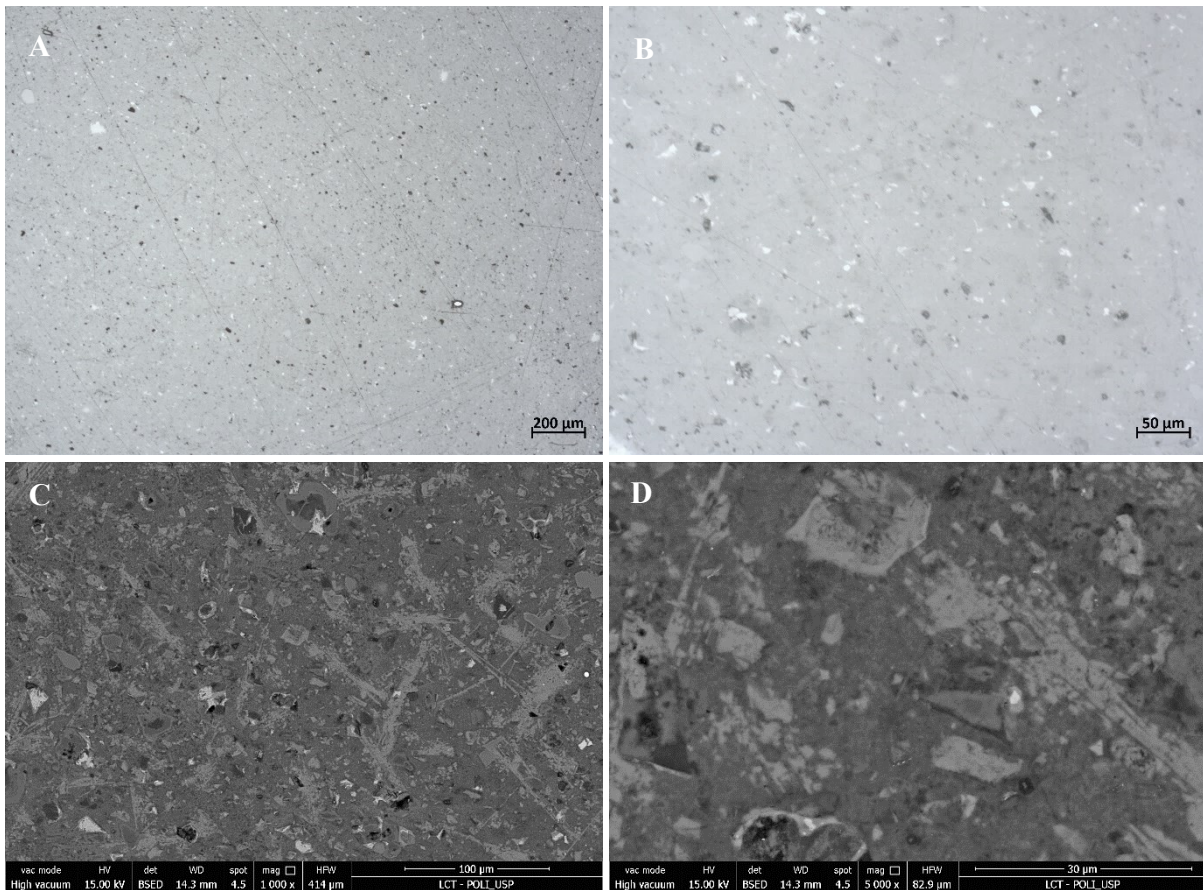


Figura 123 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV - BSE. Teste 26 – pasta de cimento puro, $a/c=0.5$.

Teste 27 - Pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 124: A e B não mostram riscos e B apresenta áreas com diferentes focos, indicando superfície não totalmente plana. C e D mostram interface pasta-filer pouco preservada, mostrando certo relevo entre as 2 (setas). O polimento permite a diferenciação entre o filer calcítico (amarelo) e o dolomítico (vermelho). Áreas em preto indicam vazios preenchidos por resina e alguns vazios na resina indicam provável arrancamento das partículas de filer durante o polimento.

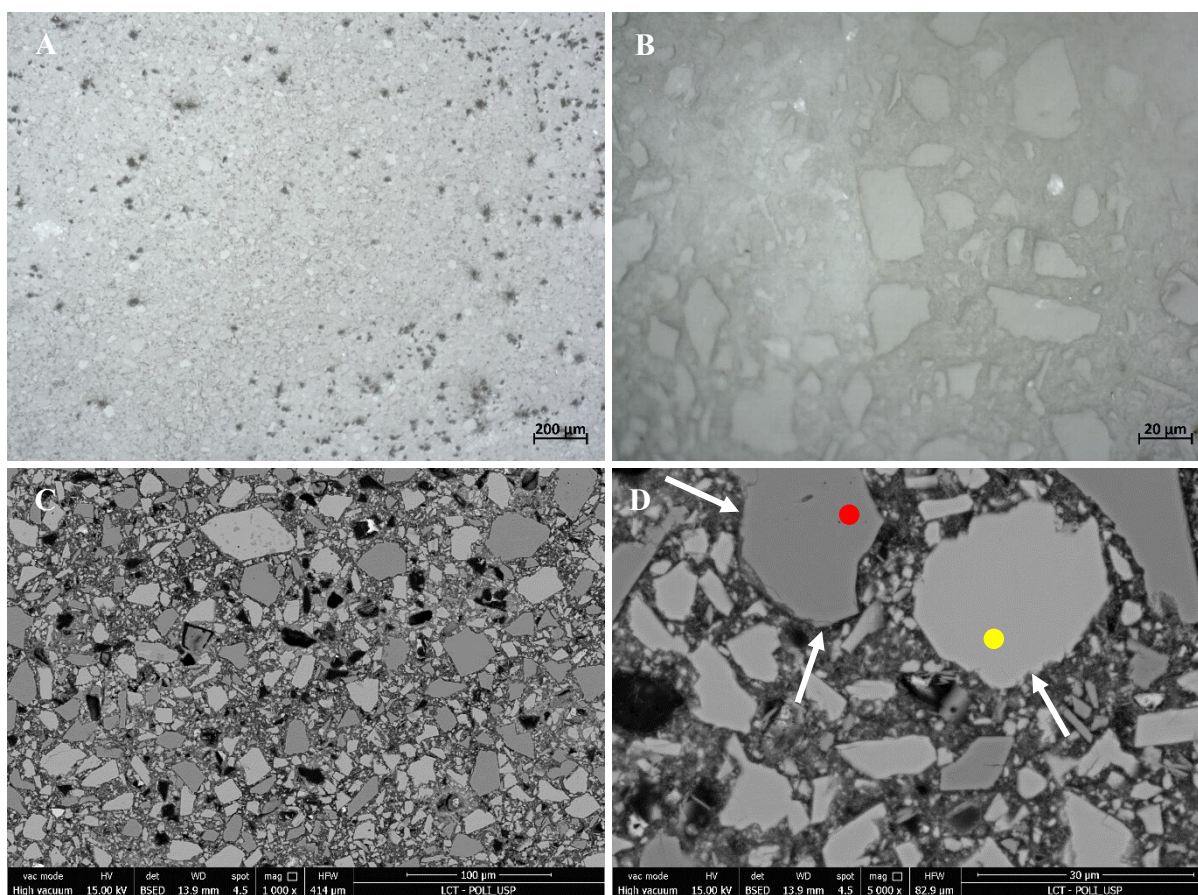


Figura 124 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV – BSE. Teste 27 – pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$. ● filer dolomítico; ● filer calcítico. Setas indicam desnível (relevo) entre pasta e filer.

Teste 28 - Pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 125: A e B mostram superfícies polidas, planas, sem riscos. C e D são imagens de elétrons secundários, que mostram somente informação textural: a superfície é plana, polida e mostra relevo entre partículas de filer e a pasta de cimento, principalmente nos grãos indicados pelas setas brancas. E a H são imagens de elétrons retroespalhados, onde também se diferencia os fileres calcítico (amarelo) e dolomítico (vermelho). Com imagens de detalhe (G e H) já é possível medir alguns poros/vazios que variam de 370nm a 2μm; estas medidas só são possíveis em função da qualidade do polimento. Na imagem H observa-se interface pasta-filer bem preservada e ainda alguns riscos (rosa).

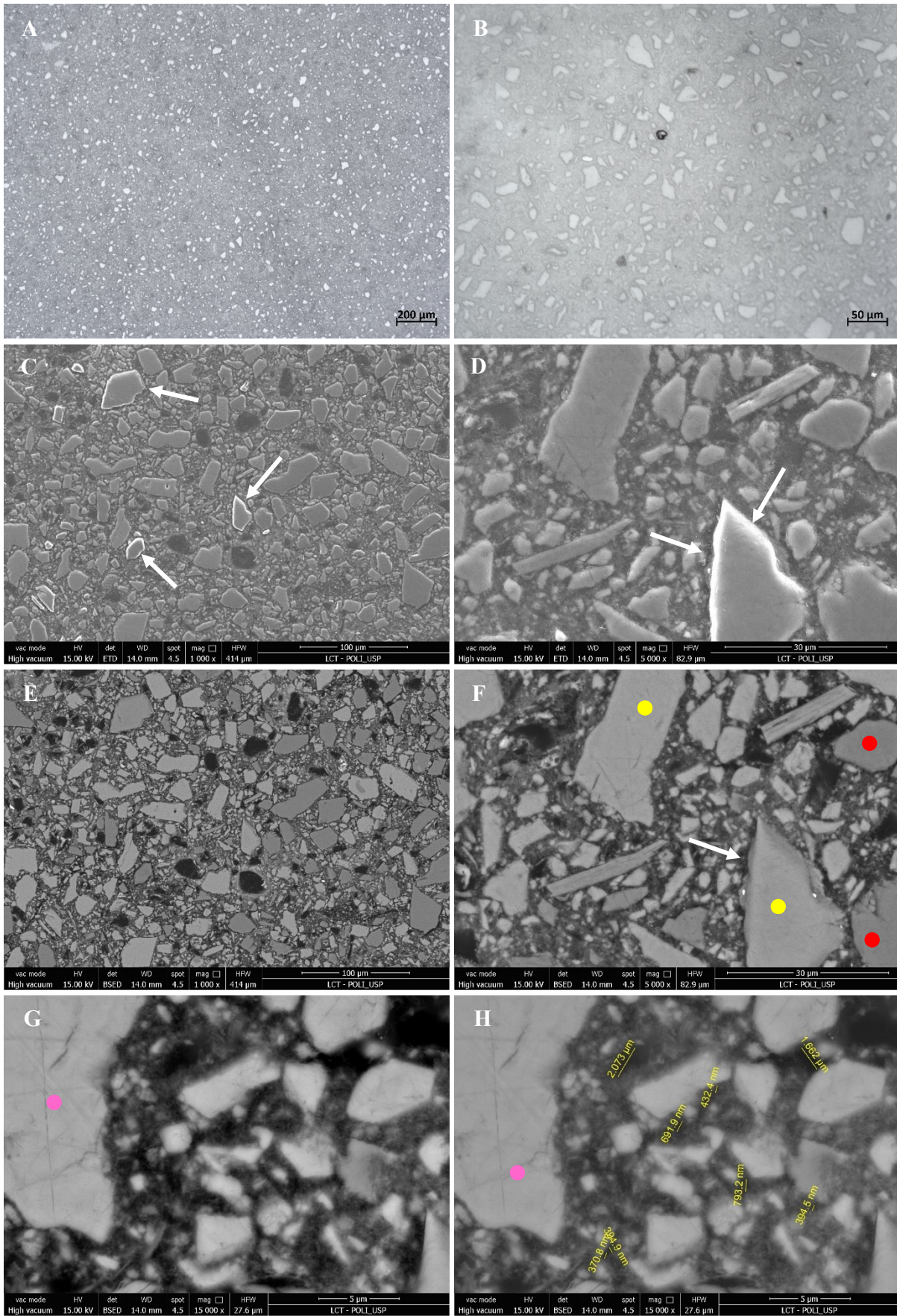


Figura 125 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV – SE; (E a H) MEV – BSE. Teste 28 – pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$. ● filer dolomítico; ● filer calcítico; ● riscos. Setas indicam desnível (relevo) entre pasta e filer.

Teste 29 - pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 126: A e B mostram superfície plana. As imagens C e D são de elétrons secundários: vê-se alguns vazios na superfície (C), indicando prováveis arrancamentos dos grãos de filer (setas brancas); em (D) vê-se superfície plana e polida, com interface pasta-filer bem preservada; as áreas mais escuras são vazios preenchidos por resina. E e F são imagens de elétrons retroespalhados: distingue-se o filer calcítico (amarelo) do filer dolomítico (vermelho) e as áreas pretas são vazios preenchidos por resina.

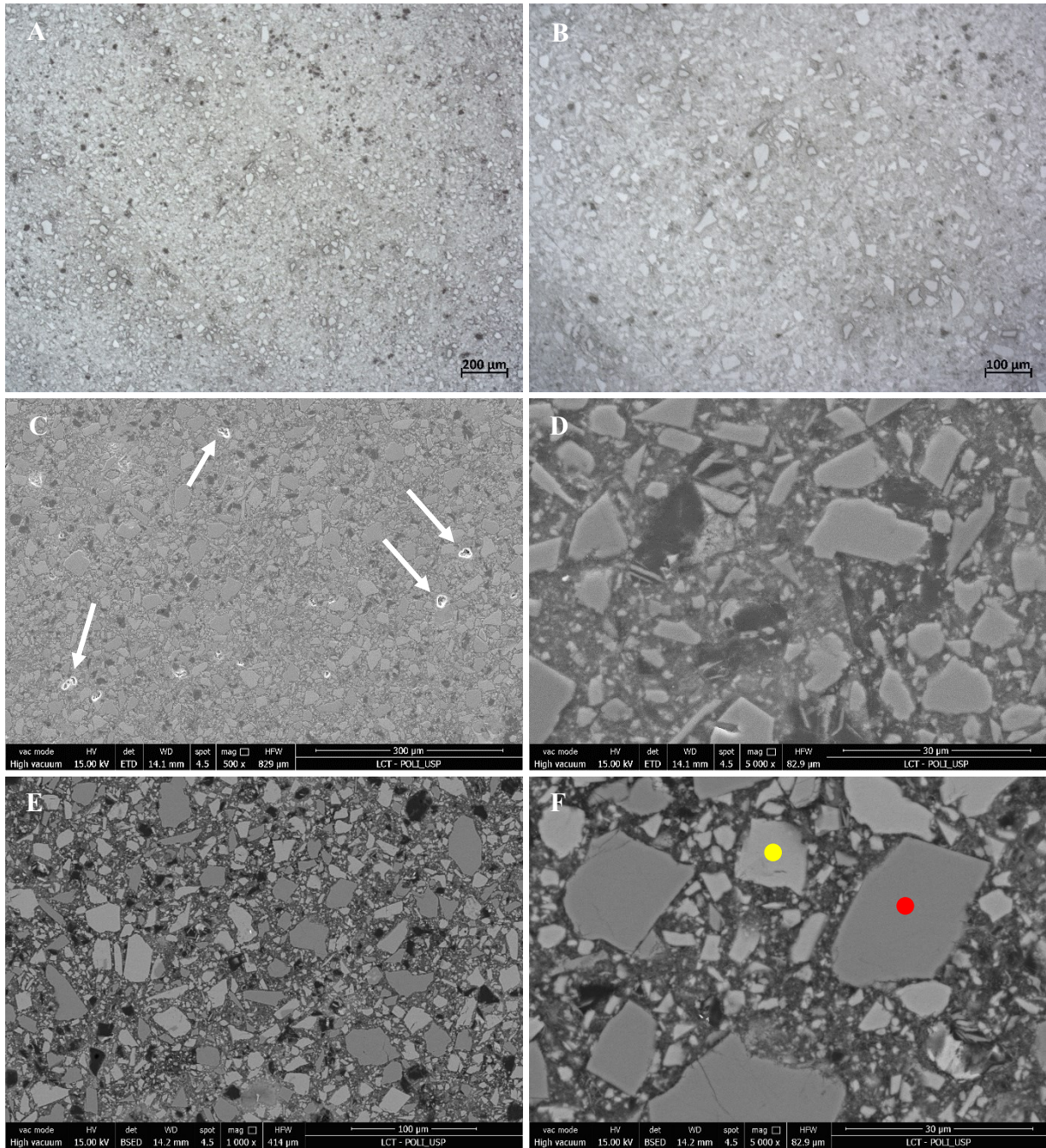


Figura 126 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV – SE; (E e F) MEV – BSE. Teste 29 – pasta de cimento com 70% de filer, $a/c=1.05$. ● filer dolomítico; ● filer calcítico; setas indicam arrancamento de grãos de filer.

Teste 31 -pasta de cimento puro, $a/c=0.5$, mais de 28 dias de hidratação, Figura 127: A e B mostram superfície bem polida, plana, sem riscos. As imagens C e D são de elétrons secundários, que mostram somente informação textural: observam-se alguns vazios na superfície, indicando raros arrancamentos. A imagem D mostra superfície homogênea, sem relevo ou defeitos. As imagens E e F, elétrons retroespalhados, mostram fases hidratadas bem preservadas, superfície polida e raros vazios/defeitos.

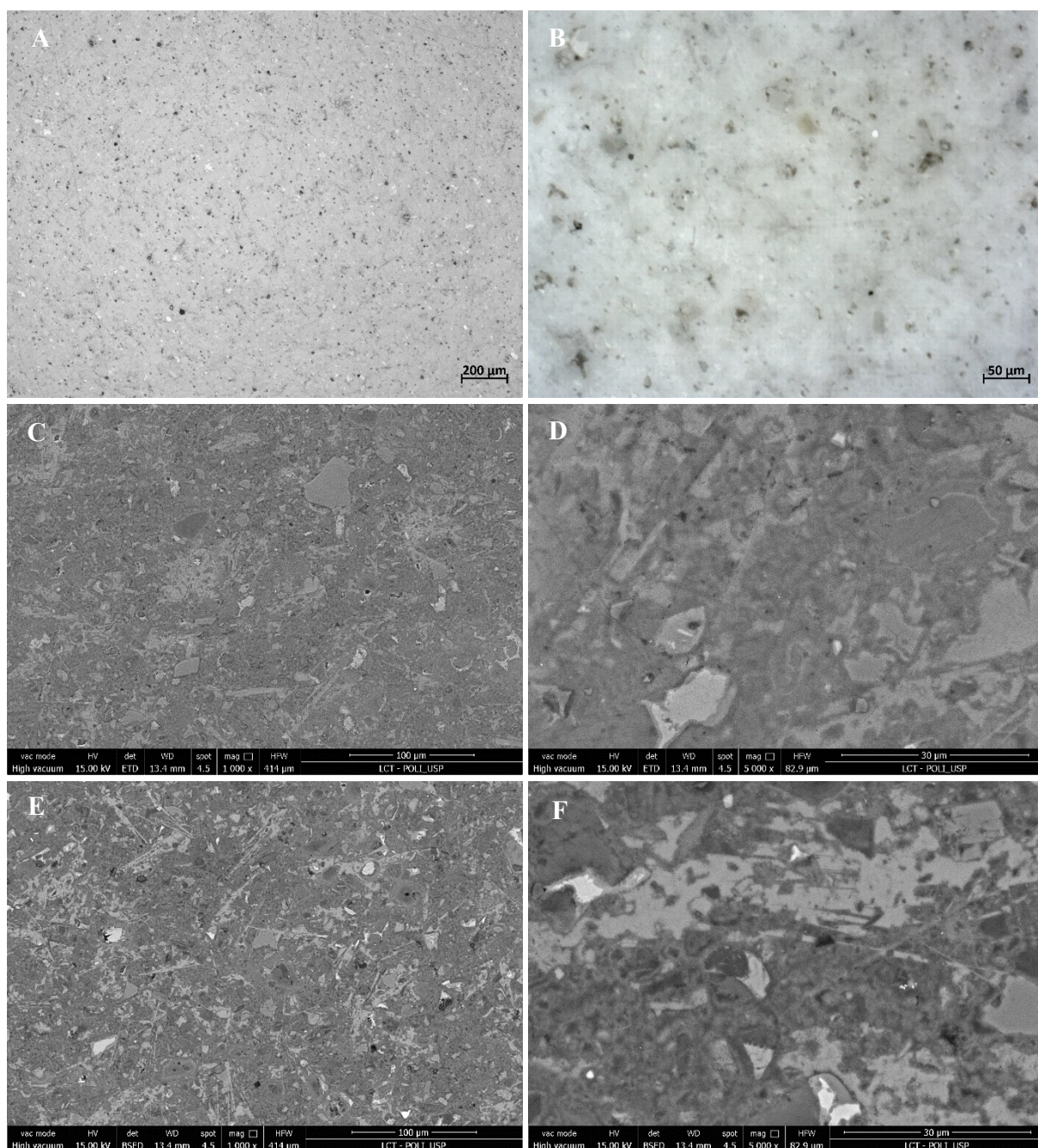


Figura 127 – (A e B) Microscopia óptica; (C e D) MEV – SE; (E e F) MEV – BSE. Teste 31 – pasta de cimento puro, $a/c=0.5$.

Os testes indicaram algumas diferenças nas condições de polimento para pastas com diferentes teores de filler. Os gráficos das Figura 128 e Figura 129 mostram os parâmetros para os

polimentos realizados nas pastas de cimento puro e com 70% de filler, respectivamente. Vê-se que as pastas com filler terminam o polimento com menos tempo e menos pressão nos pistões. Os testes 28 e 31 foram considerados os melhores.

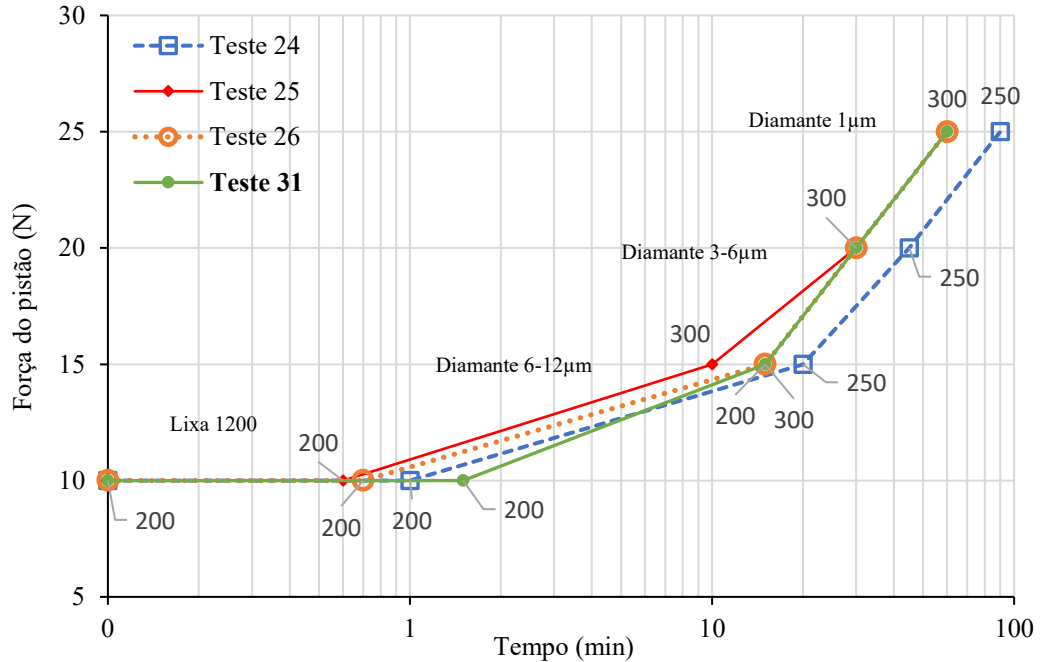


Figura 128 – Força do pistão sobre as amostras em função do tempo de polimento. Pastas de cimento puro - testes 24 a 26 e 31. Condições válidas para a politriz usada nesta pesquisa. Líquido polidor: querosene desodorizado. Etiquetas indicam rotação do prato em rpm.

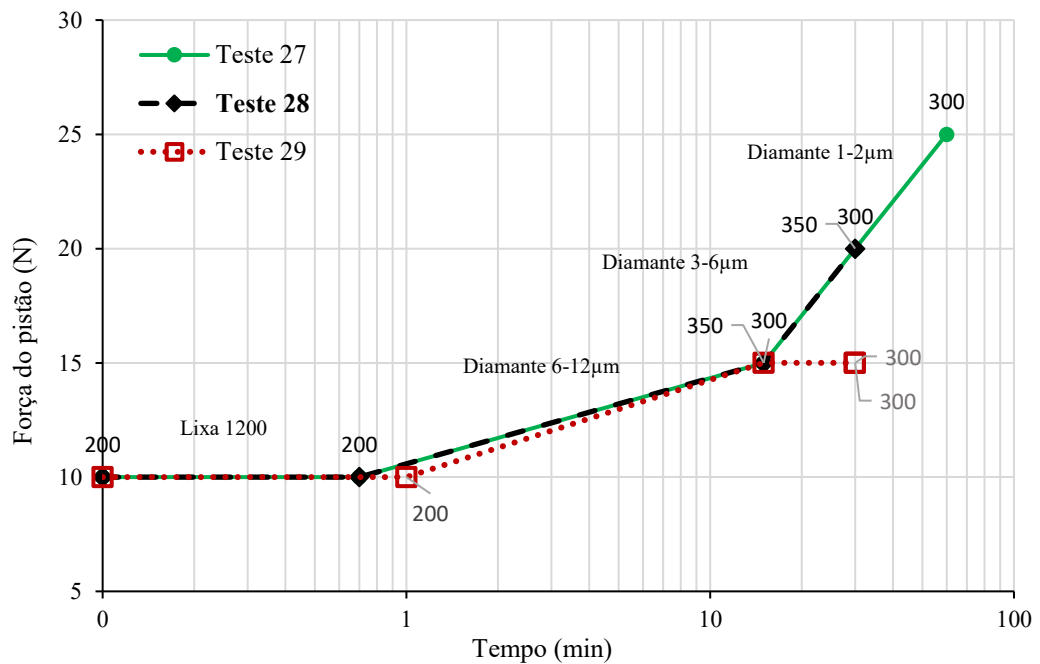


Figura 129 – Força do pistão sobre as amostras em função do tempo de polimento. Pastas de cimento com 70% de filler - testes 27 a 29. Condições válidas para a politriz usada nesta pesquisa. Líquido polidor: querosene desodorizado. Etiquetas indicam rotação do prato em rpm.

Ao término dos testes, foram definidas, com base nas imagens de elétrons retroespalhados e secundários, as condições de polimento que foram adotadas ao longo da pesquisa para as pastas de cimento com e sem filer (Tabela 11).

Tabela 11. Parâmetros para a etapa de polimento no preparo de seções polidas para MEV-EDS de pastas de cimento com e sem filer.

Base para polimento	Líquido	Pasta de cimento puro			Pasta com adições de filer		
		Tempo (min)	Pressão (N)	Rotação (rpm)	Tempo (min)	Pressão (N)	Rotação (rpm)
lixa 1200	QD puro	1.5	10	200	0.75	10	200
MD-Dur	QD + diam. 6-12 μ m	15	15	300	15	15	300
MD-Dur	QD + diam. 3-6 μ m	30	20	300	30	20	300
MD-Dur	QD + diam. 2-1 μ m	60	25	300			

QD: *querosene desodorizado*.

Parâmetros para politriz RotoPol-15, Struers.

O polimento das seções polidas dos concretos seguiu os parâmetros definidos para as pastas de cimento puro, sendo que, dependendo da amostra, o tempo de desbaste (lixa 1200) foi alguns minutos mais longo.

4.2.7.2 Método para observação da microestrutura

4.2.7.2.1 Pastas de cimento

Tendo como objetivo o estudo multiescala da microestrutura de pastas de cimento, o método definido para avaliação por MEV-EDS proporcionou a observação e análise de uma grande área ($\geq 1\text{mm}^2$) das amostras, permitindo uma visão ampla da microestrutura, e conciliou a possibilidade de detalhá-la com suficiente resolução para observação de detalhes (feições menores que $1\mu\text{m}$).

As seções polidas das pastas de cimento foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura. Escolheu-se uma área de cerca de 1mm^2 que fosse representativa da área total polida ($\sim 20 \times 20\text{mm}$). A área de 1mm^2 foi analisada através de imagens de elétrons retroespalhados e de microanálise química por EDS (*dotmap*) registrando os elementos químicos Si, Ca, Al e Mg (aqueles que compõem as amostras de forma majoritária). O procedimento de coleta das imagens e dos *dotmaps* é totalmente automático, realizado pelo software Esprit (Bruker) que automatiza o MEV. Na mesma área onde é coletada a imagem de BSE, faz-se o mapeamento dos 4 elementos químicos escolhidos.

A área de 1mm^2 é formada por 64 imagens de BSE e respectivos mapas por EDS que formam uma matriz de 8×8 (Figura 130). O ponto inicial da coleta é o inferior direito (Figura 130-ponto azul). Antes de iniciar o procedimento de automação da análise, vários parâmetros são definidos no

MEV e no software Esprit (Tabela 12). Para cada elemento químico mapeado, foi atribuída uma cor, sendo Si azul, Ca amarelo, Mg vermelho e Al azul claro.

Tabela 12. Parâmetros de operação de MEV-EDS para coleta de imagens de BSE e *dotmaps* das pastas de cimento.

Parâmetros - MEV-EDS <i>dotmap</i>	
Energia do feixe incidente	15 kV
Distância de trabalho	14 mm
Resolução no detector de EDS	130 kcps
Contagem média no detector de EDS	150 kcps
Largura horizontal de campo da imagem unitária*	138 μm
Dimensão das imagens e <i>dotmaps</i> unitários	1000 x 1000 px
Tamanho do pixel	0,138 μm
Matriz	8x8
Sobreposição (<i>overlap</i>)	5%

*HFW - Horizontal Field Width

A coleta das 64 imagens e dos respectivos *dotmaps* demanda, aproximadamente, 1 hora. A união das imagens de BSE e dos respectivos *dotmaps* por EDS dos elementos Si, Ca, Al e Mg é feita utilizando software ImageJ (ImageJ User Guide - IJ 1.46r, 2012).

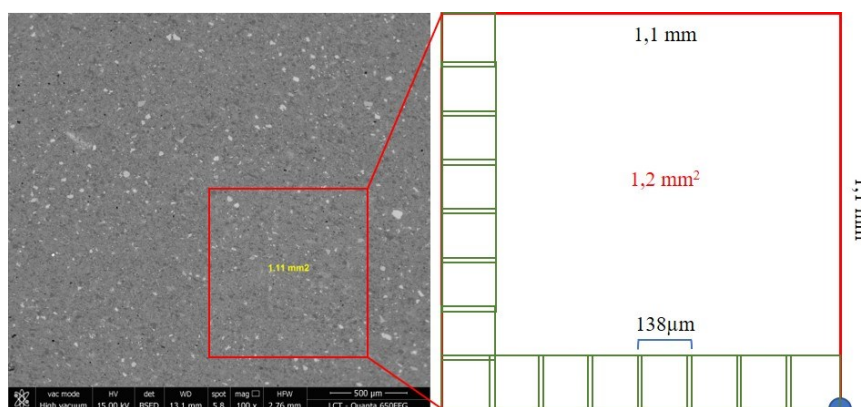


Figura 130 – Imagem de elétrons retroespalhados de pasta de cimento com área analisada delimitada em vermelho e esquema da matriz de 8x8 imagens (esquerda); cada imagem com 138 μm de largura se une às vizinhas com sobreposição entre elas de 5%.

Detalhes das feições das microestruturas foram também registrados através de imagens de elétrons retroespalhados e caracterizados quanto à sua composição química por EDS. Neste caso, o espectro de EDS foi coletado nas seguintes condições: energia do feixe 15kV, distância de trabalho de 14mm, contagem total do espectro coletado de 300kcps, resolução do detector de EDS de 130kcps. Nestas condições o tempo de coleta de cada espectro era de aproximadamente 5 segundos.

As imagens de elétrons retroespalhados formadas pelas 64 imagens unidas também foram processadas através do software Avizo Fire 8.1 (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2018) para visualização e análise de imagens. Este processamento permitiu identificar, quantificar e

caracterizar (forma e tamanho) os poros das pastas de cimento nas imagens de elétrons retroespalhados. A forma dos poros foi analisada através do parâmetro esfericidade (Ψ) e o tamanho, através do parâmetro diâmetro equivalente (D_{eq}).

$$\Psi = 4\pi \frac{Area}{Perímetro^2} \qquad D_{eq} = \sqrt{\frac{4 \times Area}{\pi}}$$

4.2.7.2.2 Concretos

Para análise dos concretos, com foco na caracterização das zonas de transição agregado - pasta de cimento - ITZ (item 3.2.4), foram feitas seções polidas de fatias de corpos de prova que estavam selados em sacos plásticos por mais de 1 ano. O corte final, para adequação de tamanho, foi feito com serra de disco diamantado de 0,4mm de espessura (Struers, Miniton), a úmido. As fatias foram secas em estufa a 40°C e depois embutidas em resina epóxi, em moldes de polipropileno de 30mm de diâmetro, repetindo-se o mesmo método feito com as pastas de cimento (item 4.2.7.1). Após a desmoldagem, as amostras foram lixadas e polidas, utilizando parâmetros do polimento das pastas de cimento puro (Tabela 11).

Antes de serem levadas ao MEV, as seções polidas dos concretos foram observadas por microscopia óptica. Foram feitas 9 imagens de toda a superfície da seção polida que depois foram unidas (matriz de 3x3), resultando em uma única imagem (Figura 131-A) de onde pôde-se escolher 3 áreas (Figura 131-A em vermelho) para estudo das ITZs que contivessem porções dos agregados graúdos.

Cada uma das 3 áreas de cada concreto (item 4.1.3) é o resultado da união de 64 imagens de elétrons retroespalhados que formam uma matriz de 8x8 (Figura 131-B). Cada imagem da matriz (Figura 131-C) tem 3000x3000px, equivalendo a 550x550µm, resultando em um tamanho de pixel de 0,183µm.

Considerando uma sobreposição de 5% entre as imagens (Tabela 13) da matriz, o tamanho final da área a ser analisada é de cerca de 22000x22000px, equivalendo a ~4mm de lado e ~16mm² em área. Cada área resultou em um arquivo de 500MB.

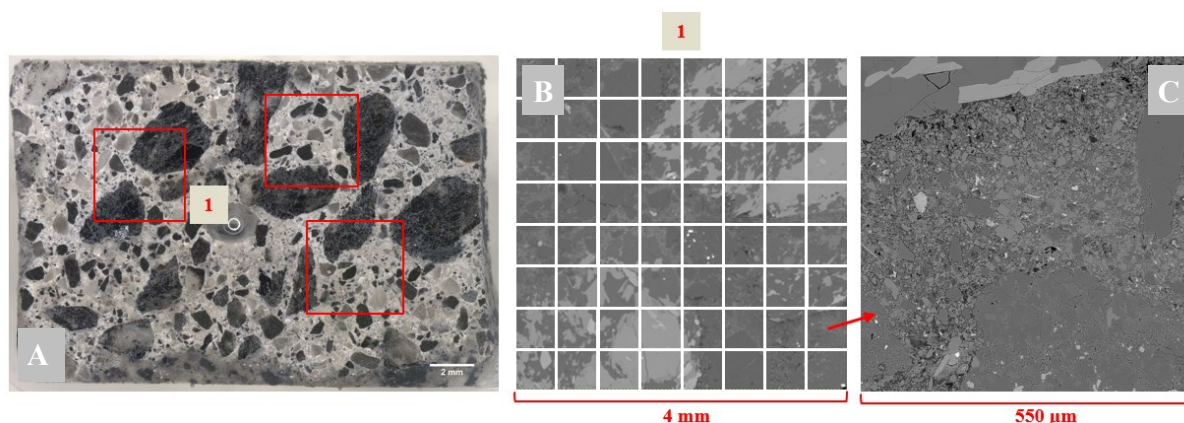


Figura 131 – (A) microscopia óptica da seção polida de concreto com as 3 áreas em vermelho escolhidas para MEV-BSE. (B) área de 16mm^2 resultante da união de 64 imagens de BSE, cada uma com $550\mu\text{m}$ de lado (C).

A coleta das imagens de BSE foi feita via software Esprit, da Bruker, que automatiza o MEV (mesmo procedimento feito com as pastas de cimento). Os parâmetros principais de operação do MEV e do software Esprit (do detector de EDS) estão na Tabela 13. A coleta das 64 imagens, para formar 1 matriz de 8×8 , demandou cerca de 1,5 hora.

Tabela 13. Parâmetros de operação de MEV e do software Esprit para coleta de imagens de BSE dos concretos.

Parâmetros - MEV e software Esprit (Bruker)	
Energia do feixe incidente	15 kV
Distância de trabalho	14 mm
Largura horizontal de campo da imagem unitária*	$550\ \mu\text{m}$
Dimensão da imagem unitária (px)	3000×3000
Tamanho do pixel	$0,183\ \mu\text{m}$
Matriz	8×8
Sobreposição (<i>overlap</i>)	5%

*HFW - Horizontal Field Width

Com as 12 áreas prontas (3 áreas de 4 concretos) iniciou-se o processo de análise das zonas de transição agregado - pasta de cimento (ITZ).

O primeiro passo foi segmentar as partículas de agregados, ou seja, identificá-las, individualizá-las e selecioná-las por tamanho, separando-as do restante das fases presentes (pasta de cimento, filer e bolhas de ar, quando era o caso). Nesta etapa utilizou-se software Avizo Fire 8.1 - Thermo Fisher Scientific. Em cada 1 (Figura 131-B) das 12 áreas foi feita uma sequência de processamento de imagem como mostra o fluxograma da Figura 132. Na imagem de BSE, aplicou-se filtro Sobel e, em seguida, filtro Gaussiano. Com a ferramenta *Interactive Thresholding* as partículas de agregados foram selecionadas e individualizadas com a ferramenta *Labeling*. A etapa seguinte, *Label Analysis*, permitiu a seleção de parâmetros relacionados à individualização das partículas; neste caso foi escolhido o parâmetro diâmetro equivalente. Na etapa de *Analysis Filter*, foi feita a seleção de partículas maiores que 250px , ou seja, $\sim 50\mu\text{m}$. A escolha deste tamanho

baseou-se nas distribuições granulométricas dos fileres (Figura 77) e dos agregados (Figura 80) utilizados nos concretos. Uma vez selecionadas as partículas, aplicou-se a ferramenta *Fill Holes* para que alguns vazios internos das partículas selecionadas fossem preenchidos e por fim, a imagem foi convertida em uma imagem binária de 8bit (Figura 133-B).

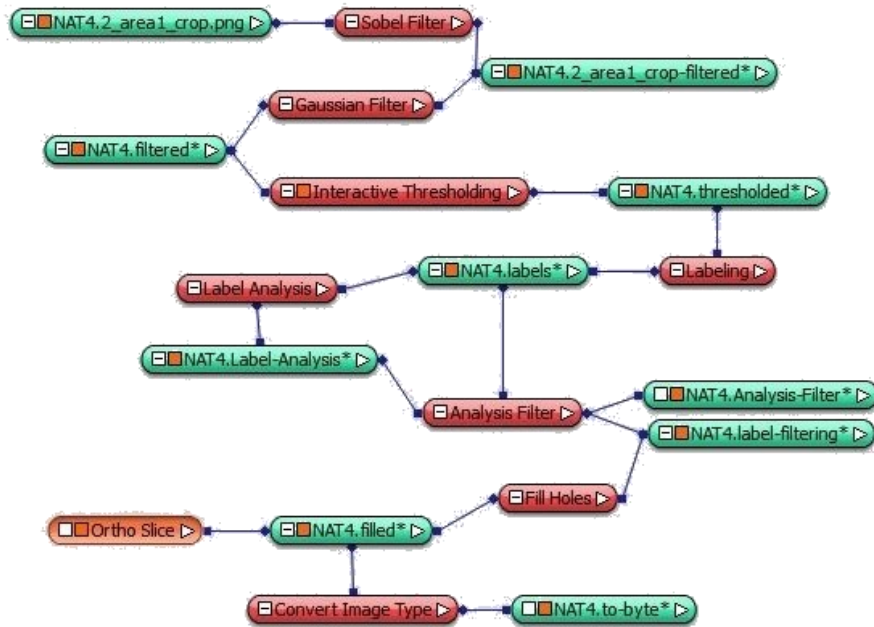


Figura 132 – Fluxograma do processamento da imagem de elétrons retroespalhados dos concretos para segmentação das partículas de agregados. Software Avizo Fire 8.1.

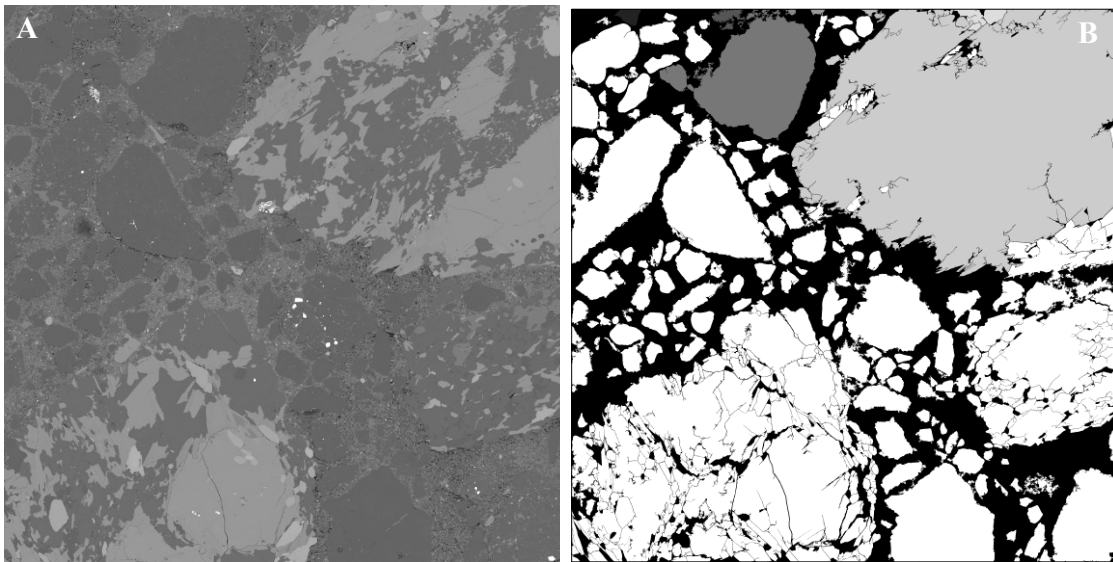


Figura 133 – Concreto NAT 2.5 - 50% de filer - área 1. (A) Imagem de elétrons retroespalhados composta por 64 imagens. (B) Imagem binária de partículas de agregado $>50\mu\text{m}$ (branco e cinza) após processamento em software Avizo Fire 8.1; preto = pasta de cimento, filer e ar. Tamanho das imagens: $4173 \times 4202 \mu\text{m}$ ($22808 \times 22964 \text{px}$).

O segundo passo foi corrigir, manualmente, algumas imperfeições das imagens segmentadas (Figura 134):

- muitas das fissuras dos agregados graúdos não foram selecionadas na segmentação. Todas as fissuras foram englobadas às partículas para que estas ficassem totalmente preenchidas (Figura 134-B, setas vermelhas);

- algumas áreas da pasta, muitas vezes com filer, foram selecionadas indevidamente por apresentarem níveis de cinza próximos aos agregados. Todas essas áreas foram corrigidas sempre tendo como referência a respectiva imagem de elétrons retroespalhados (Figura 134-B, círculos vermelhos).

- as bordas de todas as partículas dos agregados foram conferidas e ajustadas, quando necessário, para serem o retrato fiel da imagem de elétrons retroespalhados e, assim, garantirem confiabilidade nos resultados das análises das ITZs.

Essa etapa foi bastante lenta, consumindo cerca de 4 meses de trabalho dedicado.

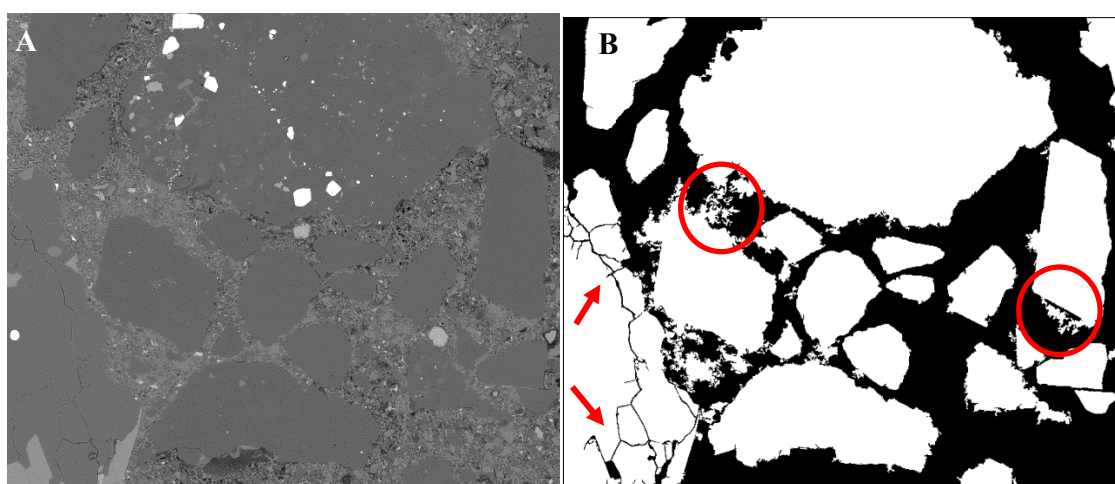


Figura 134 – Concreto NAT 2.5 - 50% de filer - parte da área 1. (A) Imagem de elétrons retroespalhados. (B) Respectiva imagem binária com agregados segmentados em branco; pasta de cimento com filer em preto; setas indicam fissuras nos agregados graúdos; círculos indicam porção da pasta segmentada por erro. Tamanho das imagens: 1057x917 μ m.

O terceiro passo foi determinar, a partir da borda das partículas segmentadas dos agregados, 8 faixas (*strips*) que, com base na literatura, provavelmente representam a zona de transição agregado-pasta: 5 μ m (27px), 10 μ m (54px), 15 μ m (82px), 20 μ m (110px), 25 μ m (136px), 30 μ m (164px), 35 μ m (191px) e 40 μ m (218px). A Figura 135-B mostra em uma pequena porção da área segmentada (Figura 135-A) as 8 faixas, cada uma de uma cor. Essa etapa foi realizada utilizando-se software GIMP versão 2.10.14.

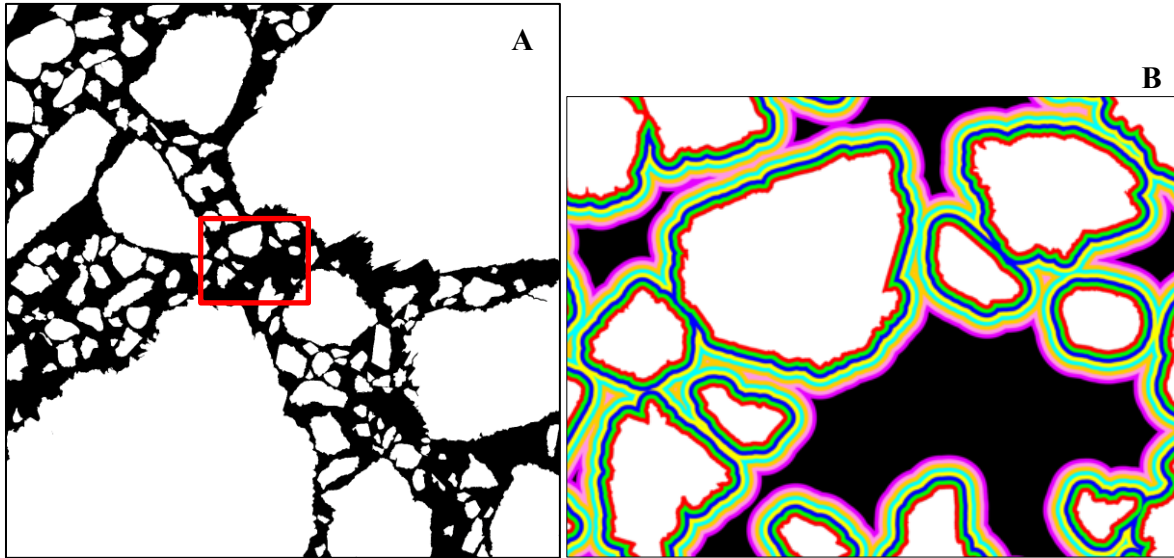


Figura 135 – Concreto NAT 2.5 - 50% de filer (A) imagem binária corrigida, com agregados segmentados em branco; quadrado vermelho indica área de B. Tamanho da imagem: 4173x4202 μm . (B) Faixas de 5 μm de espessura que compõem a provável ITZ. Tamanho da imagem: 732x549 μm .

O quarto passo foi determinar os poros na imagem de elétrons retroespalhados. Utilizando-se a ferramenta *Threshold* do software GIMP, os poros foram identificados (áreas pretas) com nível de cinza variando entre 12 e 20, dependendo de cada área de cada concreto. Aplicado o *threshold*, nova imagem binária foi gerada (na Figura 136-A, a imagem está invertida para melhor visualização, ou seja, poros em branco). As bolhas de ar, que também foram identificadas neste procedimento, foram individualizadas e agrupadas em outra imagem binária, exclusiva para este tipo de feição (na Figura 136-B, as bolhas de ar estão em vermelho, os agregados em branco e pasta de cimento com filer em cinza para facilitar a visualização).

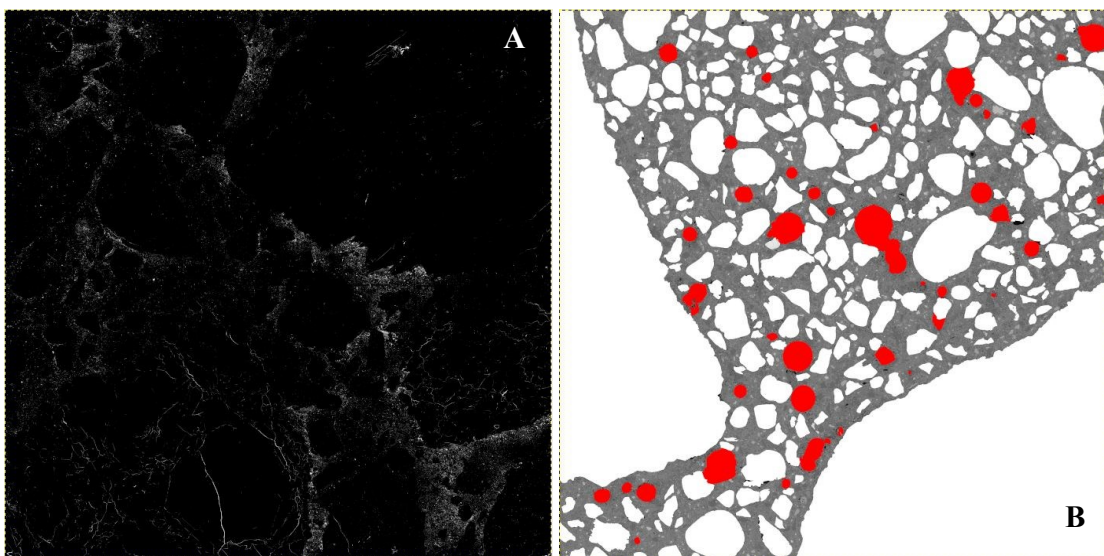


Figura 136 – (A) Concreto NAT 2.5 - 50% de filer. Imagem binária invertida para poros, em branco. Tamanho da imagem: 4173x4202 μm . (B) Concreto LEAP - 36% de filer. Bolhas de ar em vermelho, agregados em branco e pasta de cimento e filer em cinza. Tamanho da imagem: 4108x4168 μm .

O quinto passo, já com todas as feições segmentadas e separadas em respectivas imagens binárias e as faixas (*strips*) determinadas, foi contabilizar número de pixels: conhecendo-se a quantidade de pixels correspondentes aos poros, às bolhas de ar, à cada faixa, às partículas de agregados e à imagem total, pôde-se calcular:

1) a **porosidade de cada faixa**, com a seguinte relação:

$$\frac{Poros_f}{Área_f} \times 100$$

onde: $Poros_f$ é o número de pixels dos poros dentro daquela faixa;

$Área_f$ é o número de pixels total daquela faixa.

2) a **porosidade da pasta de cimento** (incluindo filer quando presente), segundo a relação:

$$\frac{Poros_i - Ar_i}{Área_i - Agg_i - Ar_i} \times 100$$

onde: $Poros_i$ é o número de pixels dos poros da imagem (já descontadas feições como fissuras das partículas dos agregados que foram consideradas "poros" com a aplicação do *threshold* sobre a imagem de BSE);

Ar_i é o número de pixels das bolhas de ar, quando presentes;

$Área_i$ é o número de pixels da área total;

Agg_i é o número de pixels das partículas de agregados;

3) a **porosidade da pasta de cimento *bulk*** (incluindo filer quando presente), segundo a relação:

$$\frac{(Poros_i - Ar_i) - Poros_f}{(Área_i - Agg_i - Ar_i) - Área_f} \times 100$$

onde: $Poros_i$ é o número de pixels dos poros da imagem;

Ar_i é o número de pixels das bolhas de ar, quando presentes;

$Área_i$ é o número de pixels da área total;

Agg_i é o número de pixels das partículas de agregados;

$Poros_f$ é o número de pixels dos poros dentro daquela faixa;

$Área_f$ é o número de pixels total daquela faixa.

A imagem da Figura 137 exemplifica a área da pasta de cimento *bulk*.

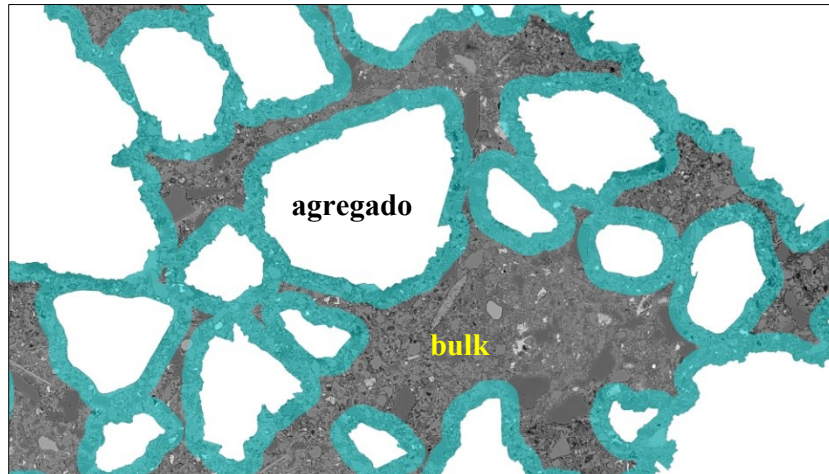


Figura 137 – Concreto NAT 2.5 - 50% de filler. Agregados em branco, ITZ em azul e restante, pasta de cimento *bulk* não afetada pela ITZ. Tamanho da imagem: 1140x648 μm .

Para todas as 12 áreas de $\sim 16\text{mm}^2$ foram analisadas as porosidades de cada faixa de ITZ de $5\mu\text{m}$: a partir da primeira faixa, o número de pixels (dos poros e totais) de uma faixa foi subtraído do número de pixels da faixa seguinte e assim, sucessivamente até $40\mu\text{m}$ (Figura 138-A). Os resultados foram normalizados com base no último valor de porosidade (Figura 138-B), correspondente à faixa mais distante do agregado. Estimou-se a espessura da ITZ como a distância a partir do agregado até o ponto onde as porosidades de cada faixa, a partir deste ponto, não apresentavam variações significativas.

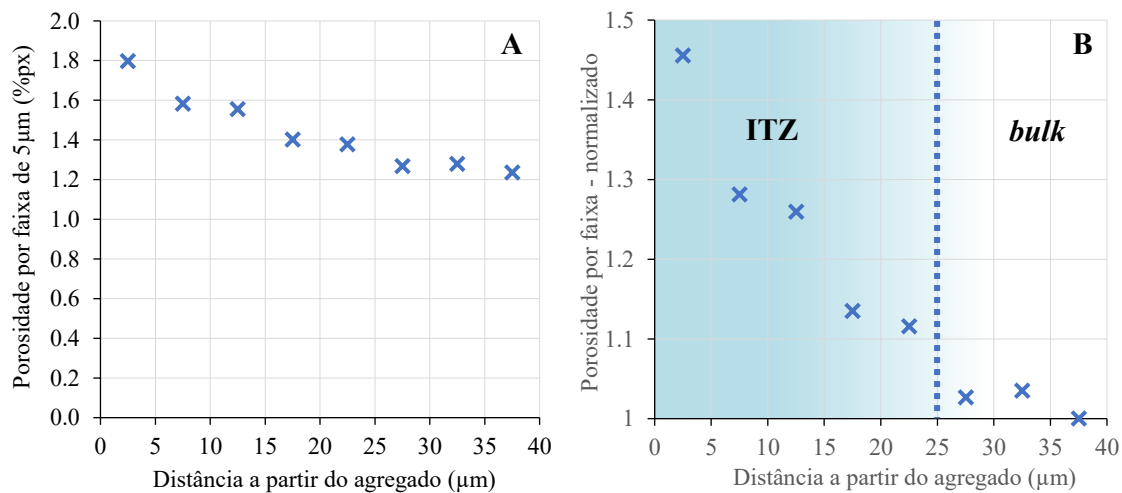


Figura 138 – Concreto NAT 2.5 - 50% de filler. (A) Porosidades das faixas de $5\mu\text{m}$ em função da distância a partir da borda do agregado. (B) Valores normalizados de (A). Área azul representa a zona de transição. Linha tracejada, o limite aproximado entre ITZ e pasta de cimento *bulk*.

4.2.7.3 *Beam deceleration*

O método chamado “*beam deceleration*”, possível de ser utilizado quando o acessório de mesmo nome está acoplado ao MEV, é simples de ser aplicado e pode proporcionar grande

melhorias de resolução e contraste em imagens, principalmente de elétrons retroespalhados. Quando empregado, a energia do feixe que incide na amostra é reduzida, melhorando drasticamente a qualidade da imagem gerada (FEI; PHIFER et al., 2009). Para isso, a amostra é mantida em tensão de polarização negativa alta (podendo chegar até 4 keV) e os elétrons são desacelerados antes de alcançarem a amostra. O termo “*landing energy*” é utilizado para especificar a energia dos elétrons desacelerados que incidem na amostra e pode ser calculada pela seguinte fórmula:

$$LE = -e(HV - SB)$$

onde:

- LE é a *landing energy*, em eV;
- e é a carga elementar
- HV é a alta voltagem, negativa
- SB é a tensão aplicada na amostra, também negativa

Assim, por exemplo, se a alta voltagem (energia do feixe incidente) aplicada na fonte de elétrons é de -5kV e a tensão aplicada na amostra é de -4kV, primeiro os elétrons do feixe gerado são acelerados a uma energia de 5kV e, depois de saírem da coluna, são desacelerados a 4kV, resultando em uma *landing energy* de 1kV. Portanto, os elétrons primários incidem na amostra com a mesma energia do feixe de elétrons se fosse acelerado a -1kV sem a ativação do *beam deceleration* (PHIFER et al., 2009).

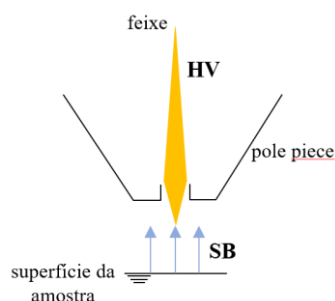


Figura 139 – Esquema do princípio do *beam deceleration*. SB – *specimen bias*, HV - *high voltage*. Modificado de PHIFER et al., 2009.

O uso do *beam deceleration* é possível apenas quando o MEV é utilizado em alto vácuo e o detector de elétrons deve estar posicionado sobre a amostra; no caso desta pesquisa, o detector de elétrons retroespalhados (FEI). A Figura 140 mostra o ganho de qualidade de imagem com o uso do *beam deceleration*. Em **A**, a imagem de elétrons secundários tem 3nm de resolução e o *beam deceleration* não está atuando; a aceleração primária do feixe de elétrons é de 1 kV e é a energia com a qual o feixe incide na amostra. Em **B**, a imagem de elétrons retroespalhados tem 2nm de resolução e o *beam deceleration* está atuando, com um SB (*specimen bias*) de 3 kV. Como a aceleração do feixe de elétrons é de 4 kV (rodapé da imagem **B**), a *landing energy* resulta em 1 kV (a mesma da imagem **A**).

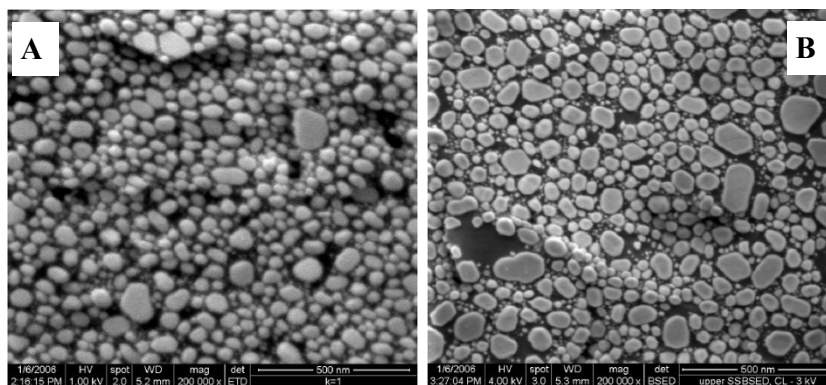


Figura 140 – (A) Imagem de elétrons secundários com 3nm de resolução, sem *beam deceleration* com aceleração de 1kV; (B) imagem de elétrons retroespalhados com 2nm de resolução, com *beam deceleration* e *landing energy* de 1kV. Modificado de FEI.

O método garantiu para este estudo imagens definitivas, garantindo mais segurança para uma melhor descrição, interpretação e entendimento do desenvolvimento das microestruturas das pastas de cimento. Exemplo pode ser observado na Figura 141 onde partículas finas de filer estão ligadas por agulhas de produtos hidratados, melhor visualizadas quando ativado o *beam deceleration*. Na Figura 141-A a aceleração primária do feixe de elétrons é de 15 kV e é a energia com a qual o feixe incide na amostra. Na Figura 141-B, o *beam deceleration* está atuando, com um SB (*specimen bias*) de 4 kV. Como a aceleração do feixe de elétrons é de 10 kV (rodapé da imagem **B**), a *landing energy* resulta em 6 kV.

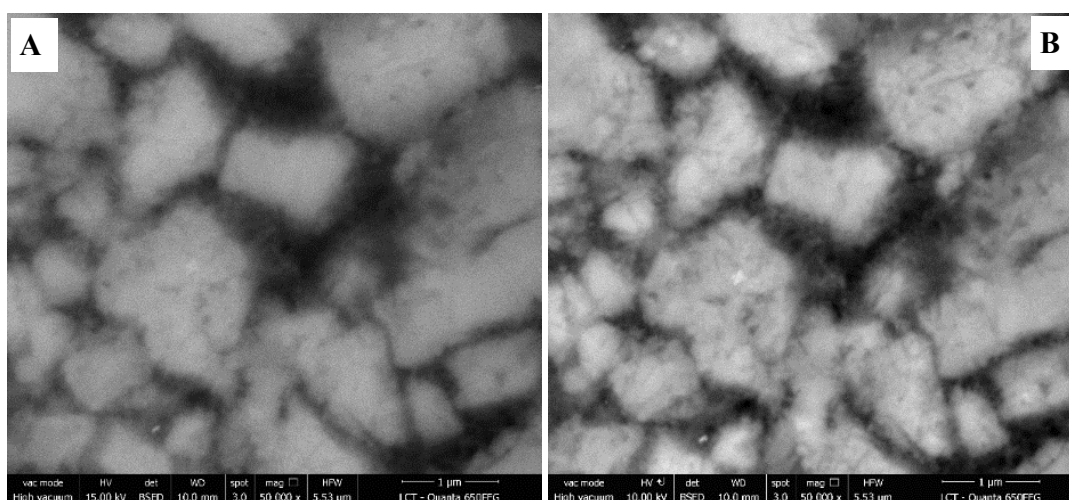


Figura 141 – Imagens de elétrons retroespalhados de partículas de filer da matriz de concreto com 70% de filer. Sem *beam deceleration* (A) as agulhas de produtos hidratados entre as partículas de filer são menos nítidas que com *beam deceleration* (B) atuando.

4.2.8 Microtomografia de raios-X (XRM)

A microtomografia de raios-X é uma técnica cada vez mais utilizada na caracterização de materiais pois gera imagens tridimensionais de alta resolução (centenas de nanômetros a alguns micrômetros), que possibilitam a observação da estrutura interna do material analisado, com a

vantagem de ser uma técnica não destrutiva e não exigir preparação das amostras analisadas (HAN et al., 2013; OBARA et al., 2016; BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020).

Especificamente com materiais cimentícios, a técnica vem proporcionando maior conhecimento em vários temas de estudo como os processos de hidratação do cimento anidro, lixiviação, ataque por sulfato, corrosão de armaduras, processos geradores de fissuras e fraturas, análise da estrutura de poros e tortuosidade e zona de transição de interface pasta-agregado (STOCK et al., 2002; RATTANASAK; KENDALL, 2005; BURLION; BERNARD; CHEN, 2006; DIAMOND; LANDIS, 2007; GALLUCCI et al., 2007; PROMENTILLA et al., 2009; SUGIYAMA et al., 2010; HAN et al., 2013; BERNARDES et al., 2015).

BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020 mostram a evolução do número de publicações relacionadas à XRM de materiais cimentícios de 1979 até 2018 (Figura 142), na base *Scopus*.

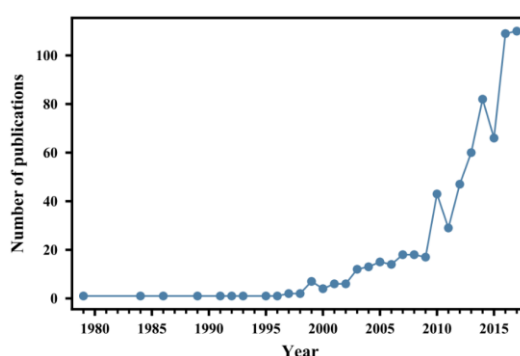


Figura 142 – Número de publicações de microtomografia de raios-X de materiais cimentícios. *Fonte: BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.*

A técnica prevê que a amostra, presa a um suporte giratório (rotação), fique posicionada entre o tubo que gera os raios-X e o detector (Figura 143). Os fótons liberados pela fonte de raios-X na direção do detector são parcialmente absorvidos e/ou dispersos pela amostra; o restante, passará através dela, atingindo o detector. A quantidade de fótons que consegue alcançar o detector depende da energia dos fótons gerados e da densidade e número atômico do material analisado (coeficiente linear de atenuação). Com a rotação, a cada passo do giro, a amostra é irradiada pelo feixe de raios-X gerando uma projeção. Ao final da análise, centenas de projeções são adquiridas e, com elas, é possível fazer a reconstrução digital da amostra.

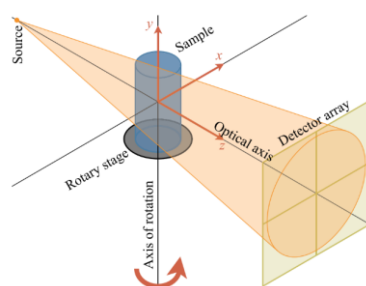


Figura 143 – Esquema do arranjo fonte-amostra-detector na técnica de microtomografia de raios-X. *Fonte: BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.*

As fontes de raios-X de equipamentos laboratoriais (tubos de raios-X) produzem feixes cônicos, gerados de um único ponto focal, diferente das fontes síncrotron, que geram feixes paralelos. O detector mede a intensidade dos raios-X atenuados pela amostra: o cintilador converte os fótons em fótons de luz visível e depois o sensor CCD 2D produz a imagem 2D (radiografia). O suporte onde fica a amostra gira ao redor do eixo de rotação (eixo Y - Figura 143) permitindo que se obtenha um grupo (*stack*) de imagens de radiografia (projeções) da amostra sob vários ângulos de rotação (BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020). Por fim, a reconstrução tomográfica é um processo matemático que possibilita a imagem 3D ser gerada a partir das projeções adquiridas.

Os raios-X incidentes na amostra chegam ao detector atenuados pela amostra. Essa atenuação, ou coeficiente de atenuação (Figura 144), é uma propriedade do material analisado e depende principalmente da densidade (diretamente ligada à composição química - número atômico - do material) e do tamanho da amostra (HAN et al., 2013; BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020). É também influenciado pela energia do feixe de raios-X incidente.

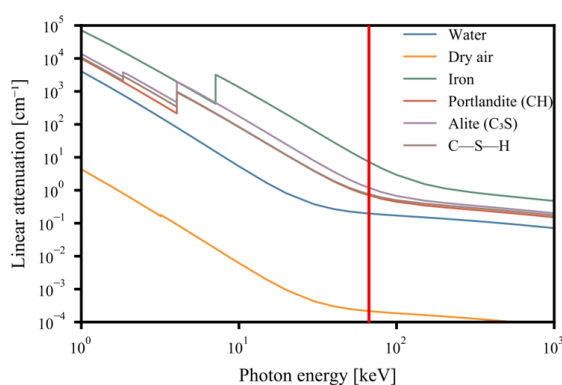


Figura 144 – Coeficiente de atenuação linear de algumas fases do cimento hidratado e anidro além do ferro, água e ar seco. Linha vermelha refere-se à energia do feixe de raios-X (80kV) utilizada nesta pesquisa. *Modificado de BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020.*

Podemos considerar como desvantagens da técnica, 2 condições importantes relacionadas à amostra: geometria e tamanho.

Sobre a geometria, preferencialmente as amostras devem ser cilíndricas pois, assim, se adaptam melhor ao requisito de que a amostra seja totalmente projetada no detector para todos os ângulos de projeção e porque bordas e cantos angulosos produzem mais artefatos de reconstrução. O tamanho da amostra é o parâmetro mais importante pois interfere na atenuação do feixe incidente e determina a resolução das imagens adquiridas. A atenuação determina a transmissão do feixe, ou seja, a quantidade de sinal que chega ao detector. Assim, a relação sinal/ruído, que deve ser grande, é função do diâmetro da amostra, do coeficiente de atenuação e do número total de fótons incidentes por pixel. (BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020). São 2 condições consideradas desvantagens pois nem sempre o material em estudo admite grandes reduções de tamanho sem que sua estrutura interna fique comprometida.

Em tomógrafos de feixe cônico (Figura 143), a ampliação é totalmente geométrica, ou seja, diretamente relacionada às distâncias fonte - amostra e fonte - detector, como mostra a equação:

$$\text{Ampliação} = \frac{\text{distância fonte_amostra}}{\text{distância fonte_detector}}$$

e o tamanho do voxel da imagem reconstruída é resultado do tamanho do pixel do detector dividido pela ampliação. A ampliação óptica, normalmente, é utilizada em tomografia sincrotron. Deve-se salientar a diferença entre resolução e tamanho de voxel: o voxel é resultado de cálculo geométrico que relaciona o tamanho de amostra com sua reconstrução 3D e a resolução é um valor óptico que determina o quanto se consegue separar feições próximas (BRISARD; SERDAR; MONTEIRO, 2020), ou seja, o quanto determinadas feições são delimitadas e resolvidas. A resolução é afetada por distância entre fonte - amostra - detector, tempo de exposição aos raios-X, energia do feixe de raios-X, tamanho da amostra, além de todos os parâmetros digitais da aquisição como zoom digital, filtros, tipo de lente e resolução do detector utilizado.

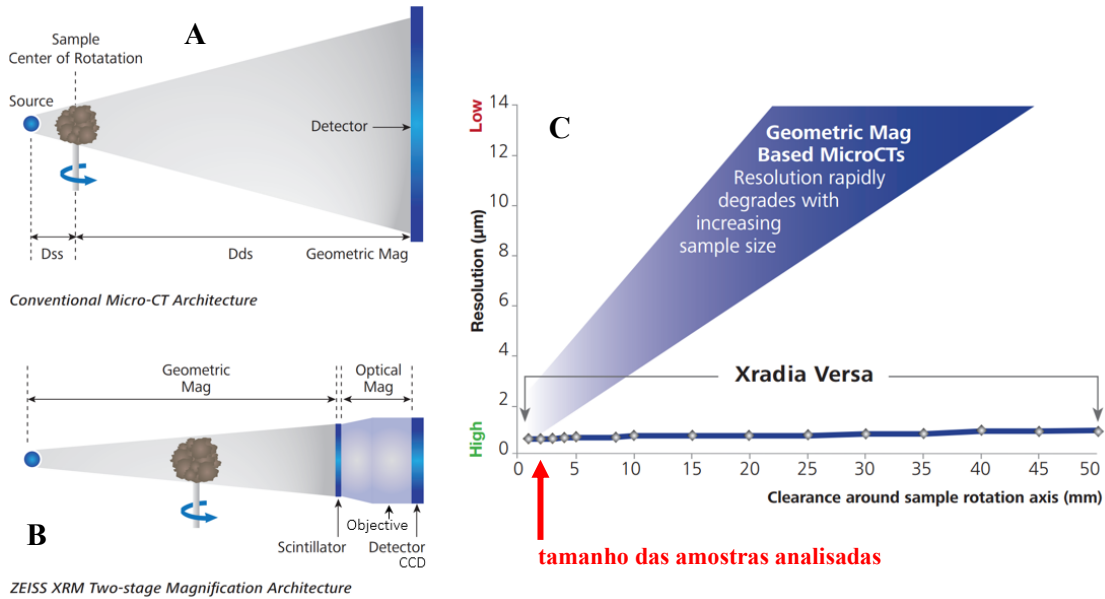
O equipamento utilizado nesta pesquisa foi o modelo Versa XRM-510, da Zeiss (XRADIA).



Figura 145 – Microtomógrafo de raios-X modelo Versa XRM-510, da Zeiss. *Fonte: XRADIA.*

Apesar de ser um tomógrafo de laboratório, ou seja, com geometria de feixe cônico, mostra grande vantagem em relação aos outros equipamentos pois sua arquitetura utiliza a combinação de feixe de foco micrométrico e ampliação de imagem em dois estágios (Figura 146-B). No primeiro, as imagens são ampliadas através de magnificação geométrica como em um microtomógrafo convencional; no segundo, um cintilador converte os raios-X para luz visível e amplia a imagem opticamente por meio de lentes de alto contraste. Esta característica reduz a dependência da ampliação geométrica e permite a obtenção de resolução submicrométrica em grandes distâncias de trabalho (XRADIA; LCT - Infraestrutura / Microtomografia).

Na Figura 146-C o gráfico relaciona resolução (μm) em função do tamanho da amostra (mm). A faixa azul delimita a faixa de resolução em microtomógrafos convencionais e a linha azul, paralela ao eixo X, mostra a capacidade do equipamento de manter a resolução para amostras grandes (XRADIA).



ZEISS XRM Two-stage Magnification Architecture

Figura 146 – (A) Arquitetura de microtomógrafo convencional com feixe cônico. (B) Arquitetura do microtomógrafo Versa Zeiss Xradia. (C) Relação da resolução em função do tamanho da amostra para equipamentos convencionais (faixa azul) e Versa Zeiss Xradia (linha azul). *Modificado de XRADIA.*

4.2.8.1 Preparo de amostras para XRM e processamento de imagens

Antes de se definir um protocolo ideal de preparo de amostras de pastas de cimento para microtomografia de raios-X, amostras de argamassas foram utilizadas para testar alguns métodos de preparação. O intuito foi compreender, na prática, o compromisso já conhecido pelos usuários da técnica entre tamanho de amostras e resolução de imagens adquiridas: quanto menor a amostra, maior a resolução.

Assim, estudou-se um revestimento de parede composto por argamassa de revestimento, argamassa colante e revestimento cerâmico (Figura 147-A). Foram retirados do sistema de revestimento (com uso de serra copo diamantada) corpos de prova de 18mm de diâmetro (Figura 147-B).

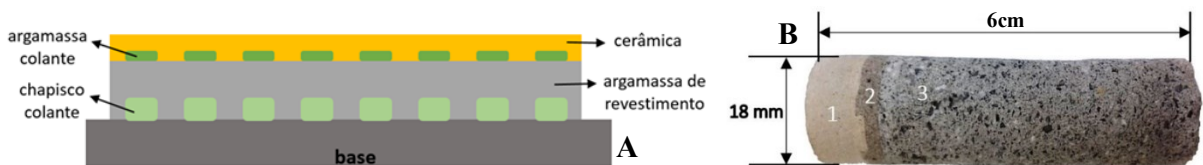


Figura 147 – (A) Esquema em seção transversal do sistema de revestimento de onde foram retiradas as amostras (B) para teste de resolução em microtomografia de raios-X.

Foram adquiridas 1000 projeções ao longo de 38mm do comprimento do CP (resultado de 2 varreduras unidas digitalmente ao término da análise - Tabela 14) e o tamanho do pixel foi de $25\mu\text{m}$. Considerando este tamanho de pixel, a resolução considerada foi de $50\mu\text{m}$, ou seja, feições menores que isso não eram possíveis de se delimitar ou avaliar. A Tabela 14 mostra os parâmetros utilizados na aquisição das imagens.

Tabela 14. Parâmetros para aquisição de imagens por XRM de argamassas.

Diâmetro da amostra	18mm	Volume analisado	20 x 20mm
Fonte de raios-X	100kV-9W	Volume analisado total	20 x 40mm
Objetiva	0.39X	Tempo por projeção	1,3seg
Resolução detector	1024x1024 px	Campo de visão - FOV	25988 μ m
Tamanho de pixel	25 μ m	Transmissão (média)	24%
Projeções	1000	Filtro	Ar
		Tempo total de varredura	02h00m

Foram avaliadas somente imagens 2D. Nas imagens e no gráfico da Figura 148 vê-se que:

- a cerâmica é de alta densidade, sem poros.
- a camada de argamassa colante ● é bastante porosa (considerar menor poro de 50 μ m), com muitos poros esféricos que, provavelmente, estão associados a ar incorporado durante a mistura.
- a interface entre a argamassa colante e a de revestimento ● é uma área de concentração de porosidade elevada, conforme esperado. Esta porosidade está concentrada em uma camada de menos de 1mm de espessura (próximo da marca dos 30mm do comprimento da amostra).
- existem defeitos de maiores dimensões, associados à baixa compactação. Estes defeitos estão localizados nas ranhuras do tardo da cerâmica, onde a argamassa sofre menos compressão durante o assentamento.
- a camada mais superficial da argamassa de revestimento, com cerca de 3mm de espessura (entre 27 e 30mm do comprimento da amostra ●), é menos porosa (cerca de 5%). Esta camada pode ser associada a compactação oriunda do trabalho de desempenho da superfície. Entre a camada superficial menos porosa e o corpo da argamassa de revestimento observa-se uma região que possui uma porosidade ligeiramente mais alta (cerca de 15%).

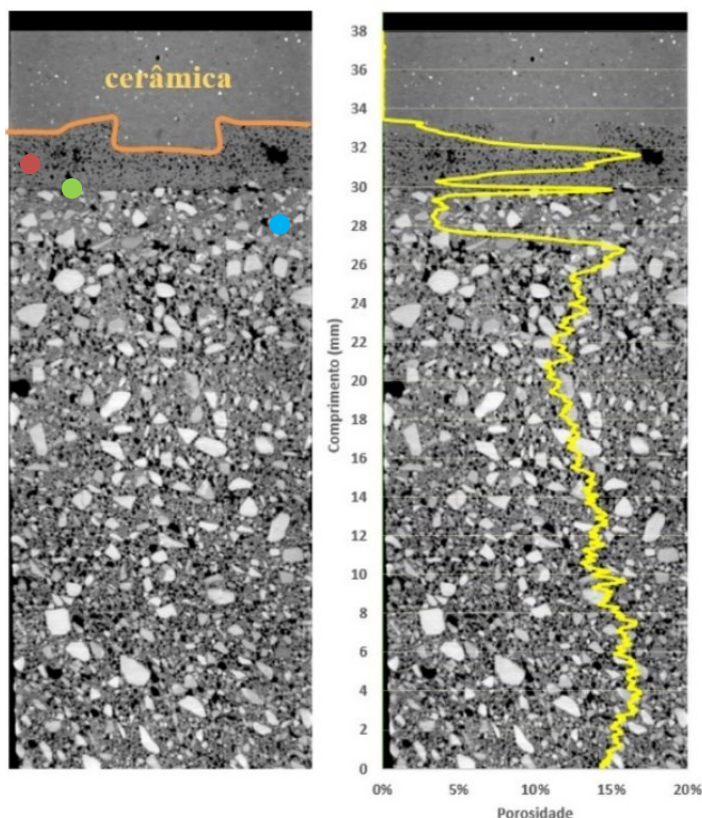


Figura 148 – Imagens de sistema de revestimento e respectiva porosidade (linha amarela - eixo X) por XRM. Resolução 50 μ m. Fases de maior número atômico são mais densas, tendendo ao branco. Vazios são pretos. Linha laranja destaca o tardo da cerâmica.

Concluiu-se que para pastas de cimento, essas condições utilizadas para as argamassas não seriam úteis, pois não seria possível segmentar poros, grãos de cimento anidro e partículas de fileres adicionados, considerando resolução de 50 μ m.

O passo seguinte foi iniciar os testes de preparo das pastas cimentícias. Em função da sua microestrutura, com feições muito menores que da argamassa, as amostras de pastas teriam que ter um diâmetro muito menor que 18mm para se obter resoluções de imagens próximas de 1 μ m. Assim, foram utilizadas pequenas serras copo para amostragem de pequenos CPs. Conseguimos retirar um corpo de prova sem fraturas com 5mm de diâmetro (Figura 149) mas os CPs nunca ficavam retilíneos, invalidando este tipo de preparação (lembrando que na aquisição de imagens por XRM, a amostra é rotacionada – item 4.2.8).



Figura 149 – CP de pasta cimentícia amostrado com serra copo para análise por XRM.

Uma segunda preparação das pastas de cimento garantiu CPs mais finos (2mm) e mais representativos, porém prismáticos e não cilíndricos. A pasta cimentícia já curada, ainda no formato do molde original (160x40x40mm) foi fatiada em fatias de 40x40x2mm. Desta fatia foram cortados palitos de 40x2x2mm (Figura 150) que foram secos usando-se o mesmo protocolo utilizado na paralisação da hidratação e secagem das pastas (item 4.2.3).

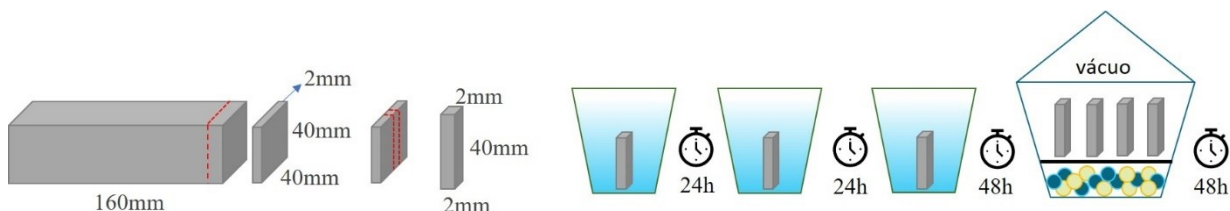


Figura 150 – Palitos prismáticos de 2mm de largura para XRM, secos pelo método da troca de solventes.

Depois de secos, os palitos receberam fina camada de parafina (Figura 151-A) para proteção contra a carbonatação (reação do cimento hidratado com o CO_2 do ambiente). A parafina foi escolhida para esta etapa pois é de fácil manuseio e rápido endurecimento e não diminui a transmissão do feixe de raios-X no momento da análise. O comprimento de 40mm do palito facilitou a fixação no suporte de amostras do microtomógrafo: uma gota de cola permitiu sua fixação em um fino suporte metálico, mantendo-se reto e fixo. Na Figura 151-B, a direita da amostra está a fonte de raios-X e a esquerda, o detector.

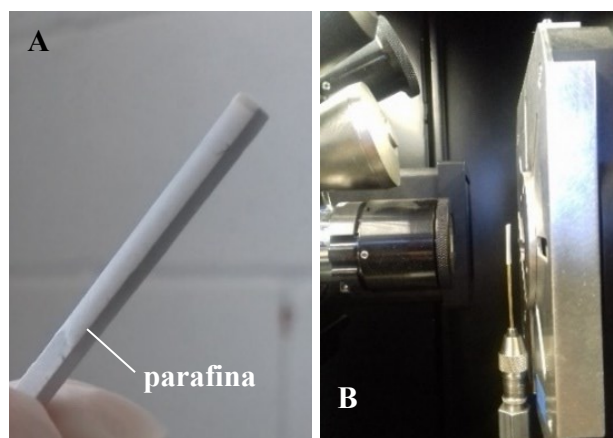


Figura 151 – Palito de pasta cimentícia preparado para análise por XRM. (A) detalhe da camada de parafina sobre o palito; (B) palito posicionado no microtomógrafo entre a fonte de raios-X (direita) e o detector (esquerda).

O ensaio piloto foi realizado com o palito da pasta de cimento elaborada com 70% de filer (Tabela 8 _70F-40/31) para determinação da melhor condição de coleta das imagens. Para isso, 4 cenários de configurações do microtomógrafo foram testados (Tabela 15), variando-se principais condições de coleta, avaliando-se a resolução das imagens resultantes e o tempo de coleta por amostra. Ao todo foram 14h30min de coleta na tentativa de se determinar a melhor condição de

análise por XRM para as pastas de cimento. As imagens geradas em cada cenário estão apresentadas na Figura 152.

Tabela 15. Quatro cenários de configurações do microtomógrafo (Xradia Versa510 Zeiss) para determinação da melhor condição de análises das pastas de cimento por XRM.

Configurações	Cenário 50-2	Cenário 50-1	Cenário 40-2	Cenário 80-1
Diâmetro da amostra (mm)	2	2	2	2
Tempo de varredura (min)	90	300	210	270
Objetiva	4X	4X	4X	20X
Fonte de raios X	50kV-4W	50kV-4W	40kV-3W	80kV-7W
Tamanho de pixel (μm)	2	1	2	1
Número de projeções	1000	1000	1000	1000
Tempo por projeção (seg)	4	15	10	14
Resolução do detector (px)	1024x1024	2048x2048	1024x1024	1024x1024
Campo de visão (μm)	2042	2042	2042	911
Filtro	Ar	Ar	Ar	Ar
Distância fonte - amostra (mm)	-11	-11	-11	-15
Distância amostra – detector (mm)	25	25	25	7
Contagens em ar	44000	35500	48000	60000
Contagens na amostra	12000	10500	10000	11000
Transmissão	27%	30%	21%	18%

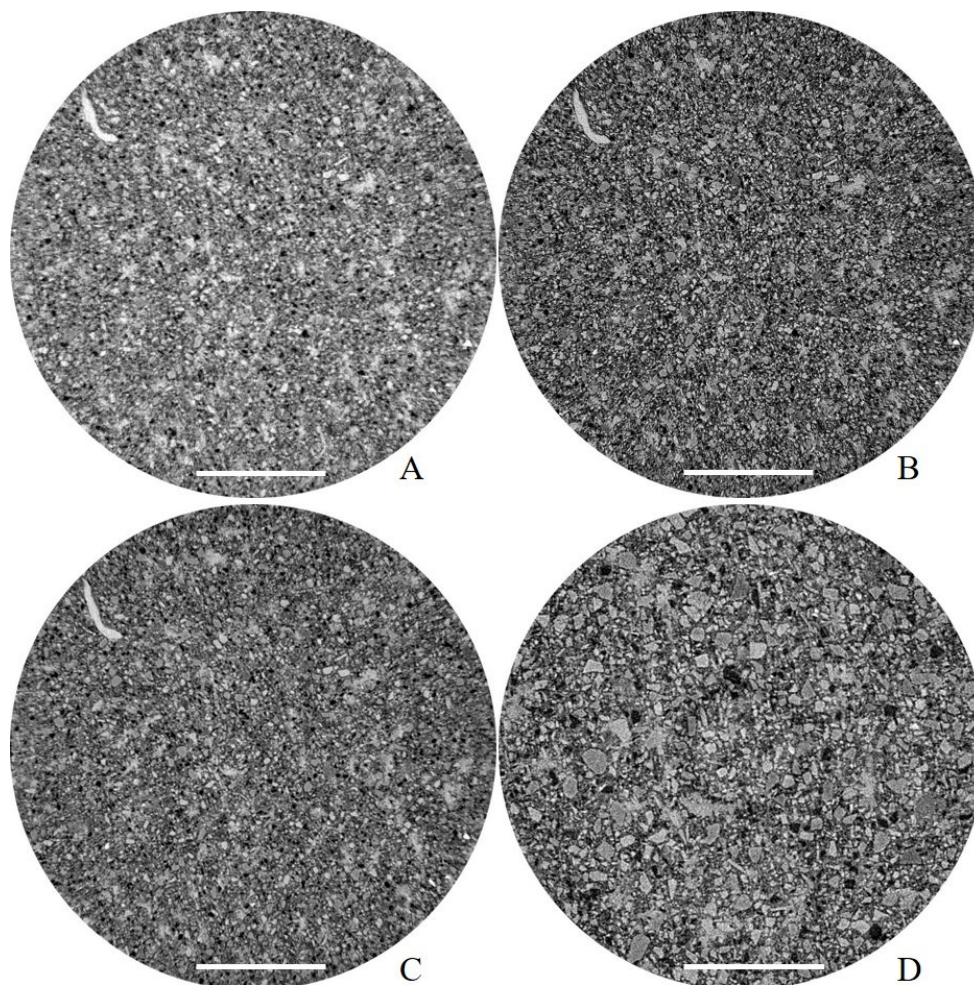


Figura 152 – Resultado das análises piloto por XRM da pasta 70F-40/31. (A) cenário 50-2; (B) cenário 50-1; (C) cenário 40-2; (D) cenário 80-1. Barra de escala equivale a 500 μ m para A, B e C; 250 μ m para D.

A imagem adquirida com as condições do cenário 80-1 (Tabela 15 e Figura 152-D) foi o melhor resultado dentre os 4 cenários ensaiados. Mesmo assim, não é nítida a diferença (pelos níveis de cinza) entre os fileres calcítico e dolomítico e a separação de produtos hidratados e grãos de cimento anidro ainda é duvidosa. A resolução da imagem gerada talvez permita resolver feições maiores que 9 μ m² em 2D e 27 μ m³ em 3D, considerando também o ruído presente.

Os resultados obtidos indicavam que a amostra de pasta de cimento precisava ser ainda mais fina e, de preferência, cilíndrica, uma vez que imagens adquiridas com tamanho de pixel de 1 μ m não conseguiam resolver a maioria das feições de sua microestrutura. Frente a esta necessidade, 2 mudanças foram feitas: no procedimento de preparo das amostras e na aquisição das imagens. Estas mudanças foram fundamentais para se definir um protocolo para preparação de amostras e coleta de imagens de pastas de cimento através de XRM.

A mudança no procedimento de preparo das amostras foi moldar as pastas em pequenos tubos de polipropileno (PP) com 1,7mm de diâmetro interno (Figura 153-A). Na Figura 153 está o esquema desta moldagem: a pasta de cimento já misturada (B) é sugada (vácuo) por um fino tubo

de silicone (C) conectado ao tubo de PP (D). Na outra extremidade do tubo de PP está outro tubo de silicone (E) conectado a um kitasato. Assim que a pasta chega ao kitasato, a bomba de vácuo (F) é desligada (o kitasato serve como uma proteção para que a pasta não contamine a bomba de vácuo). Imediatamente após o desligamento da bomba, os tubos de silicone (C e E) são pressionados para que a pasta não saia do molde de PP e, um de cada vez, são desconectados gentilmente. Por fim, as extremidades do molde são seladas com uma gota de parafina líquida. Após 28 dias de moldagem, os pequenos tubos preenchidos por pasta foram levados ao microtomógrafo (Figura 153-G).

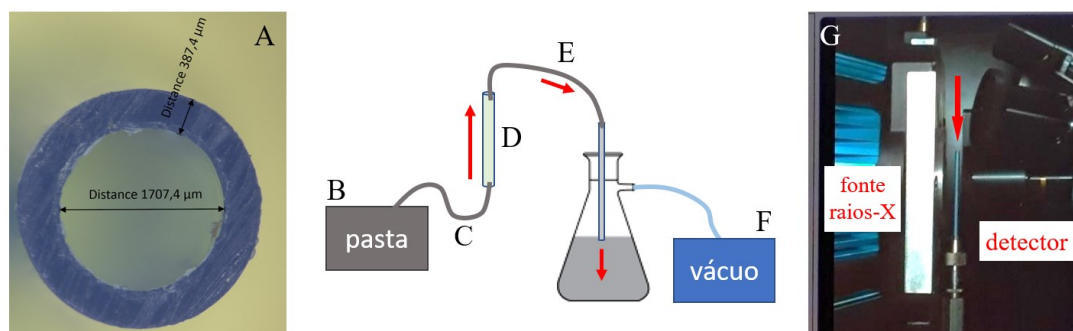


Figura 153 – (A) Seção transversal do tubo de PP que foi preenchido por pasta de cimento. (B a F) Esquema do procedimento de moldagem a vácuo. (G) Molde preenchido com pasta de cimento (seta vermelha) posicionado entre fonte de raios-X e detector no microtomógrafo.

A mudança na obtenção das imagens ocorreu no fim de 2018 quando o LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP (<http://www.lct.poli.usp.br/infraestrutura/microtomografia>) adquiriu mais uma lente objetiva (Figura 146-B), esta de 40X, para o microtomógrafo Xradia 510 Versa Zeiss (XRADIA).

A moldagem de amostras mais finas e a nova lente objetiva de 40X possibilitaram a aquisição de imagens de maior resolução, com tamanho de pixel de 238nm. A Tabela 16 mostra as novas configurações do microtomógrafo para a coleta das imagens. Vale ressaltar a desvantagem desta nova configuração: o tempo total de aquisição foi de 24 horas para cada amostra. Longos períodos de exposição aos raios-X podem causar danos na microestrutura, o que pode acarretar dificuldades na etapa de reconstrução das imagens e requerem excelente estabilização da amostra e do microtomógrafo para não haver movimentação de ambos durante a coleta de dados. Além disso, a análise torna-se extremamente cara pois, normalmente, o valor pago pela coleta de imagens na análise por XRM é referente à hora de uso do equipamento.

Tabela 16. Configurações do microtomógrafo (Xradia Versa510 Zeiss) com lente objetiva de 40X para análises das pastas de cimento por XRM.

Configurações	
Diâmetro da amostra (mm)	1,7
Tempo de varredura (h)	24
Objetiva	40X
Fonte de raios X	80kV-7W
Tamanho de pixel (nm)	238
Número de projeções	1000
Tempo por projeção (seg)	80
Resolução do detector (px)	2048x2048
Campo de visão (µm)	467
Filtro	LE3
Distância fonte - amostra (mm)	-12
Distância amostra – detector (mm)	5
Contagens em ar	28000
Contagens na amostra	12000
Transmissão	45%

Feita a reconstrução das imagens, o passo seguinte foi analisar os volumes 3D das pastas de cimento com relação à porosidade; para esta etapa utilizou-se software Avizo Fire 8.1 - FEI - Thermo Fisher Scientific.

O processamento das imagens já reconstruídas seguiu o fluxograma apresentado na Figura 154. O primeiro passo foi normalizar o nível de cinza (*Normalize Gray Scale*) e em seguida aplicar filtro Gaussiano para redução do ruído. Os poros foram selecionados com a ferramenta *Interactive Thresholding* e, em seguida, foi recortado um volume cilíndrico (ferramenta *Volume Edit*) com altura e diâmetro levemente menores que os do volume reconstruído.

O volume de poros (selecionados com aplicação do *threshold*) foi determinado aplicando-se a ferramenta *Volume Fraction*.

O próximo passo foi individualizar os poros com a ferramenta *Labeling*, que permitiu aplicar a ferramenta *Label Analysis* e calcular os parâmetros seguintes de cada poro:

Diâmetro equivalente, que é dado pela equação:

$$D_{eq} = \sqrt[3]{\frac{6 \times Volume3d}{\pi}}$$

Shape_VA3d, que é dado pela equação:

$$Shape_VA3d = \frac{(Area3d)^3}{36 \times \pi \times (Volume3d)^2}$$

onde *Area3d* é a superfície do objeto e *Volume3d* é o volume do objeto.

Com o parâmetro *Shape_VA3d*, pôde-se calcular a esfericidade dos poros pela seguinte relação:

$$\Psi = \left(\frac{1}{\text{Shape_VA3d}} \right)^{1/3}$$

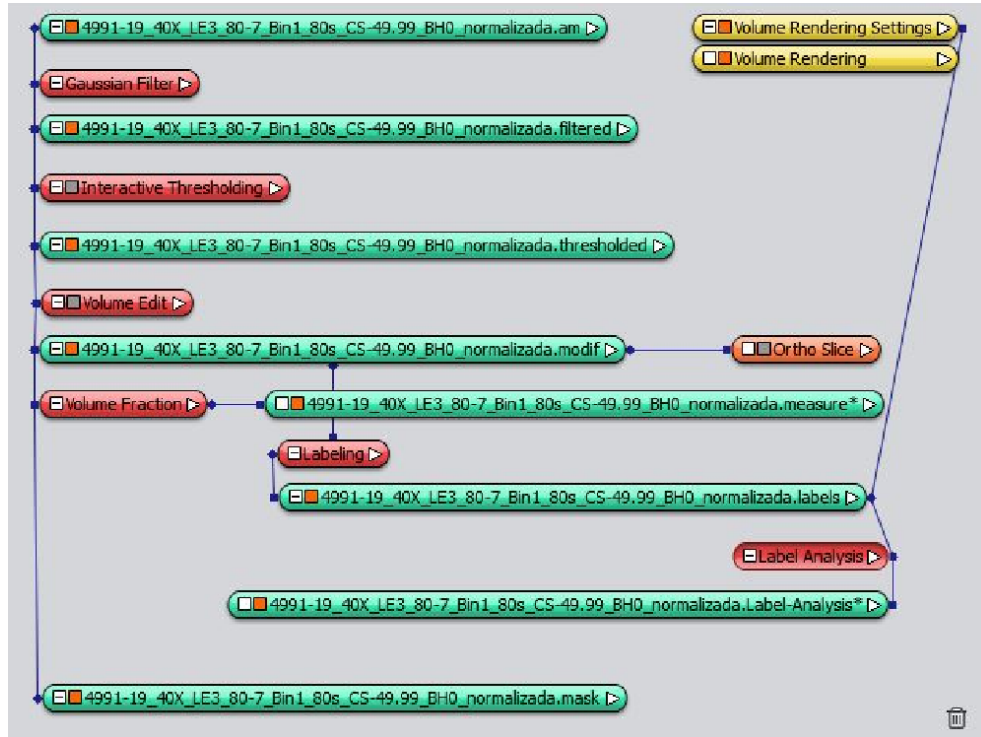


Figura 154 – Fluxograma do processamento das imagens reconstruídas adquiridas por XRM para segmentação dos poros das pastas de cimento. Software Avizo Fire 8.1.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Pastas de cimento

5.1.1 Resistência à compressão uniaxial (RC)

A Figura 155 mostra como é a relação entre a resistência à compressão das pastas de cimento aos 28 dias de hidratação e 4 variáveis: relação água/cimento (A), teor de filer (B), porosidade total (C) e porosidade capilar (D).

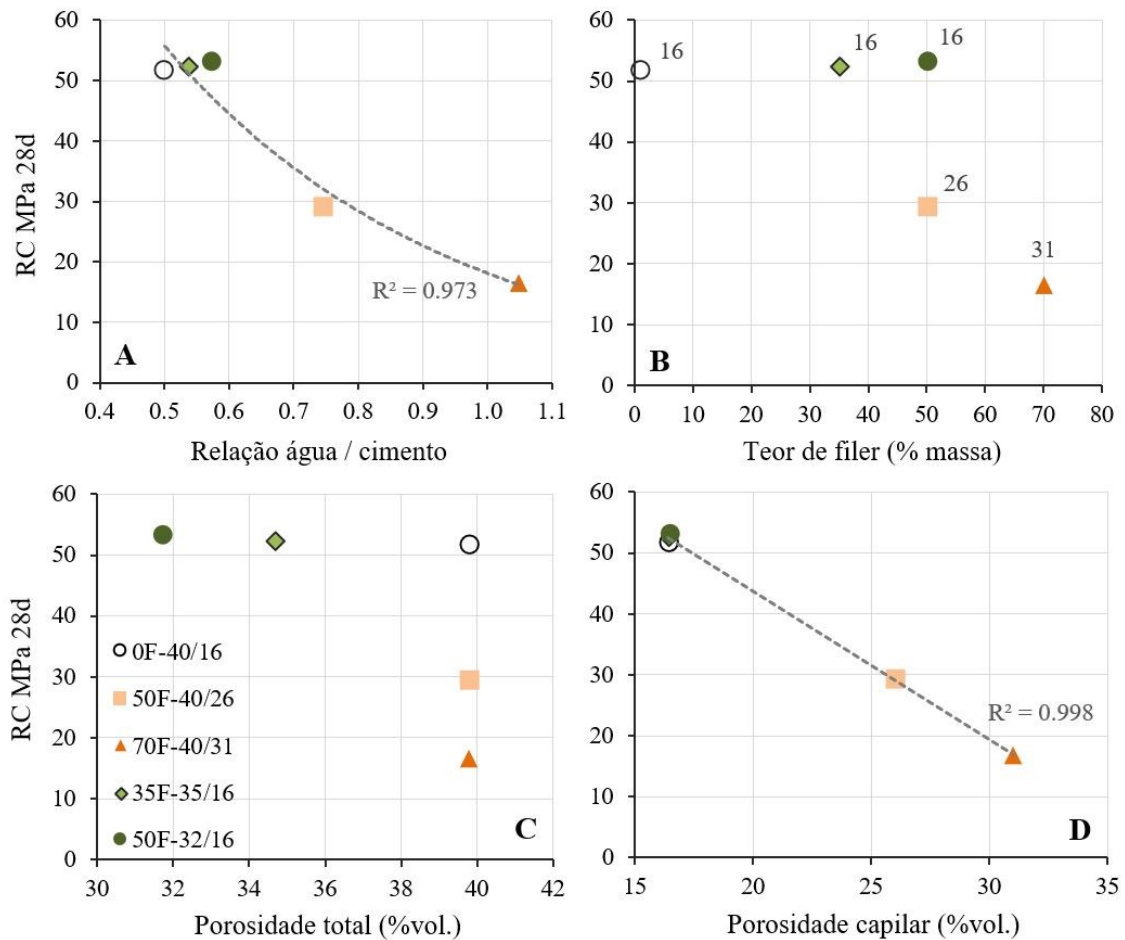


Figura 155 – Resistência à compressão das pastas aos 28 dias *versus* relação água/cimento (A), teor de filer (B), porosidade total (C) e porosidade capilar (D). As etiquetas, em B, indicam porosidade capilar.

A Figura 155-A mostra a correlação entre a resistência à compressão e a relação água/cimento das pastas: quanto maior a relação água/cimento, menor a resistência. Deve-se notar que a relação a/c para as pastas com mesma porosidade total (0F-40/16, 50F-40/26 e 70F-40/31) aumenta com o aumento do teor de filer pois há uma diminuição do teor de cimento. Já nas pastas com mesma porosidade capilar, as relações a/c são bem próximas, mesmo com o teor de filer alcançando 50% (50F-32/16).

A resistência à compressão não tem correlação significativa com o teor de filer adicionado, como pode ser visto na Figura 155-B; as pastas com o mesmo teor de filer (50F-40/26 e 50F-32/16)

apresentaram resistências diferentes (30MPa e 53MPa, respectivamente) e as pastas 0F-40/16, 35F-35/16 e 50F-32/16, com teores de filer diferentes e mesma porosidade capilar, mostraram resistências muito próximas (~ 52 MPa), confirmando a forte correlação ($R^2=0.998$) da resistência com a porosidade capilar (Figura 155-D). Ao contrário, não se observa correlação entre resistência à compressão e porosidade total das pastas (Figura 155-C)

5.1.2 Porosimetria pelo método da balança hidrostática (BH)

Como descrito do item 4.2.4, calculou-se a porosidade das pastas pelo método da balança hidrostática. A Figura 156-A relaciona a porosidade calculada por este método e a porosidade estimada; a linha vermelha é a linha de igualdade e as etiquetas indicam teor de filer das pastas. Nota-se que os valores experimentais de porosidade são inferiores aos estimados, com uma diferença média de 4,6%. O único resultado próximo ao valor estimado refere-se a pasta com 70% de filer (70F-40/31). Provavelmente esta diferença é resultado do método de secagem por troca de solvente utilizado para estas amostras (item 4.2.3): sua vantagem em preservar a microestrutura é acompanhada da desvantagem de não ser totalmente eficiente na retirada de toda a água presente na estrutura de poros das pastas, principalmente daquelas com menor porosidade capilar.

A Figura 156-B mostra que a porosidade total das pastas não tem correlação com o teor de filer adicionado.

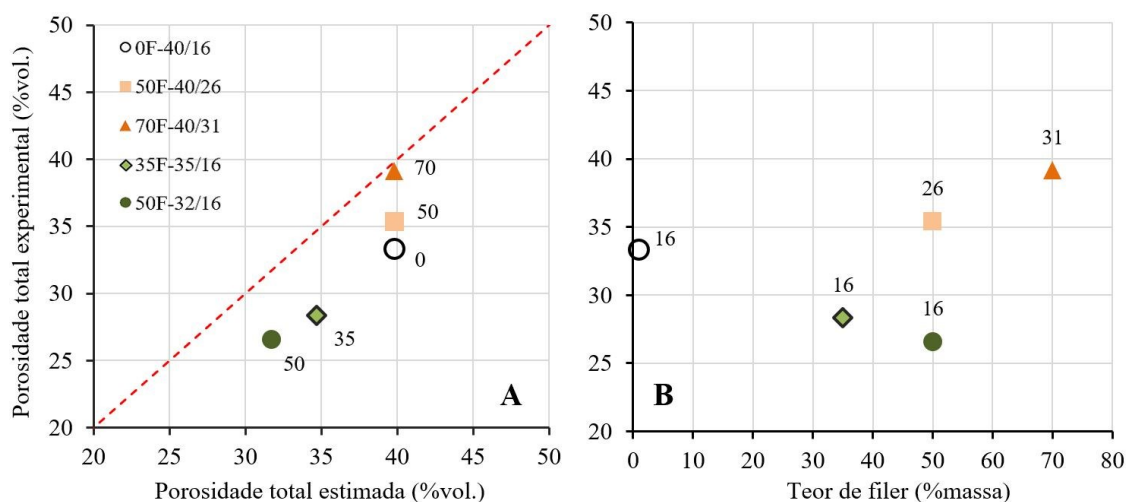


Figura 156 – (A) Comparação entre porosidade total estimada e experimental; etiquetas indicam teor de filer e linha vermelha é linha de igualdade. (B) Porosidade total experimental em função do teor de filer; etiquetas indicam porosidade capilar estimada.

5.1.3 Isotermas de sorção por gravimetria (IS)

A Figura 157 apresenta as informações sobre o andamento do ensaio de dessorção e adsorção ao longo do tempo. Os pontos em verde representam os dias em que a massa das amostras estava

constante (condição de equilíbrio - item 4.2.6); os pontos vermelhos, os dias em que a massa estava em condição de não equilíbrio. Deve-se salientar que como as amostras estavam todas dentro da mesma câmara de umidade, somente depois de todas estabilizadas em determinada umidade é que se alterava a condição do ambiente para uma nova umidade relativa.

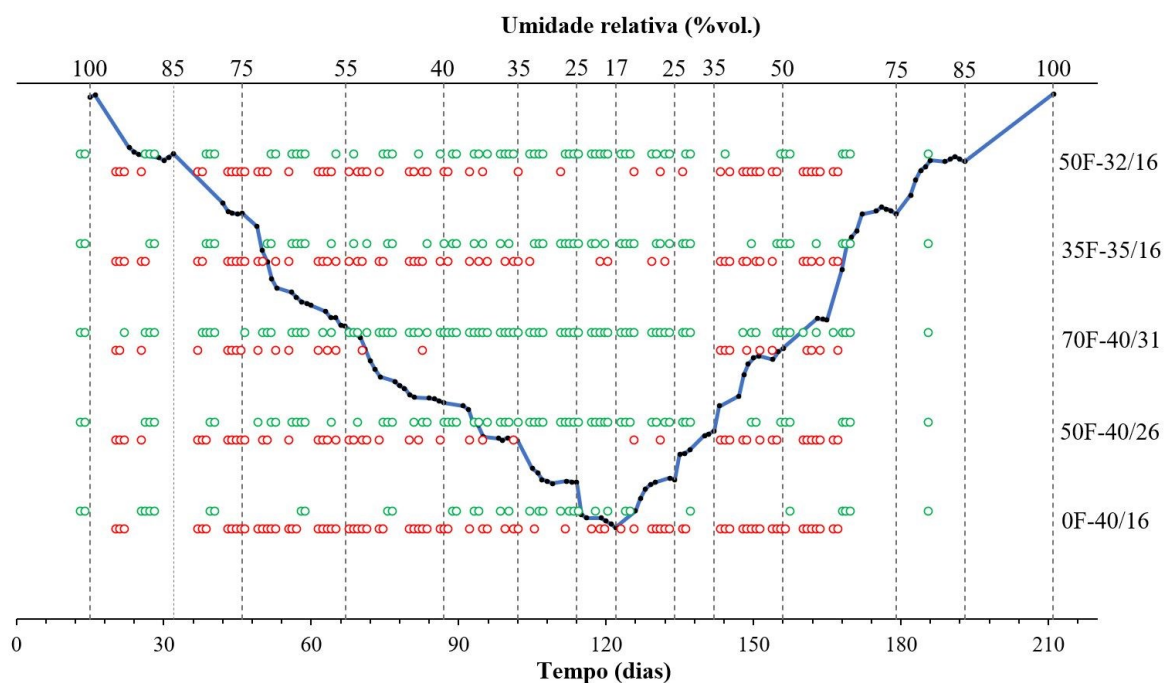


Figura 157 – Andamento do ensaio para determinação das isotermas de sorção. Variação da umidade em função do tempo (curva azul). Dessorção até o 120º dia e adsorção do 121º até o 211º dia. Pontos verdes: condição de equilíbrio; vermelhos: condição de não equilíbrio. ID das amostras no eixo vertical à direita.

As pastas com filer 35F-35/16 e 50F-32/16, que possuem mesma porosidade capilar, mostram comportamento semelhante no intervalo de umidade de 35% a 17% (dessorção) e de 17% a 35% (adsorção), com maior número de dias em equilíbrio (apenas 5 dias de desequilíbrio).

O número de dias de equilíbrio das pastas com filer de mesma porosidade total (50F-40/26 e 70F-40/31) aumenta em função do teor de filer adicionado: a com 50% de filer permaneceu 28 dias estável, entre 25% de umidade na fase de dessorção e 35% na adsorção; a pasta com 70% de filer manteve-se estável por mais de 60 dias entre 40% de umidade na fase de dessorção e 50% na fase de adsorção.

A amostra de cimento puro (0F-40/16) é aquela que, ao longo de todo o ensaio, apresentou o maior número de dias em condições de não equilíbrio e, por isso, foi a amostra que determinou a duração do ensaio, uma vez que a umidade do ambiente só era alterada depois de todas as amostras estarem em equilíbrio (estabilidade de massa).

Ao longo do ensaio, a cada mudança de umidade, a pasta com 70% de filer (70F-40/31) foi a mais rápida a alcançar a estabilização de massa, seguida da pasta com 50% de filer e porosidade capilar de 26% (50F-40/26).

A Figura 158 mostra, para as etapas de dessorção e adsorção, a proporção, em porcentagem, de dias em que as amostras ficaram em condição de equilíbrio (verde) e de não equilíbrio (vermelho). A pasta de cimento puro (0F-40/16) fica cerca de 70% do tempo instável, necessitando de maior tempo para entrar em equilíbrio com a umidade ambiente. O oposto ocorre com a pasta com 70% de filer (70F-40/31): cerca de 80% do tempo fica estável em relação a umidade ambiente.

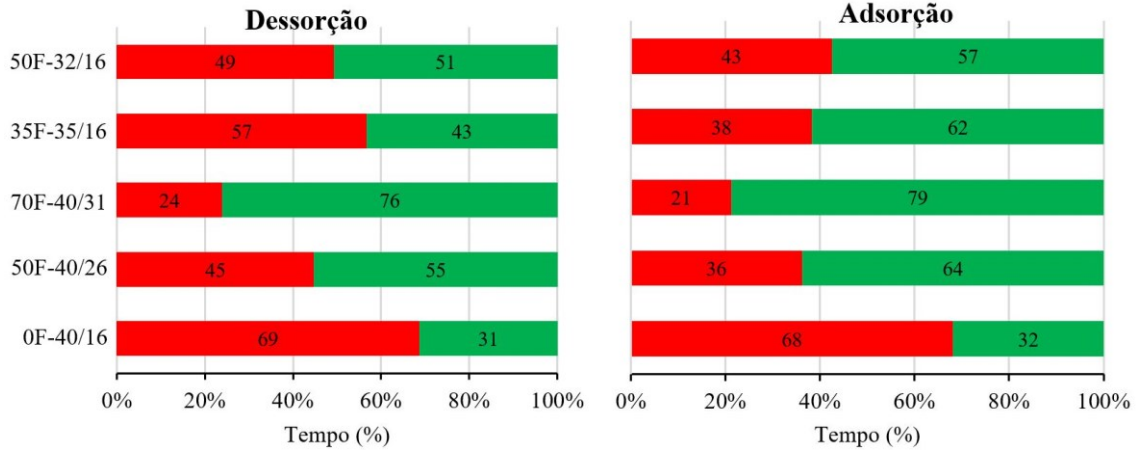


Figura 158 – Porcentagem do tempo total de equilíbrio (verde) e de equilíbrio (vermelho) durante as etapas de dessorção e adsorção.

As Figura 159, Figura 160 e Figura 161 apresentam as isotermas de sorção calculadas conforme item 4.2.6.

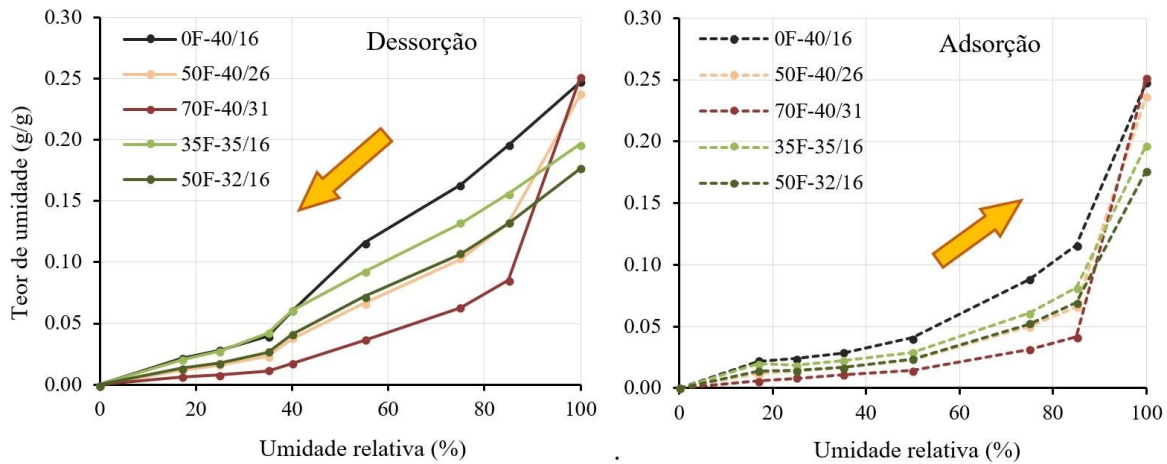


Figura 159 – Isotermas de dessorção e adsorção das pastas de cimento.

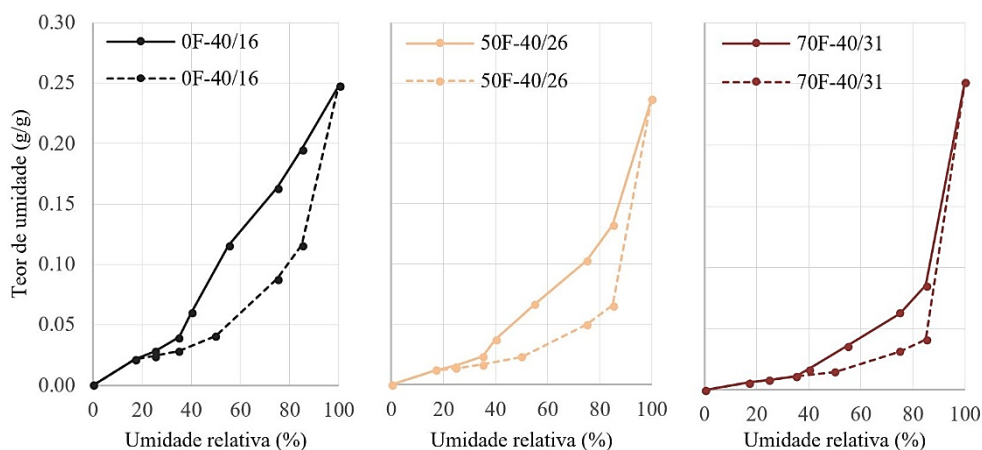


Figura 160 – Isotermas de dessorção (linha cheia) e adsorção (linha pontilhada) das pastas de mesma porosidade total.

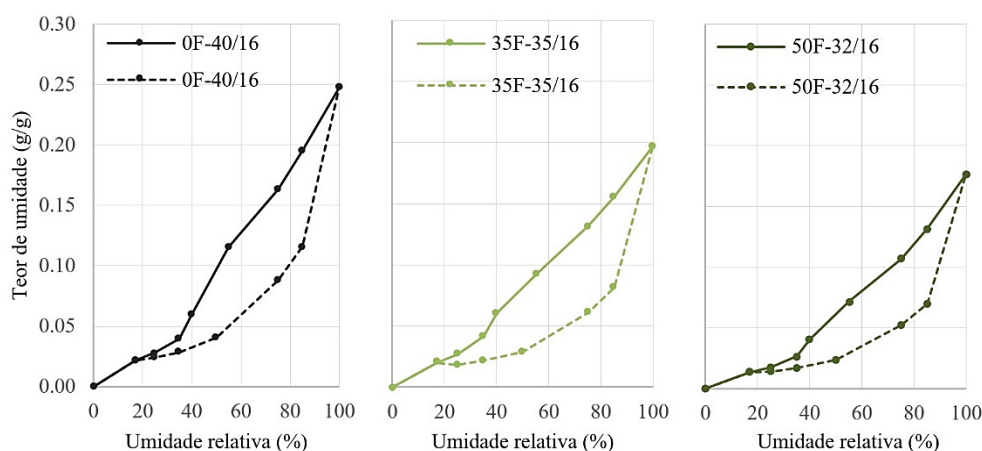


Figura 161 – Isotermas de dessorção (linha cheia) e adsorção (linha pontilhada) das pastas de mesma porosidade capilar.

As pastas com mesma porosidade total (0F-40/16, 50F-40/26 e 70F-40/31) apresentaram teores de umidades no estado saturado (UR = 100%) próximos de 0,25. As pastas com filer 35F-35/16 e 50F-32/16 de mesma porosidade capilar, mostraram teores de umidade menores no estado saturado: 0,20 e 0,18 respectivamente.

Vale ressaltar que, em UR = 100%, os teores de umidade das pastas no final da etapa de adsorção deveriam ser pouco menores que os teores medidos no início da etapa de dessorção (comprovariam dados de literatura - item 4.2.6 - Figura 103-A). Pela metodologia de ensaio adotada e por algumas dificuldades técnicas, não foram observadas, nas medidas experimentais, essas diferenças (~2%) entre os teores de umidade das pastas nas 2 etapas do ensaio.

As pastas de mesma porosidade capilar (0F-40/16, 35F-35/16 e 50F-32/16) mostram uma perda gradual de umidade (linhas cheias) com a queda da umidade relativa, quadro que não se repete para as pastas com filer de mesma porosidade total (50F-40/26 e 70F-40/31). Estas apresentam perda de 46% e 64% de umidade, respectivamente, no intervalo de 100 a 80% de umidade relativa.

As áreas de histerese diminuem com o aumento do teor de filer. A diferença entre as 2 curvas (dessorção e adsorção) pode ser devido ao teor de produto hidratado na mistura: maior o teor de

filer, menor a quantidade de produto hidratado (Figura 82) uma vez que há menor quantidade de ligante na mistura. A Figura 162-A mostra a relação entre a área de histerese das isotermas de sorção e a quantidade de sólidos hidratados das pastas com coeficiente de correlação $R^2 = 0,901$. A Figura 162-B apresenta a relação entre as mesmas áreas de histerese e o teor de filer, com um coeficiente de correlação menor $R^2=0,772$.

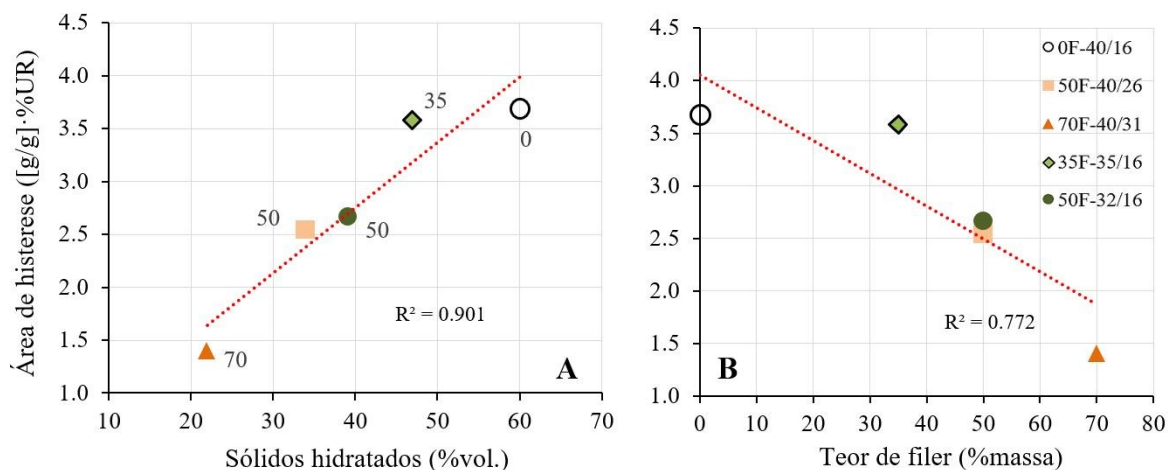


Figura 162 – Relação entre áreas de histerese das isotermas de sorção e o volume de sólidos hidratados das pastas (A) e teor de filer (B). Etiquetas em (A) referem-se ao teor de filer.

As curvas de dessorção e adsorção das pastas com mesmo teor de filer, 50% (50F-40/26 e 50F-32/16), mostram mesmo comportamento (Figura 163) entre 17 e 85% de umidade relativa se destacando somente entre 85 e 100% de umidade. A diferença de 8% da porosidade total das pastas pode influenciar nesta diferença de teor de umidade no estado saturado ($UR = 100\%$).

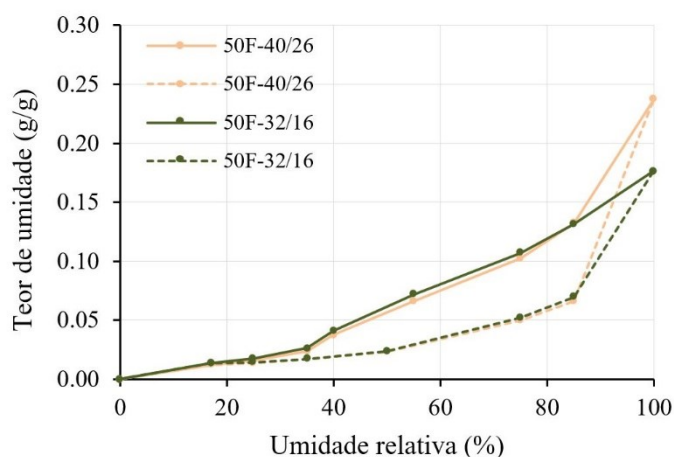


Figura 163 – Isotermas de dessorção (linha cheia) e adsorção (linha pontilhada) das pastas com 50% de filer; curvas laranjas - pasta 50F-40/26; curvas verdes - pasta 50F-32/16.

Relacionando-se o teor de filer e o teor de umidade das amostras (Figura 164) na etapa de dessorção existe uma boa correlação ($R^2 \geq 0.94$) entre as duas variáveis exceto na umidade relativa de 35% onde o coeficiente de correlação é igual a 0.7, mostrando uma maior variabilidade. Na etapa

de adsorção realizada após a dessorção, a correlação entre teor de umidade e de filer resulta sempre acima de 0.95.

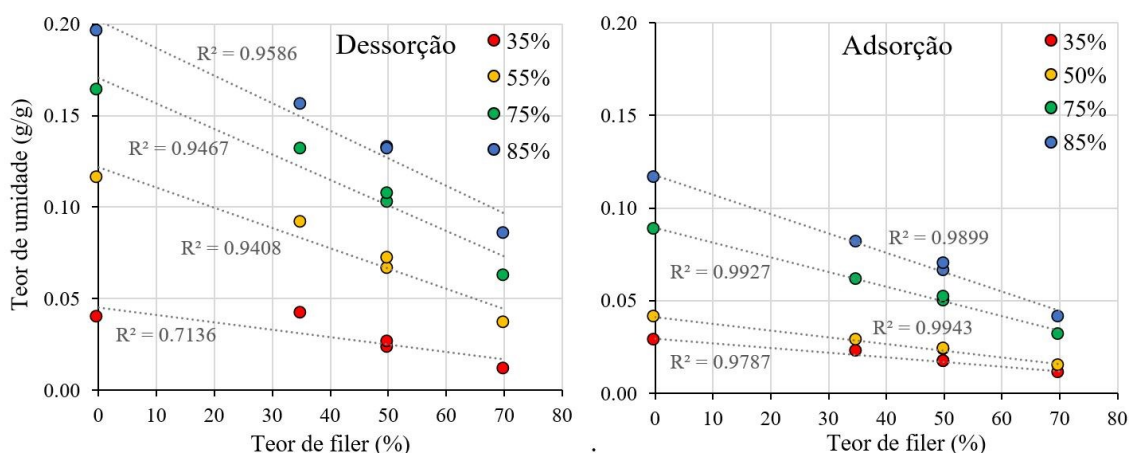


Figura 164 – Relação entre teor de umidade e teor de filer das pastas de cimento nas etapas de dessorção e adsorção para diferentes umidades relativas.

Por fim, sabe-se que a armadura em concretos expostos em ambientes externos protegidos de chuva ou molhagem direta tem taxa de corrosão desprezível quando a umidade relativa está abaixo de 75%, mesmo quando o concreto está carbonatado (SERGI; DUNSTER; BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT, 2004). Para umidades relativas acima do valor mencionado, o teor de umidade do concreto aumenta e, conseqüentemente, aumentam a condutividade elétrica e a cinética de corrosão da armadura. A pasta de cimento puro (0F-40/16), em equilíbrio com a umidade relativa de 75%, mostrou teor de umidade de 0,16g/g (Figura 160 e Figura 161 - dessorção).

Assim, em uma primeira correlação entre umidade relativa do ambiente e teor de umidade de pastas, que deve ser ainda confirmada por medidas experimentais diretas de corrosão, é possível prever que pastas com filer ofereceriam menor risco de corrosão às armaduras, uma vez que alcançaram umidade de 0.15g/g somente em condições de UR maior que 85% (Figura 165).

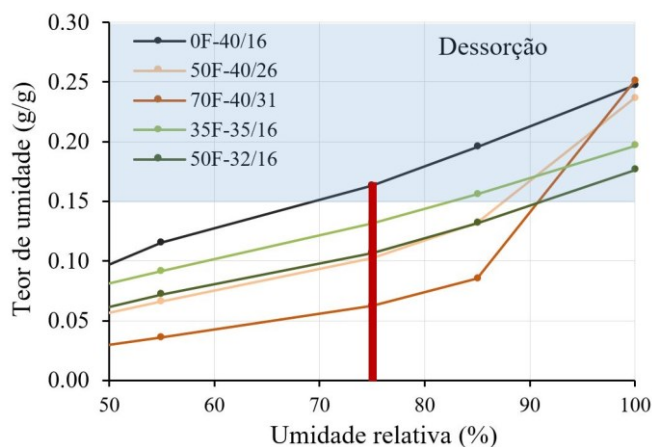


Figura 165 – Teor de umidade das pastas de cimento *versus* umidade relativa até 50% - etapa de dessorção. Área azul é onde o teor de umidade aumenta a condutividade elétrica e a cinética de corrosão. Linha vermelha indica 75% de umidade.

A Figura 166 mostra como variaram os teores de umidade das pastas ao longo do tempo na etapa de dessorção até 60 dias de ensaio (~60% de umidade relativa do ambiente). A linha pontilhada vermelha indica o teor de umidade 0.15g/g, relacionando com o que foi apresentado na Figura 165. As etiquetas indicam a umidade relativa do ambiente no dia em que cada pasta perde água e fica com teor de umidade menor que 0.15g/g.

A Figura 166-A, compara as pastas de mesma porosidade total e a Figura 166-B, as de mesma porosidade capilar. A pasta referência, sem adição de filer (0F-40/16), é a que fica mais tempo com umidade acima de 0.15g/g - 50 dias - e as pastas com filer ficam menos tempo nessa mesma condição. A pasta com 70% de filer (70F-40/31) fica 18 dias com umidade maior que 0.15g/g e a com 50% (50F-32/16), 20 dias.

A Figura 166-C compara as pastas com mesmo teor de filer (50%) e porosidades total e capilar diferentes com a pasta referência. Vê-se que as curvas de perda de umidade das pastas são bem próximas para teores de umidade menores que 0.15g/g. Estas pastas ficam com umidade menor que 0.15g/g em ambiente com umidade relativa menores que 86% e 90%, em cerca de 20 dias de ensaio. Observando-se a largura das curvas, vê-se que o desvio padrão das medidas diminui com o aumento do teor de filer.

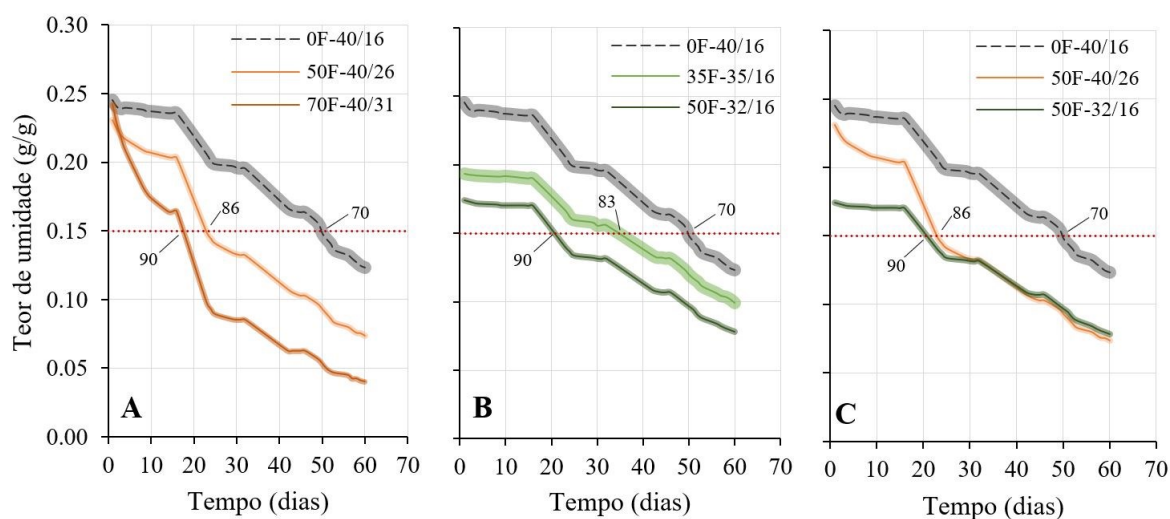


Figura 166 – Teor de umidade em função do tempo na etapa de dessorção. A largura das curvas representa o desvio padrão das medidas. Etiquetas indicam umidade relativa do ambiente.

Verifica-se, assim, que quanto maior o teor de filer, mais rapidamente as pastas perdem água (Figura 167) havendo uma boa correlação entre teor de filer e tempo para alcançarem teor de umidade de 0.15g/g, com coeficiente de correlação $R^2=0,950$.

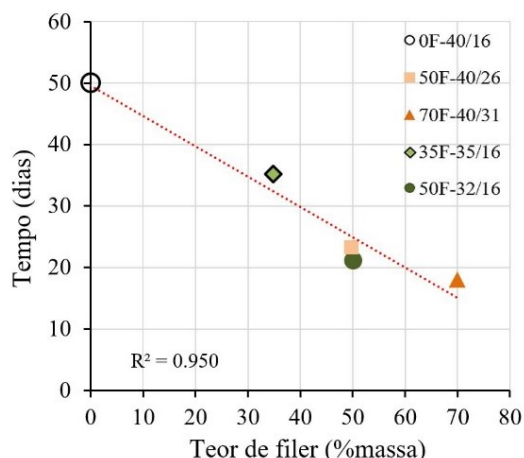


Figura 167 – Tempo, em dias, para pastas atingirem teor de umidade de 0.15g/g na etapa de dessorção em função do teor de filer.

5.1.4 Porosimetria por intrusão de mercúrio (MIP)

A Figura 168 mostra a curva de volume de poro incremental (A) e a de porosidade - curva acumulada - (B) em função do tamanho de poros. As curvas das pastas com mesma porosidade capilar estimada (0F-40/16, 35F-35/16, 50F-32/16) são semelhantes em ambos os gráficos e se destacam das outras pastas com filer de mesma porosidade total estimada (50F-40/26, 70F-40/31).

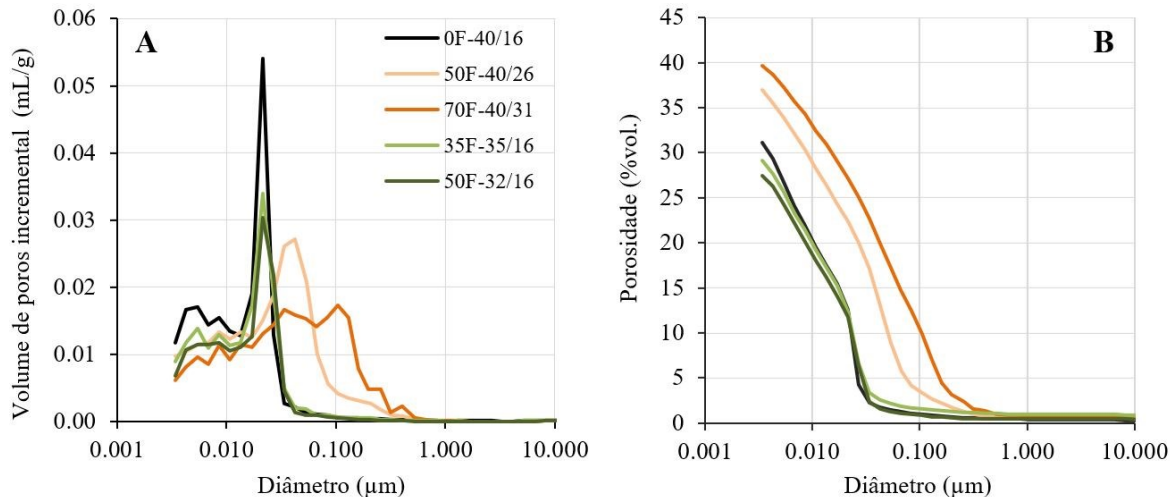


Figura 168 – Volume de poros incremental (A) e porosidade (B) versus diâmetro de poros (μm) por MIP.

Conforme apresentado no item 3.2.3, a porosidade total de pastas de cimento pode ser calculada somando-se a porosidade capilar com a porosidade de gel: $P_t = P_{cap} + P_{gel}$

A porosidade total da pasta é obtida no final da curva (Figura 168-B), ou seja, no menor diâmetro, com o final da intrusão do mercúrio. Com a determinação do diâmetro limite entre poros capilares e poros de gel, pôde-se determinar as respectivas porosidades. Consultando o quadro da Figura 49 (e sua legenda - Figura 50), determinou-se o diâmetro limite entre poro capilar e de gel de 10nm, segundo autores como MORO; BÖHNI, 2002; SORELLI et al., 2008; SUN; DAI; NG,

2014; JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015. Assim, a porosidade correspondente aos poros de 10nm foi considerada porosidade capilar e subtraindo-se esse valor da total, obteve-se a porosidade de gel. A Tabela 17 apresenta as porosidades estimadas e calculadas por MIP, além do diâmetro de *threshold* (a partir deste tamanho de poro que o mercúrio inicia a penetrar na amostra de forma constante- item 4.2.5). Nota-se que o *threshold* é praticamente o mesmo para as pastas com mesma porosidade capilar estimada ($\sim 0.03\mu\text{m}$); para as pastas com filer e mesma porosidade total estimada, o *threshold* aumenta com o aumento do teor de filer (Figura 169).

Tabela 17. Porosidades total, capilar e de gel estimadas e calculadas por MIP e o diâmetro de *threshold* das pastas de cimento.

ID	Filer (%g/g)	Porosidade estimada (%vol.)			Porosidade (MIP) (%vol.)			Threshold (MIP) (μm)
		total	capilar	gel	total	capilar	gel	
0F-40/16	0	40	16	24	31.1	19.5	11.6	0.03
50F-40/26	50	40	26	14	36.9	28.3	8.7	0.08
70F-40/31	70	40	31	9	39.6	32.4	7.2	0.23
35F-35/16	35	35	16	19	29.1	19.2	9.9	0.04
50F-32/16	50	32	16	16	27.5	18.0	9.5	0.03

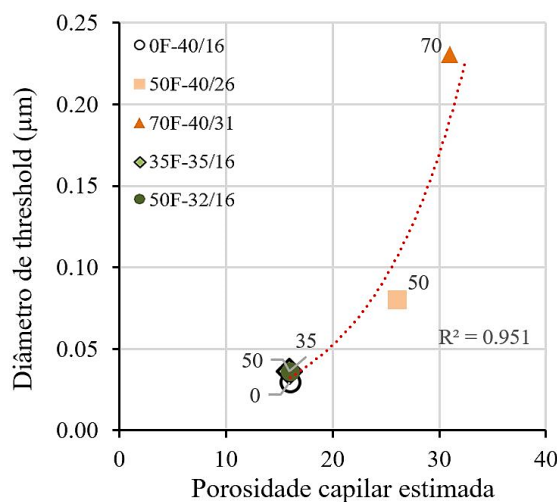


Figura 169 – Diâmetro de *threshold* por MIP em função da porosidade capilar estimada. Etiquetas indicam teor de filer das pastas de cimento.

A Figura 170 compara as medidas de porosidade total e capilar por MIP com os valores estimados; a linha vermelha é linha de igualdade e as etiquetas indicam teor de filer das pastas. Os valores de porosidade total experimental (Figura 170-A) são inferiores aos estimados para 4 das 5 pastas (apenas a pasta com 70% de filer 70F-40/31 tem valor experimental maior), com uma diferença média de 3,8%. Ao contrário, os valores de porosidade capilar calculados (Figura 170-B) são maiores que os estimados para 4 das 5 pastas (apenas a pasta com 50% de filer 50F-40/26 tem valor experimental menor), com uma diferença média de 3,2%.

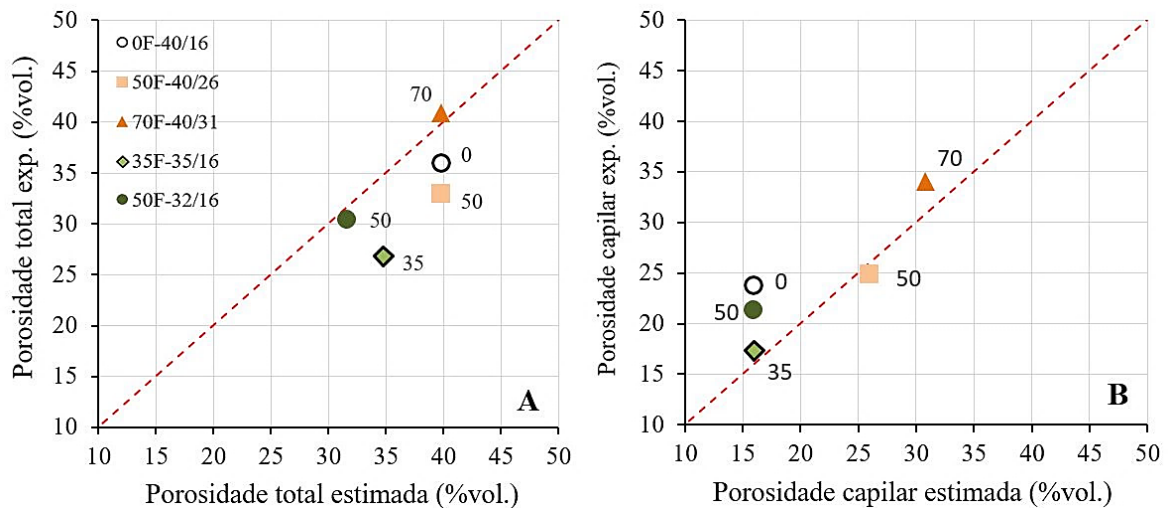


Figura 170 – Comparação entre porosidade estimada e experimental por intrusão de mercúrio. (A) porosidade total (B) porosidade capilar. Etiquetas indicam teor de filer.

A Figura 171-A mostra as curvas de porosidade *versus* diâmetro de poros das pastas com mesma porosidade capilar estimada (0F-40/16, 35F-35/16, 50F-32/16). Apesar do teor de filer das 3 pastas variar de 0 a 50%, as curvas são sobrepostas, indicando microestruturas parecidas, mostrando pequena diferença na faixa de poros de gel (<10nm). A porosidade total medida varia de 27.5% (50F-32/16) a 31.1% (0F-40/16).

A Figura 171-B compara as pastas com mesma porosidade total estimada (0F-40/16, 50F-40/26, 70F-40/31). As curvas não sobrepostas indicam microestruturas diferentes. A porosidade total medida, de 31.1% (0F-40/16) a 39.6% (70F-40/31) poderia indicar uma correlação com o teor de filer, mas considerando que as 2 pastas com 50% de filer mostram microestruturas e porosidades diferentes, o que rege esta diferença é a relação água / cimento, ou seja, a quantidade de água dos sistemas que foi propositalmente variada para manter constante a porosidade capilar em um grupo de pastas e a porosidade total em outro (item 4.1.2).

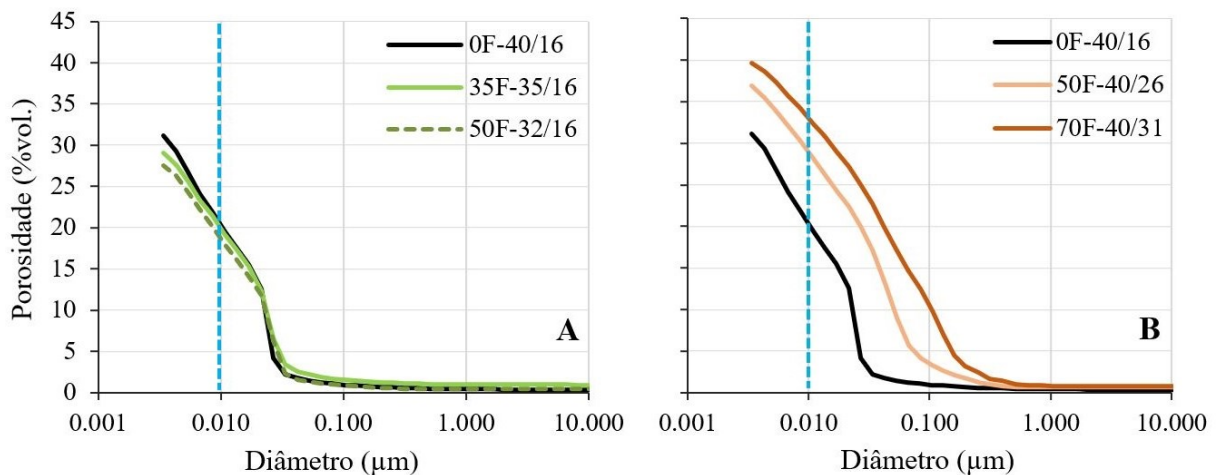


Figura 171 – Porosidade acumulada *versus* diâmetro de poros (μm) por MIP. (A) pastas com porosidade capilar estimada. (B) pastas com mesma porosidade total estimada. Linha azul limite entre poros capilares e de gel (10nm).

5.1.5 Microscopia eletrônica de varredura e microanálise química (MEV-EDS)

Os resultados de MEV das pastas de cimento com diferentes teores de filer foram essenciais para uma melhor compreensão dos resultados das outras técnicas utilizadas para avaliação da microestrutura. Foram úteis também para validação do método de preparação de amostras (item 4.2.7.1) e do método de observação da microestrutura de pastas de cimento por MEV (item 4.2.7.2.1), este último, inédito.

As Figura 172 a Figura 181 mostram as imagens de elétrons retroespalhados e os respectivos *dotmaps* de elementos químicos por EDS das áreas com $\sim 1\text{mm}^2$ das pastas analisadas.

A imagem gerada por elétrons retroespalhados fornece informações da morfologia da feição analisada (2D) e da sua composição química: elementos mais pesados - tons de cinza tendendo ao branco e elementos mais leves - tons de cinza tendendo ao preto.

Os mapas por EDS (*dotmaps*) mostram as distribuições e os teores relativos dos elementos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho) e Al (azul claro), escolhidos por serem os elementos predominantes na composição química da maioria das fases presentes nas pastas. Quando a fase é composta por 2 ou mais elementos químicos mapeados, sua cor final no *dotmap* é o resultado dos teores dos elementos químicos que a compõe, ou seja, a cor, quase sempre, indica a mistura dos elementos presentes.

Pasta de cimento sem filler, pasta referência - 0F-40/16

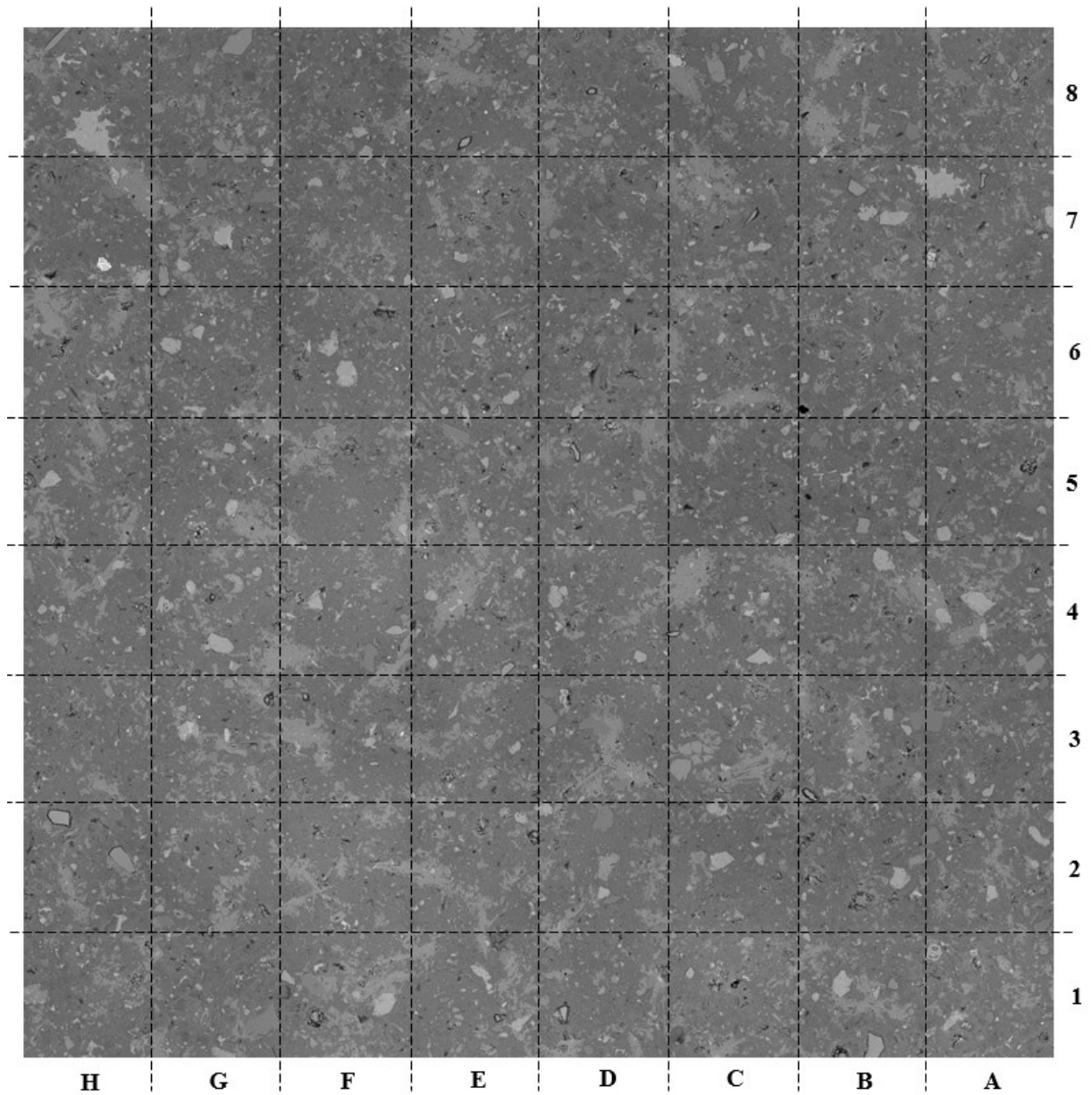


Figura 172 – Pasta de cimento sem filler - 0F-40/16 - imagem de elétrons retroespalhados. Tamanho da imagem 1030x1048 μm .

Pasta de cimento sem filer, pasta referência - 0F-40/16

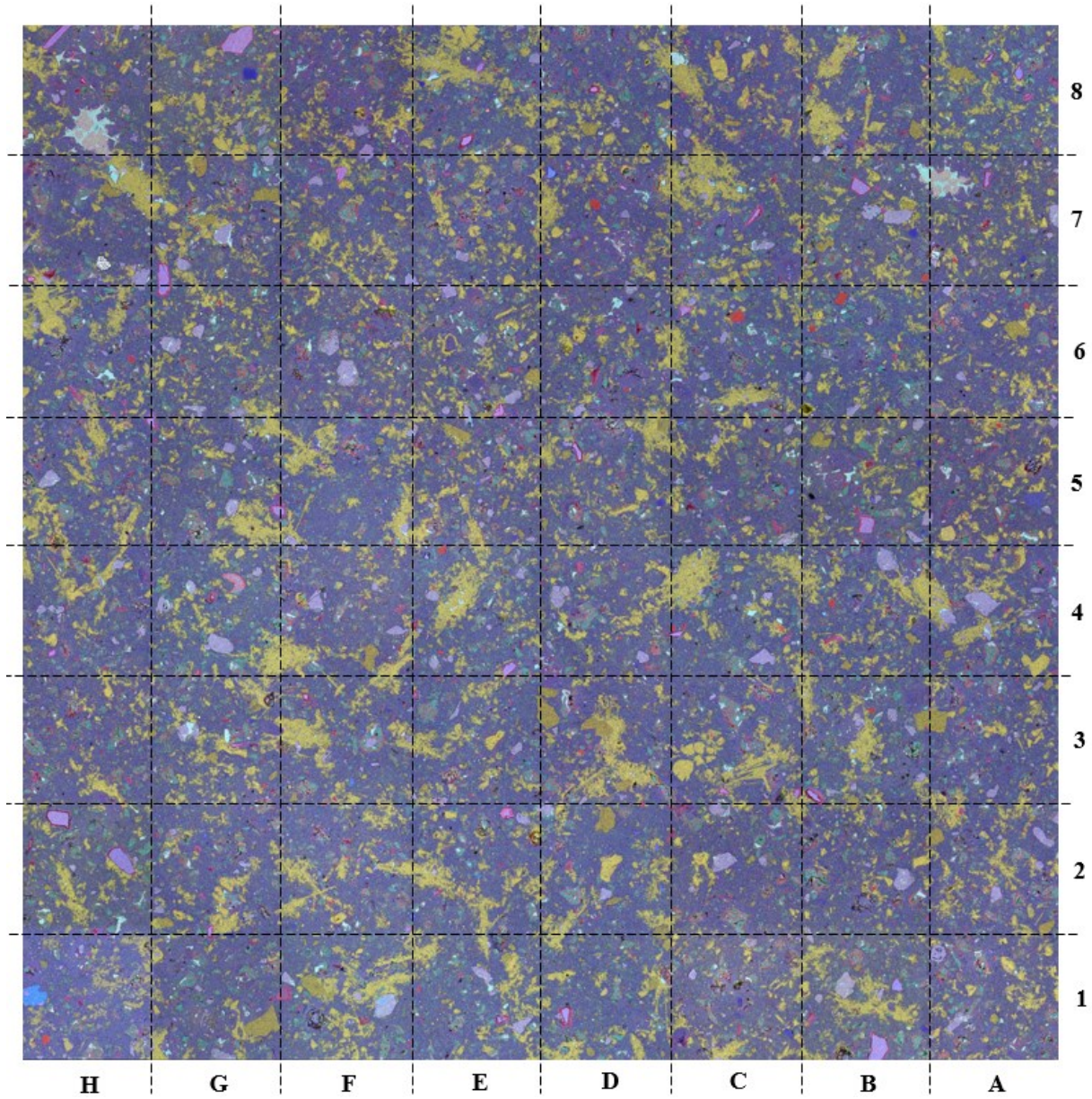


Figura 173 – Pasta de cimento sem filer - 0F-40/16 - *dotmap* por EDS dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho) e Al (azul claro). Mesma área da Figura 172. Tamanho da imagem 1030x1048 μm .

Pasta de cimento com 50% de filer, mesma porosidade total da referência - 50F-40/26

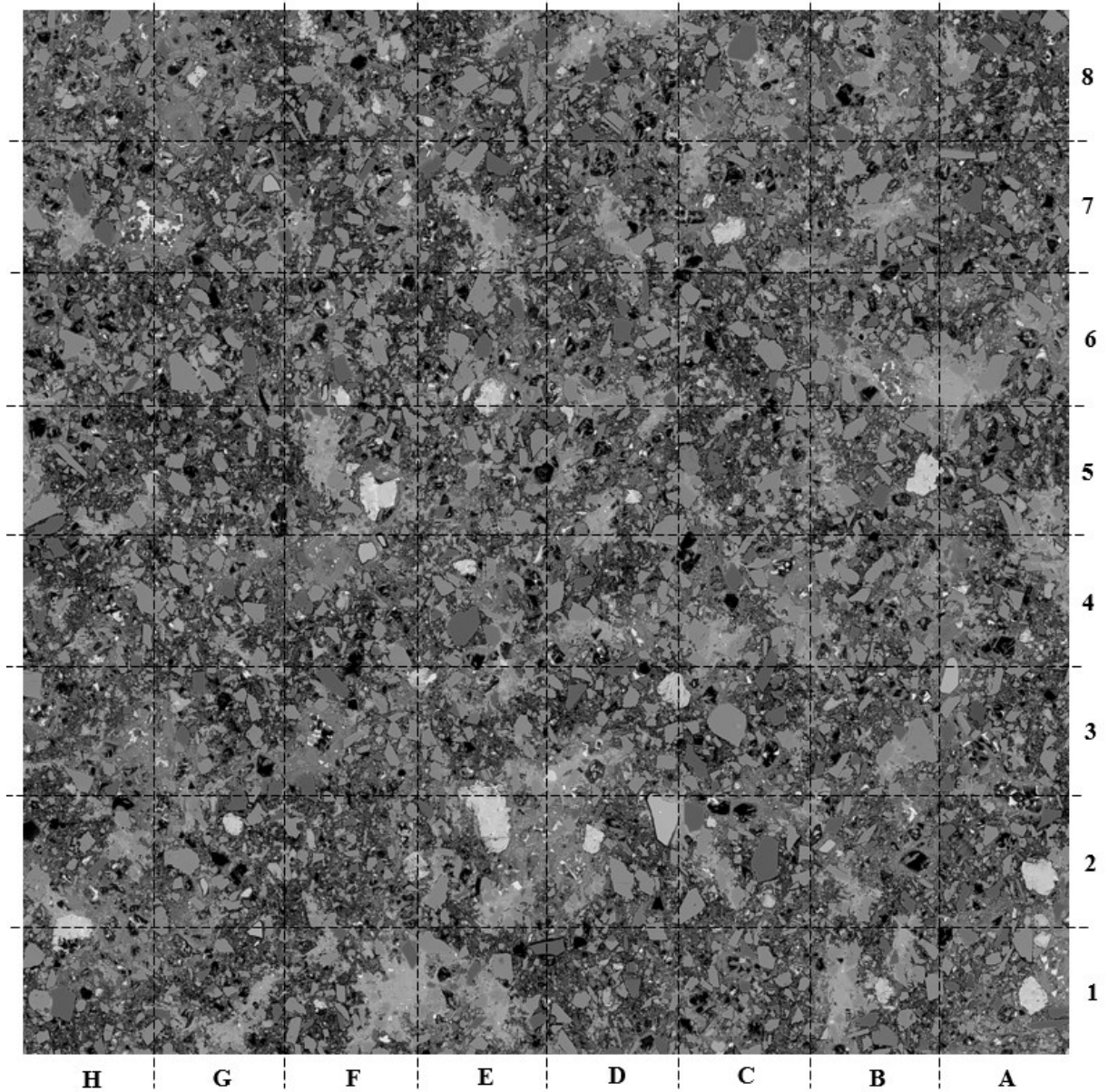


Figura 174 – Pasta de cimento com 50% de filer - 50F-40/26 - imagem de elétrons retroespalhados. Tamanho da imagem 1038x1044 μm .

Pasta de cimento com 50% de filer, mesma porosidade total da referência - 50F-40/26

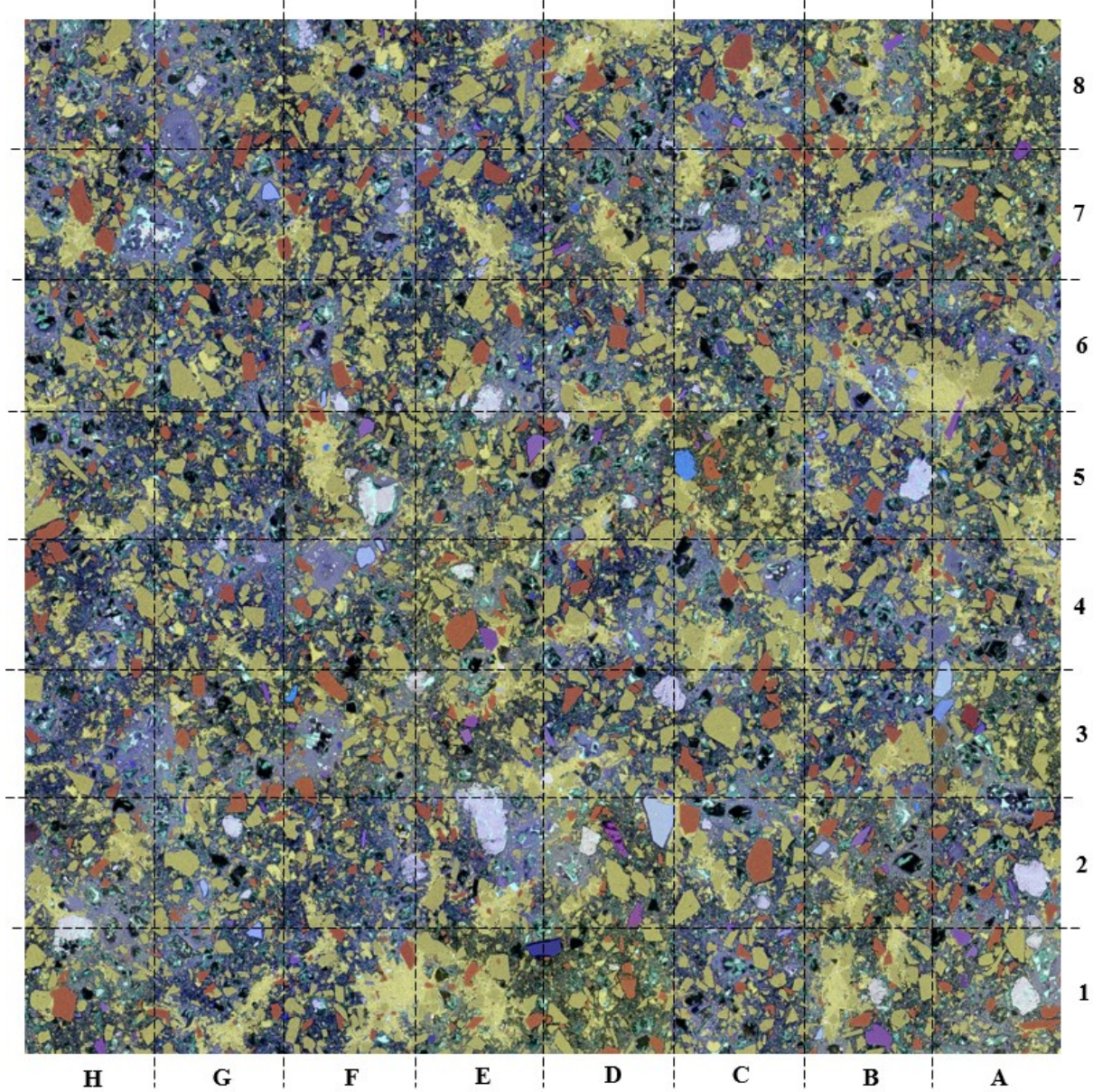


Figura 175 – Pasta de cimento com 50% de filer - 50F-40/26 - *dotmap* por EDS dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho), Al (azul claro). Mesma área da Figura 174. Tamanho da imagem 1038x1044 μm .

Pasta de cimento com 70% de filer, mesma porosidade total da referência - 70F-40/31

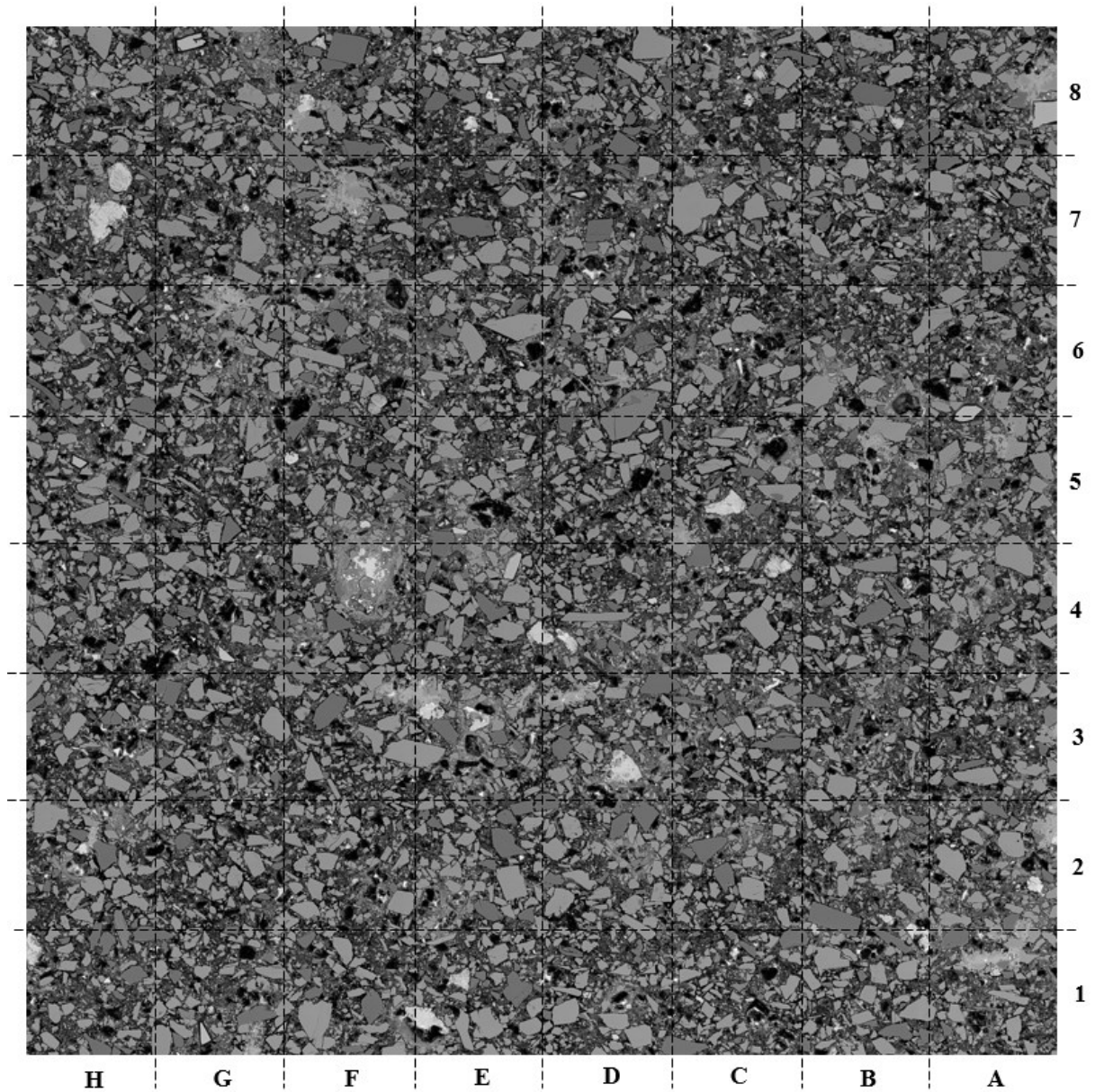


Figura 176 – Pasta de cimento com 70% de filer - 70F-40/31 - imagem de elétrons retroespalhados. Tamanho da imagem 1038x1046 μ m.

Pasta de cimento com 70% de filler, mesma porosidade total da referência - 70F-40/31

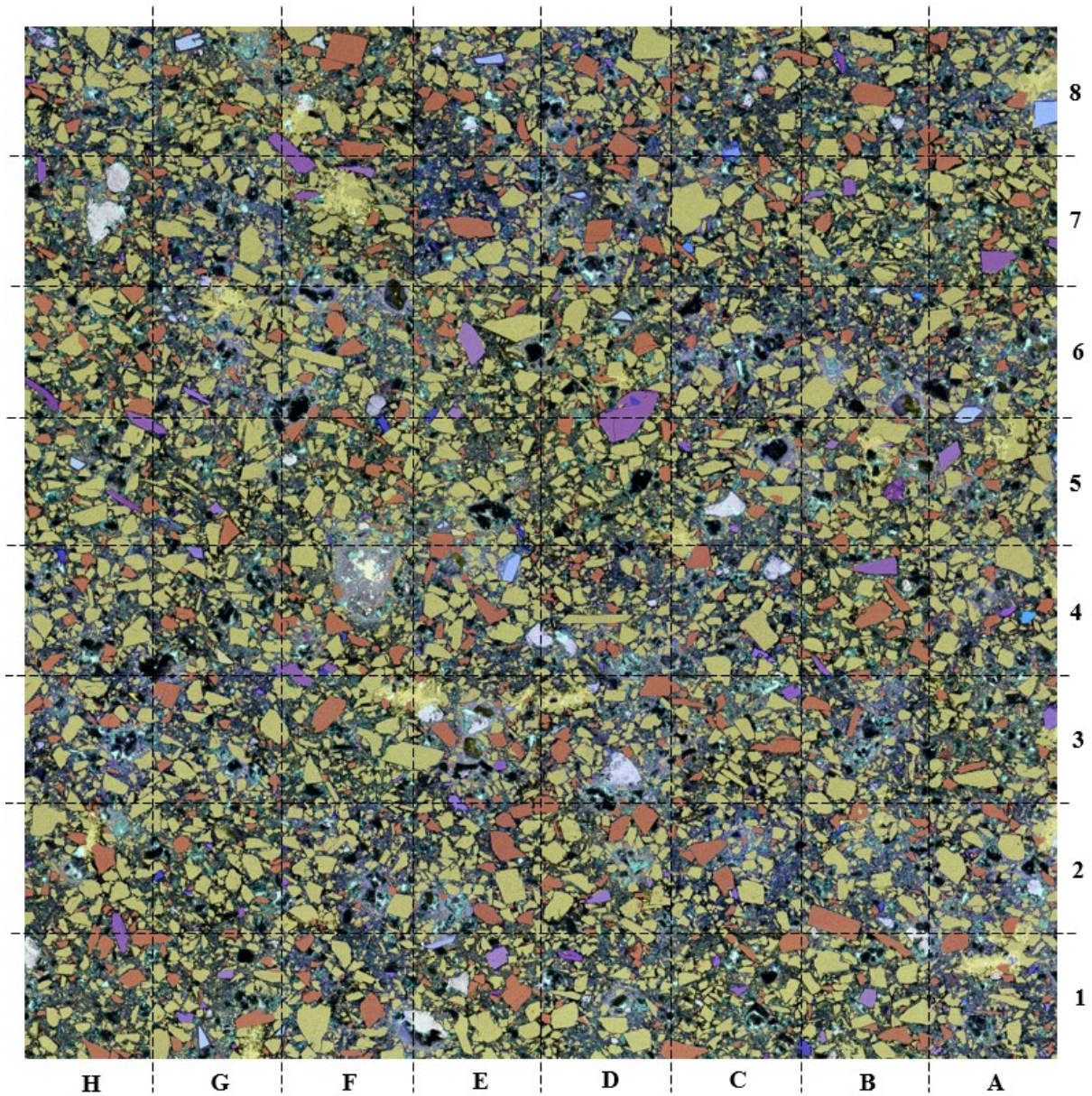


Figura 177 – Pasta de cimento com 70% de filler - 70F-40/31- *dotmap* por EDS dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho), Al (azul claro). Mesma área da Figura 176. Tamanho da imagem 1038x1046 μ m.

Pasta de cimento com 35% de filer, mesma porosidade capilar da referência - 35F-35/16

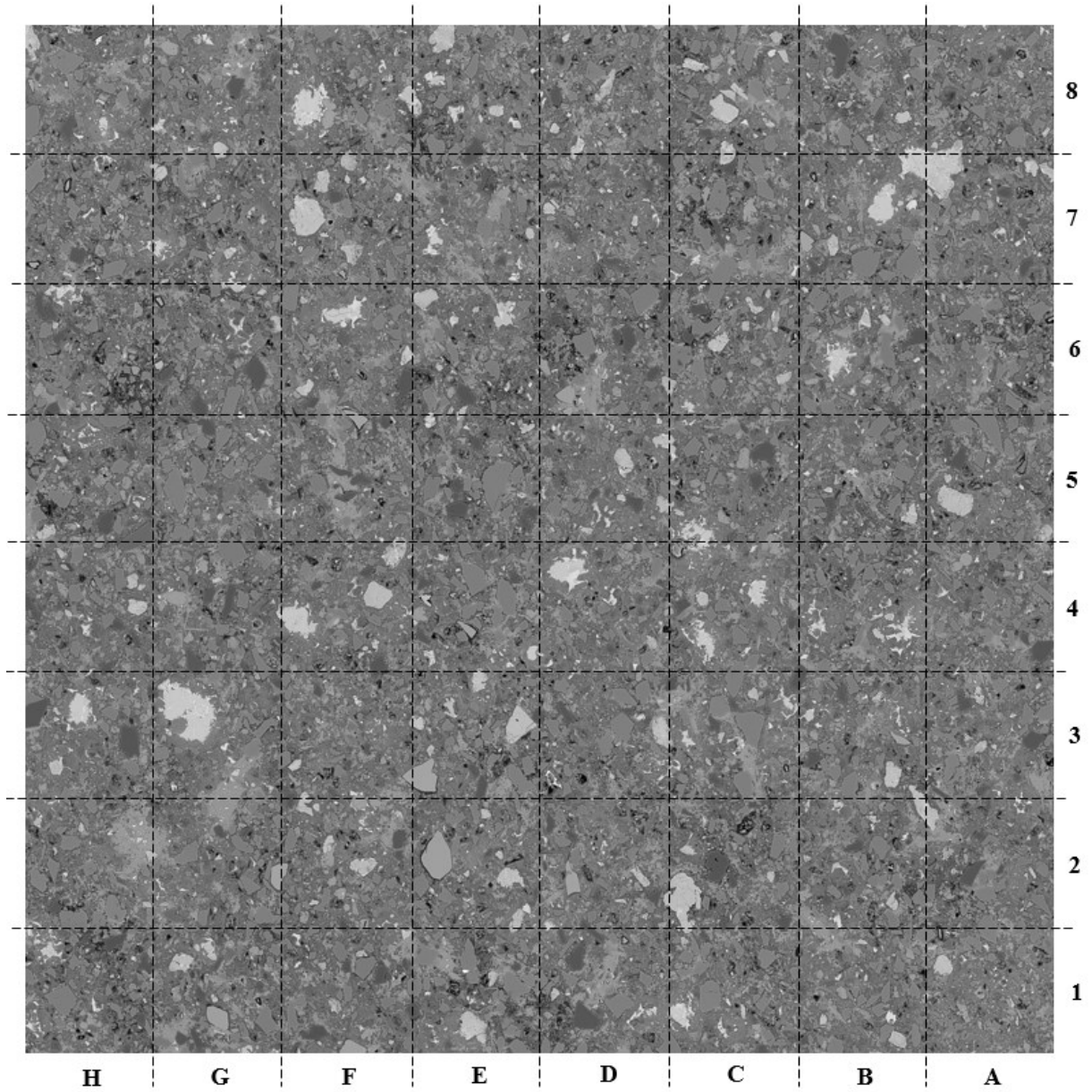


Figura 178 – Pasta de cimento com 35% de filer - 35F-35/16- imagem de elétrons retroespalhados. Tamanho da imagem 1036x1049 μm .

Pasta de cimento com 35% de filer, mesma porosidade capilar da referência - 35F-35/16

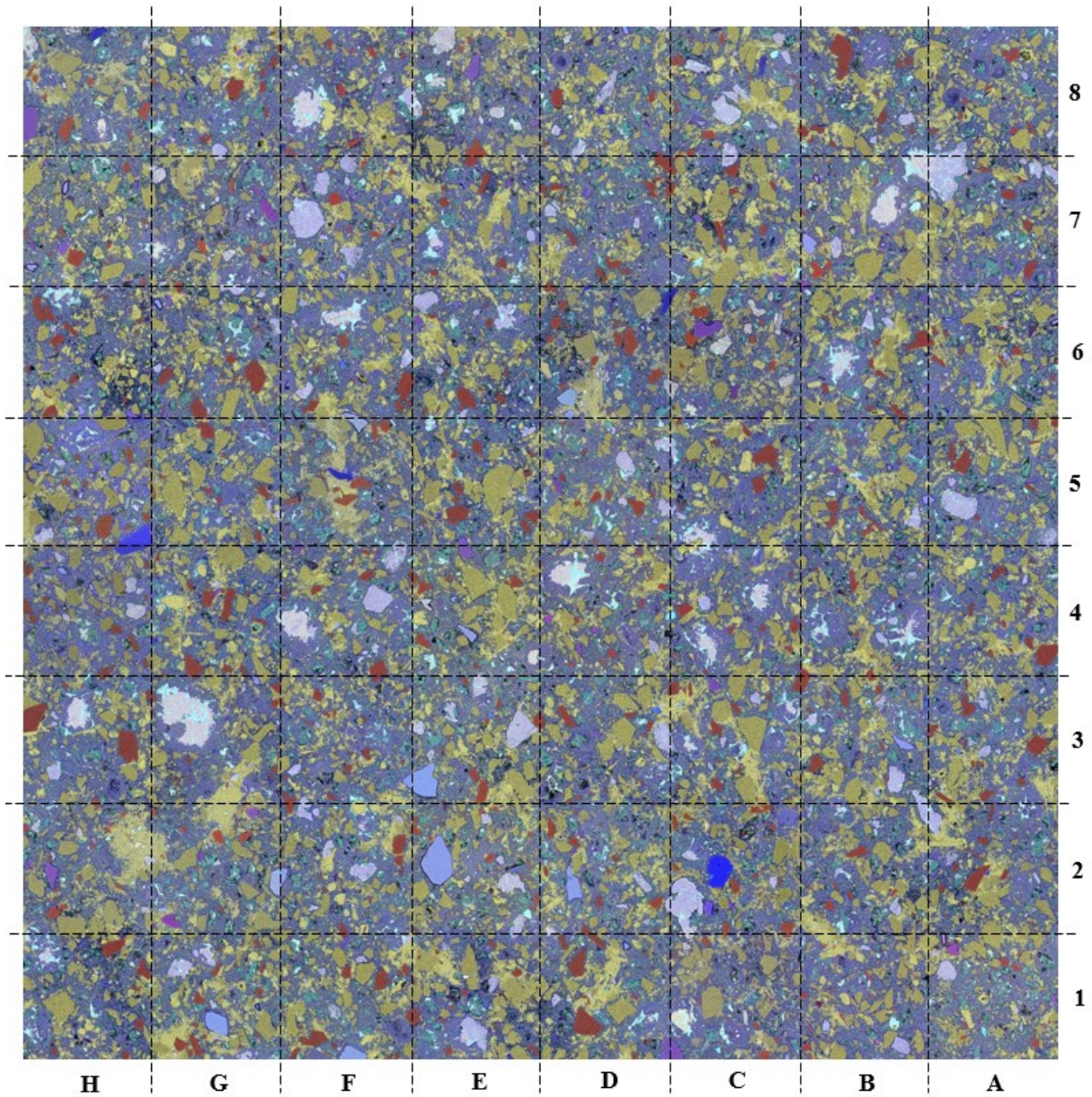


Figura 179 – Pasta de cimento com 35% de filer - 35F-35/16- *dotmap* por EDS dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho), Al (azul claro). Mesma área da Figura 178. Tamanho da imagem 1036x1049 μm .

Pasta de cimento com 50% de filler, mesma porosidade capilar da referência - 50F-32/16

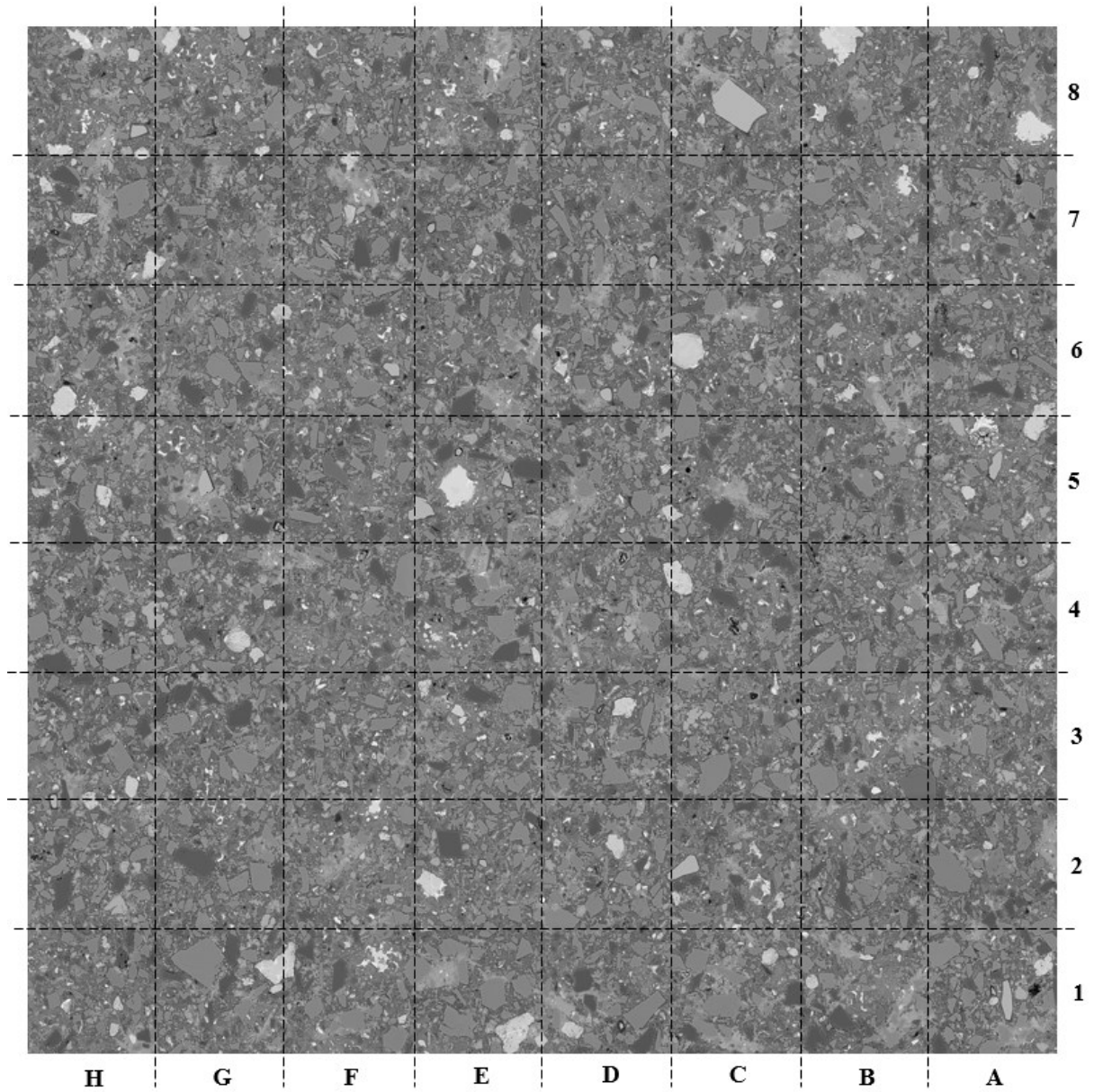


Figura 180 – Pasta de cimento com 50% de filler - 50F-32/16- imagem de elétrons retroespalhados. Tamanho da imagem 1037x1051 μm .

Pasta de cimento com 50% de filer, mesma porosidade capilar da referência - 50F-32/16

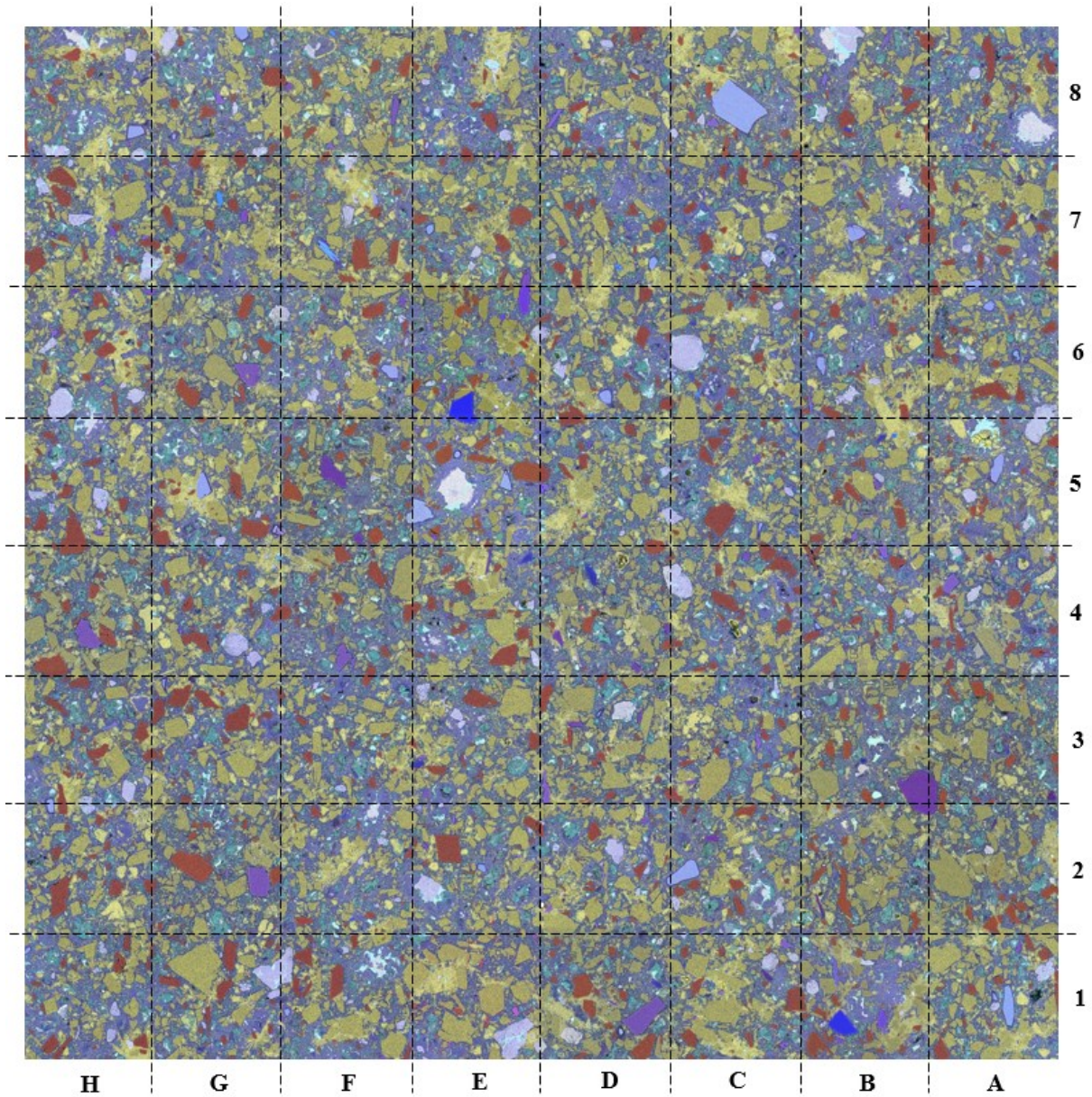


Figura 181 – Pasta de cimento com 50% de filer - 50F-32/16- *dotmap* por EDS dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho), Al (azul claro). Mesma área da Figura 180. Tamanho da imagem 1037x1051 μm .

5.1.5.1 Método de preparação de amostras

O método de preparação foi considerado adequado frente às observações de algumas feições:

1. superfícies lisas dos grãos de fileres e grãos anidros de cimento, sem riscos profundos e sem áreas com destacamento ou fissuras (Figura 182 e Figura 183).

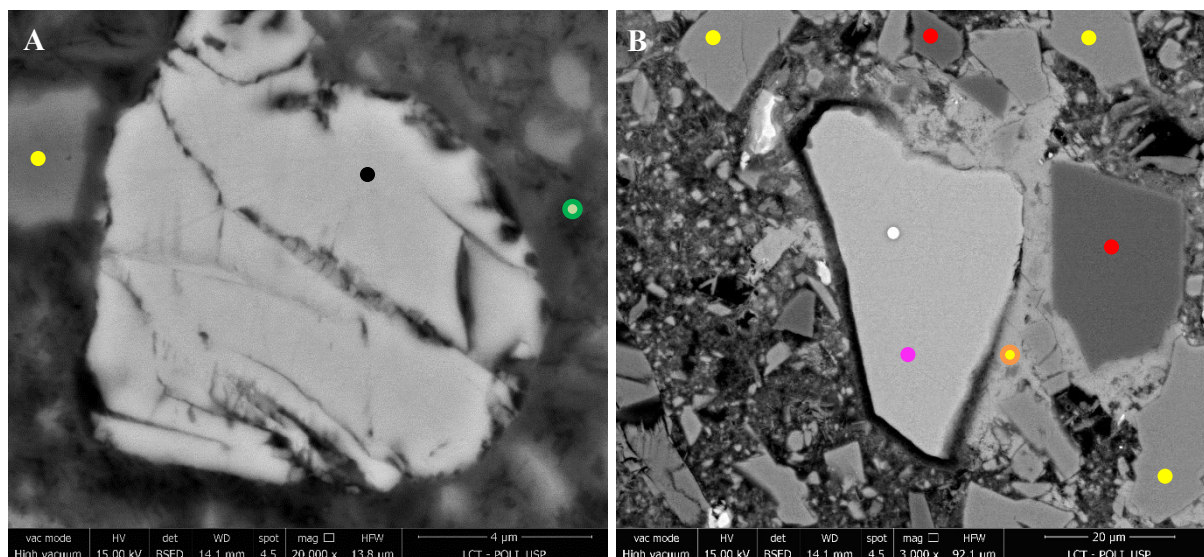


Figura 182 – Pasta de cimento 50F-40/26 (A) área 2C e (B) área 2D da matriz da Figura 174. Imagens de elétrons retroespalhados. ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● escória, ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH).

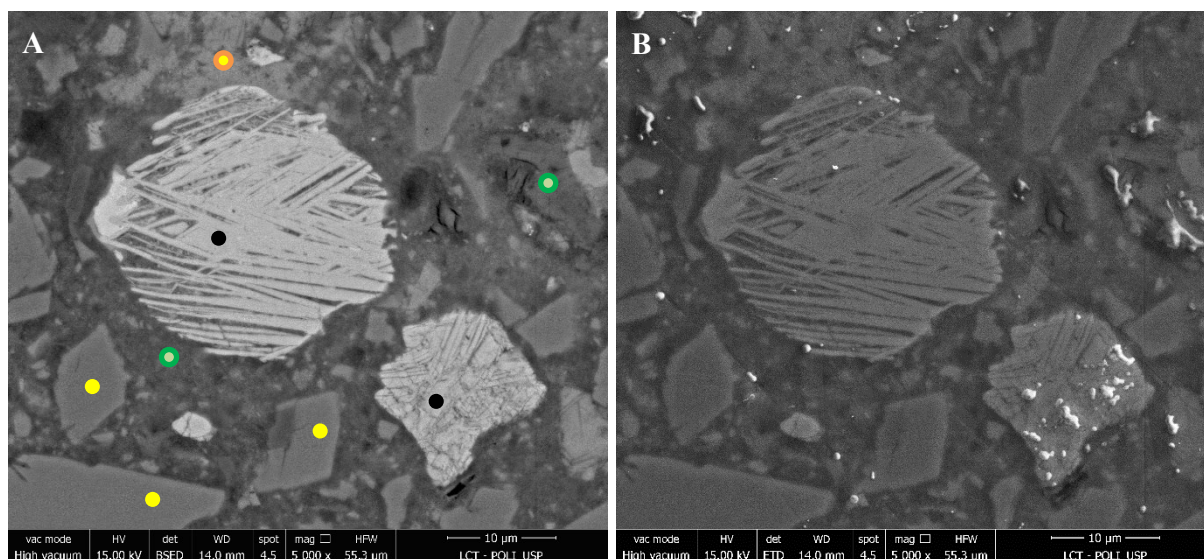


Figura 183 – Pasta de cimento 50F-32/16. Área 4G da Figura 180. (A) imagem de elétrons retroespalhados (B) imagem de elétrons secundários. ● filer calcítico, ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH).

2. desníveis (relevos) quase inexistentes entre partículas de fileres e pasta de cimento (Figura 184 e Figura 185).

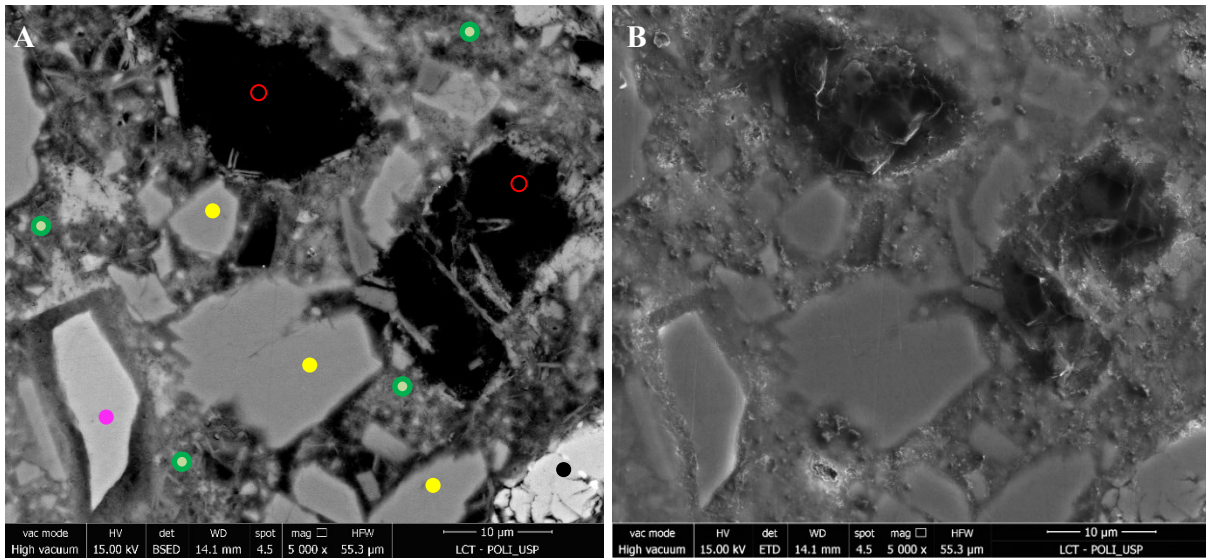


Figura 184 – Pasta de cimento 50F-40/26 área 2G da Figura 174. (A) imagem de elétrons retroespalhados (B) imagem de elétrons secundários. ● filer calcítico, ● escória, ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ○ resina preenchendo vazios.

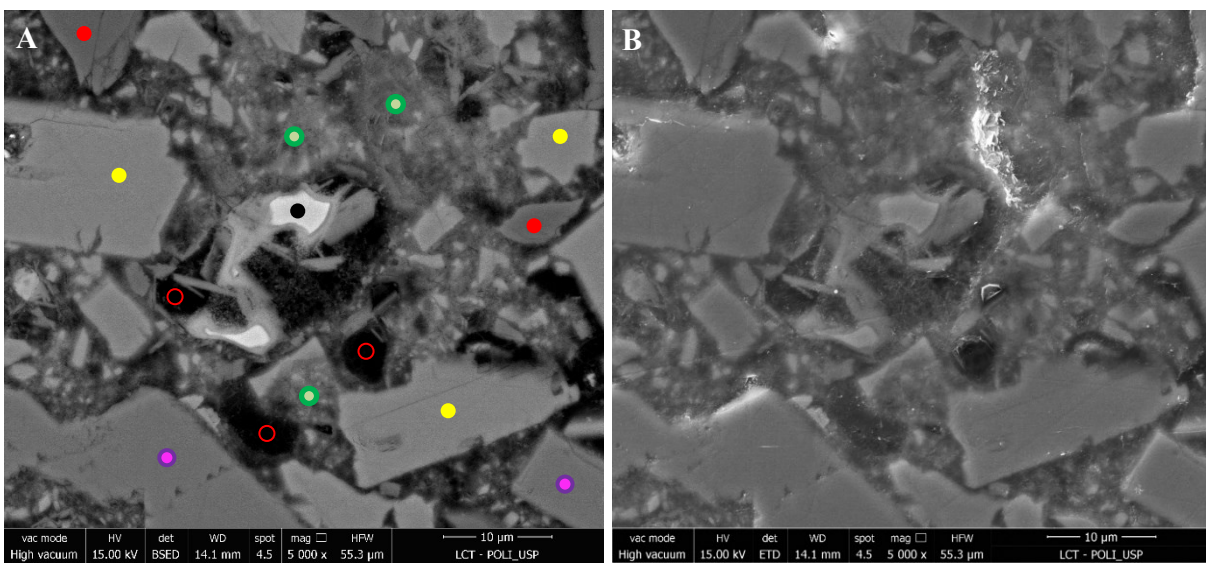


Figura 185 – Pasta de cimento 70F-40/31 área 4F da Figura 176. (A) imagem de elétrons retroespalhados (B) imagem de elétrons secundários. ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● silicato, ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ○ resina preenchendo vazios.

3. preservação de feições delicadas como agulhas de produtos hidratados (C-S-H) ao redor dos grãos anidros de cimento e dos grãos de filer e grãos de cimento em dissolução (Figura 186, Figura 187 e Figura 188). Preservação dos *hollow-shells* (item 3.2.2).

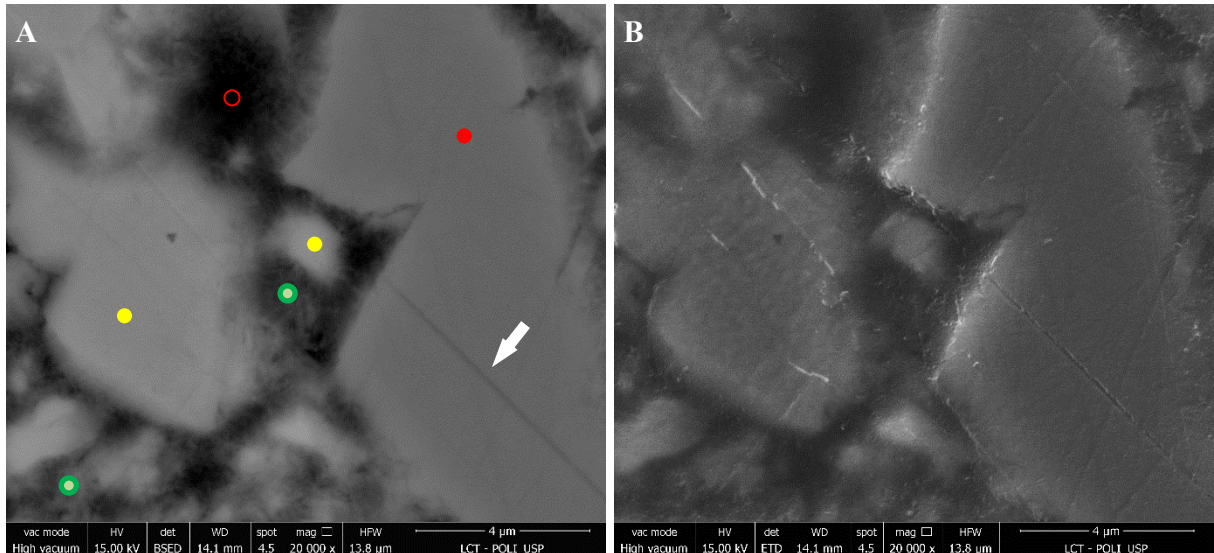


Figura 186 – Pasta de cimento 70F-40/31 área 6E da Figura 176. (A) imagem de elétrons retroespalhados (B) imagem de elétrons secundários. Seta indica risco do polimento em partícula de filer. ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● sólido hidratado (C-S-H), ○ resina preenchendo vazios.

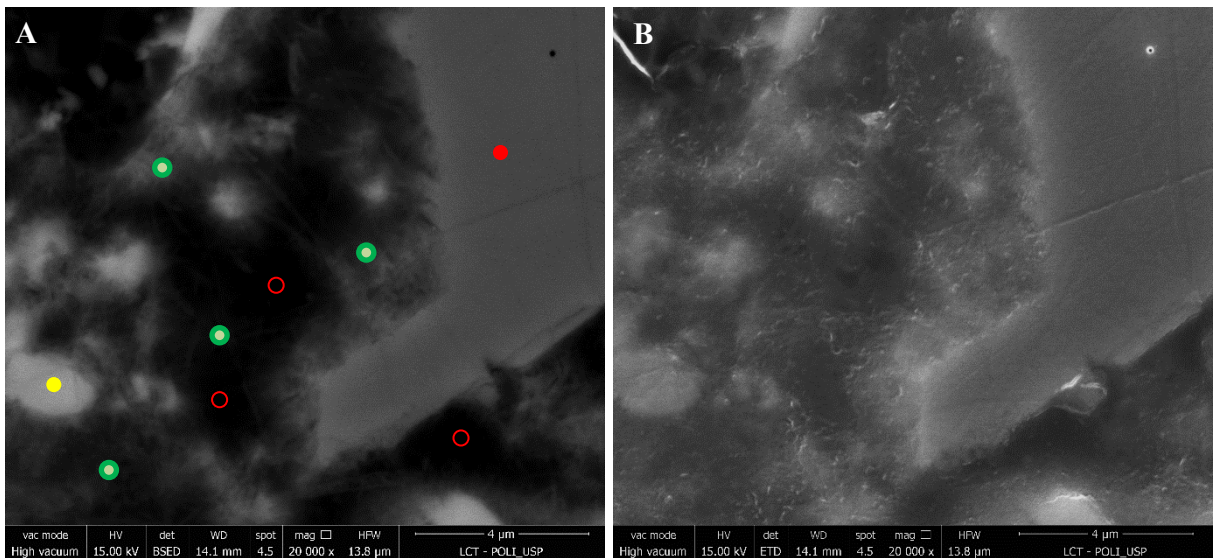


Figura 187 – Pasta de cimento 70F-40/31 área 3C da Figura 176. (A) imagem de elétrons retroespalhados (B) imagem de elétrons secundários. ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● sólido hidratado (C-S-H), ○ resina preenchendo vazios.

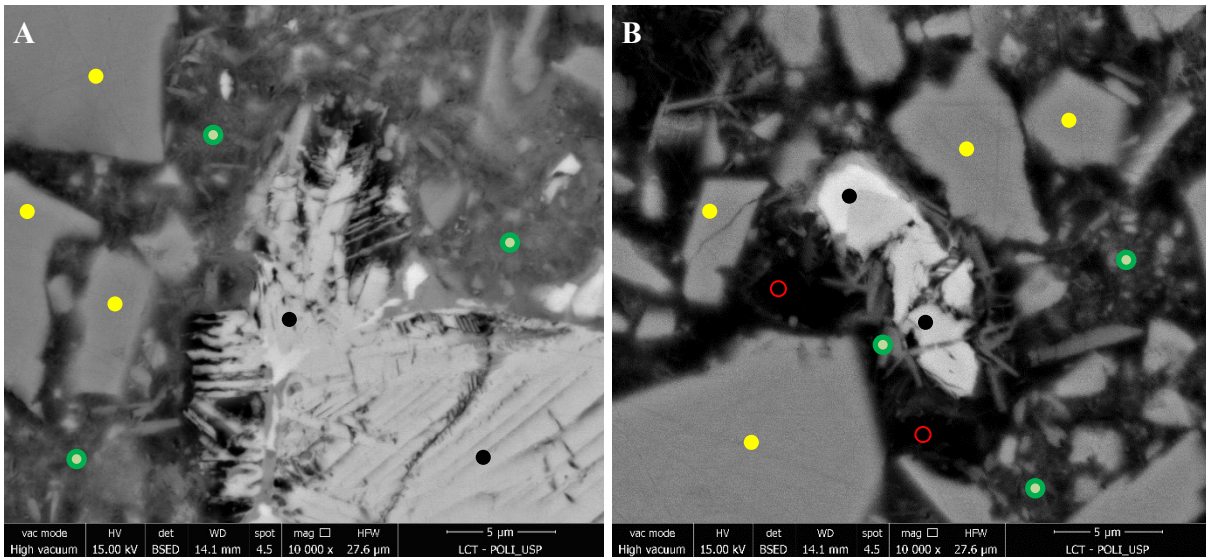


Figura 188 – Pasta de cimento 70F-40/31 - área 7H (A) e área 7G (B) da Figura 176. Imagens de elétrons retroespalhados. Dissolução dos grãos anidros de cimento. ● filer calcítico, ● sólido hidratado (C-S-H), ● anidro de cimento, ○ resina preenchendo vazios.

4. preservação da portlandita (CaOH_2), fase facilmente solúvel durante a etapa de polimento caso o líquido polidor seja a base de água (Figura 189).

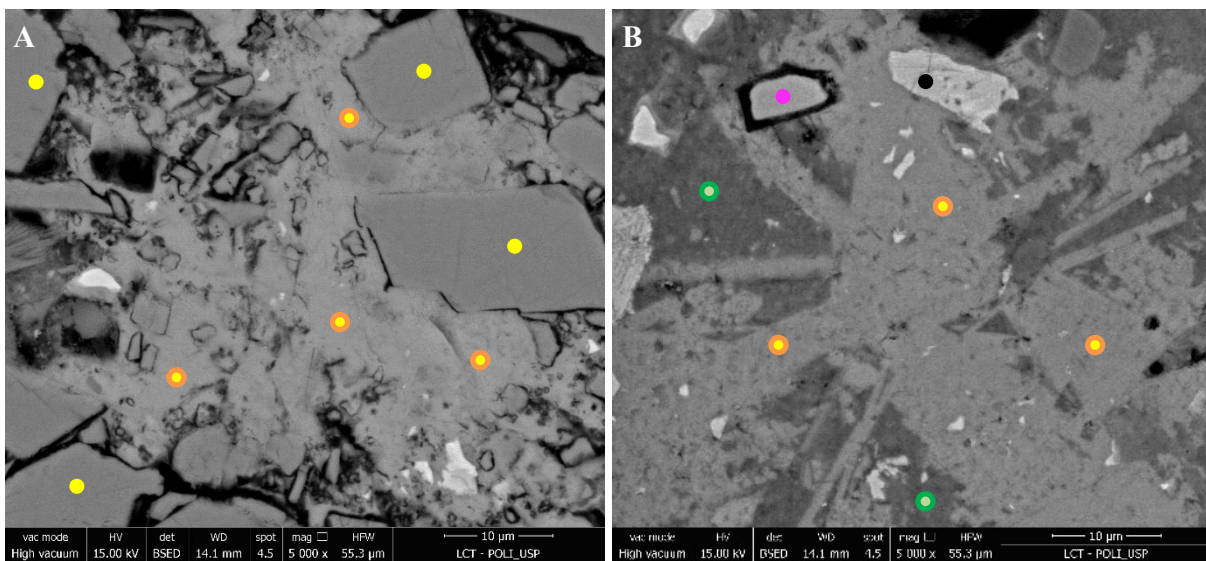


Figura 189 – Pasta de cimento (A) 70F-40/31 área 7F da Figura 176 e (B) 0F-40/16 área 6H da Figura 172. Imagens de elétrons retroespalhados. ● filer calcítico, ● escória, ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH).

5.1.5.2 Microestrutura

A Figura 190 e Figura 191 comparam as pastas de mesma porosidade total estimada e mesma porosidade capilar estimada, respectivamente, com imagens de elétrons retroespalhados (linha superior) e respectivos *dotmaps* por EDS (linha inferior) dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho) e Al (azul claro).

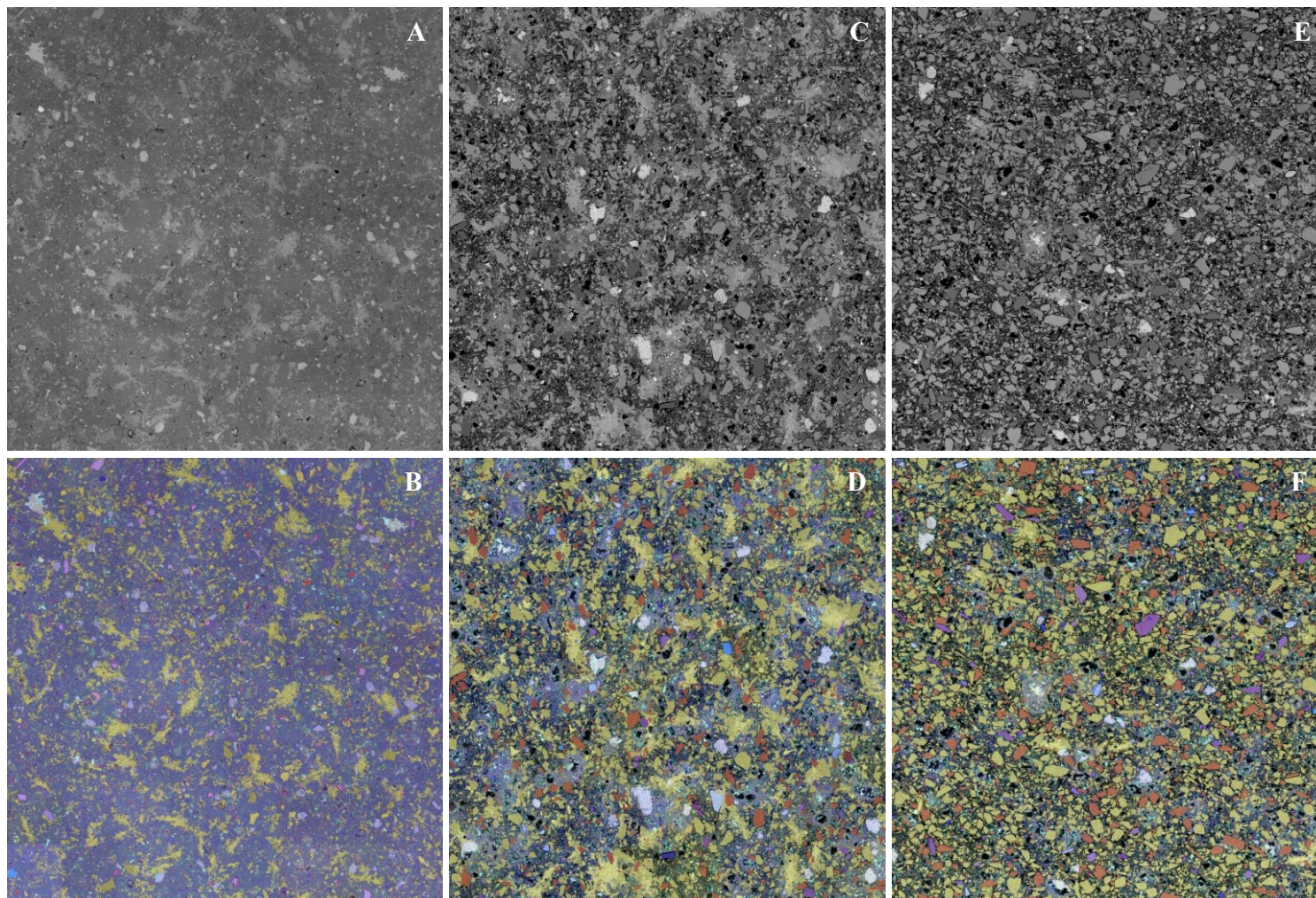


Figura 190 – Imagens de elétrons retroespalhados (linha superior) das pastas de cimento de mesma porosidade total estimada e respectivos *dotmaps* por EDS (linha inferior) dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho) e Al (azul claro). (A e B) pasta referência 0F-40/16, sem adição de filer, 1030x1048 μ m; (C e D) pasta 50F-40/26 com 50% de filer, 1038x1044 μ m; (E e F) pasta 70F-40/31 com 70% de filer, 1038x1046 μ m.

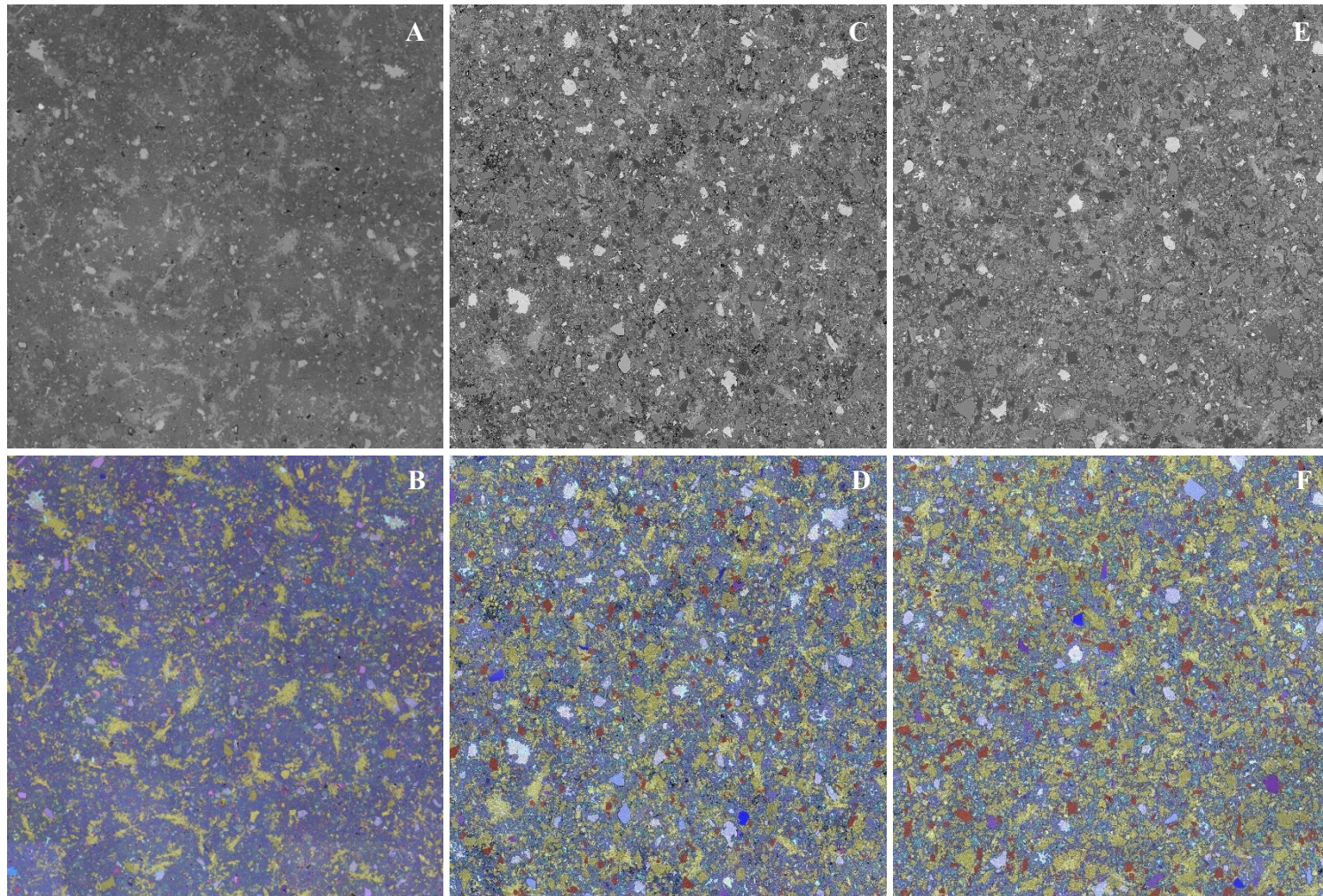


Figura 191 – Imagens de elétrons retroespalhados (linha superior) das pastas de cimento de mesma porosidade capilar estimada e respectivos *dotmaps* por EDS (linha inferior) dos elementos químicos Si (azul), Ca (amarelo), Mg (vermelho) e Al (azul claro). (A e B) pasta referência 0F-40/16, sem adição de filer, 1030x1048 μm ; (C e D) pasta 35F-35/16 com 35% de filer, 1036x1049 μm ; (E e F) pasta 50F-32/16 com 50% de filer, 1037x1051 μm .

Os **grãos anidros de cimento** estão presentes em todas as pastas estudadas. De tamanho médio entre 10 e 30 μm podem ser angulosos, às vezes com estrutura lamelar tipo "novelo de lâ" (típicas da fase belita – C_2S) ou nodulares com intercrescimento vermiforme (alita – C_3S com ferrita – C_4AF , respectivamente) (TAYLOR, 1990; BENSTED; BARNES, 2008; CAMPBELL, 1986). As fases lamelares e nodulares são compostas principalmente por Si, Ca e O e o intercrescimento composto de Ca, Al, Fe, O.

As Figura 192 a Figura 197 mostram anidros de cimento em imagens de elétrons retroespalhados à esquerda e respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho e Al - azul claro) em mapas individuais e composto, este último mesclando os 4 elementos em único mapa.

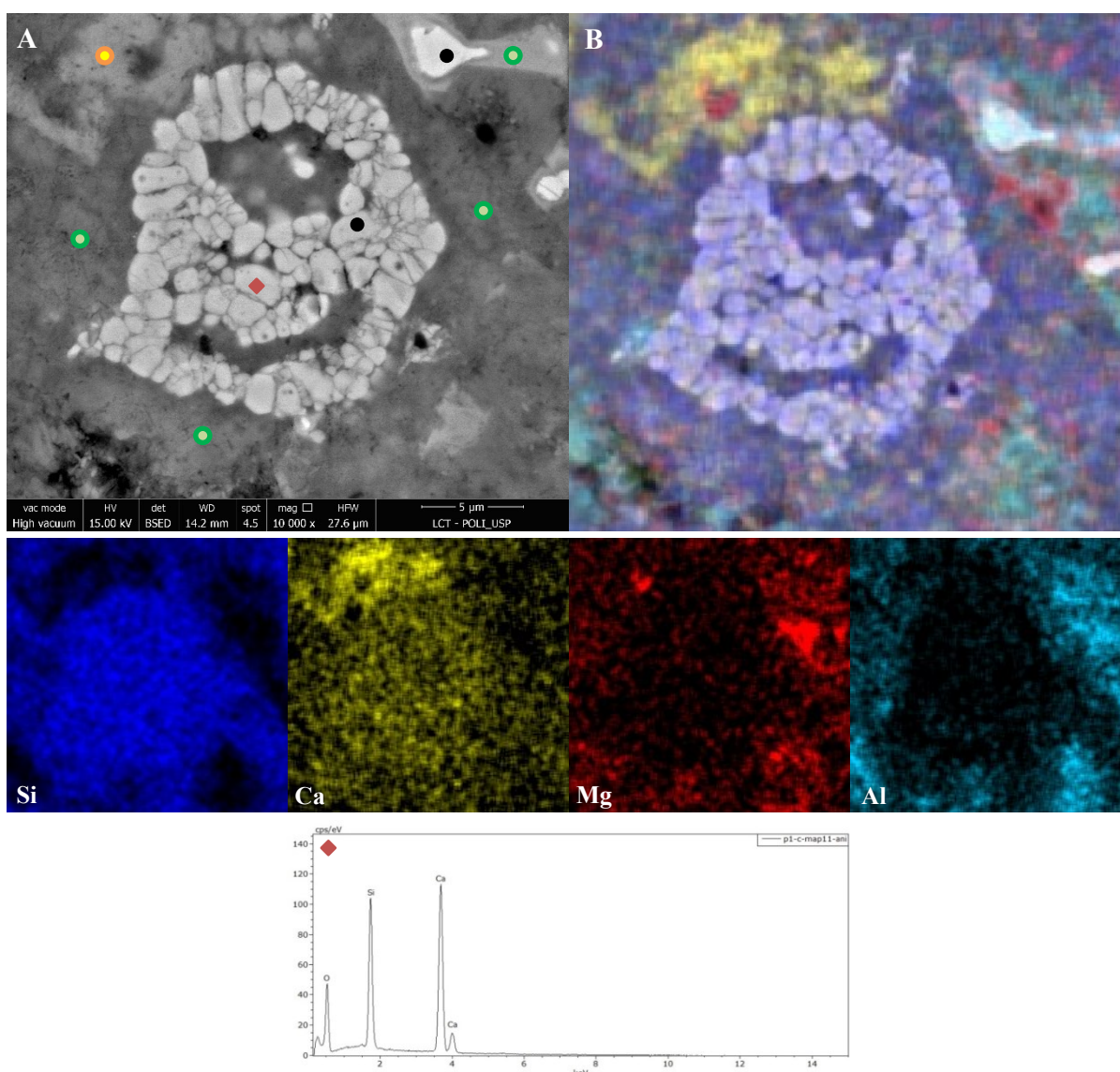


Figura 192 – Pasta de cimento 0F-40/16, área 1A da Figura 172 (A) e da Figura 173 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ◆ ponto de análise química por EDS e respectivo espectro.

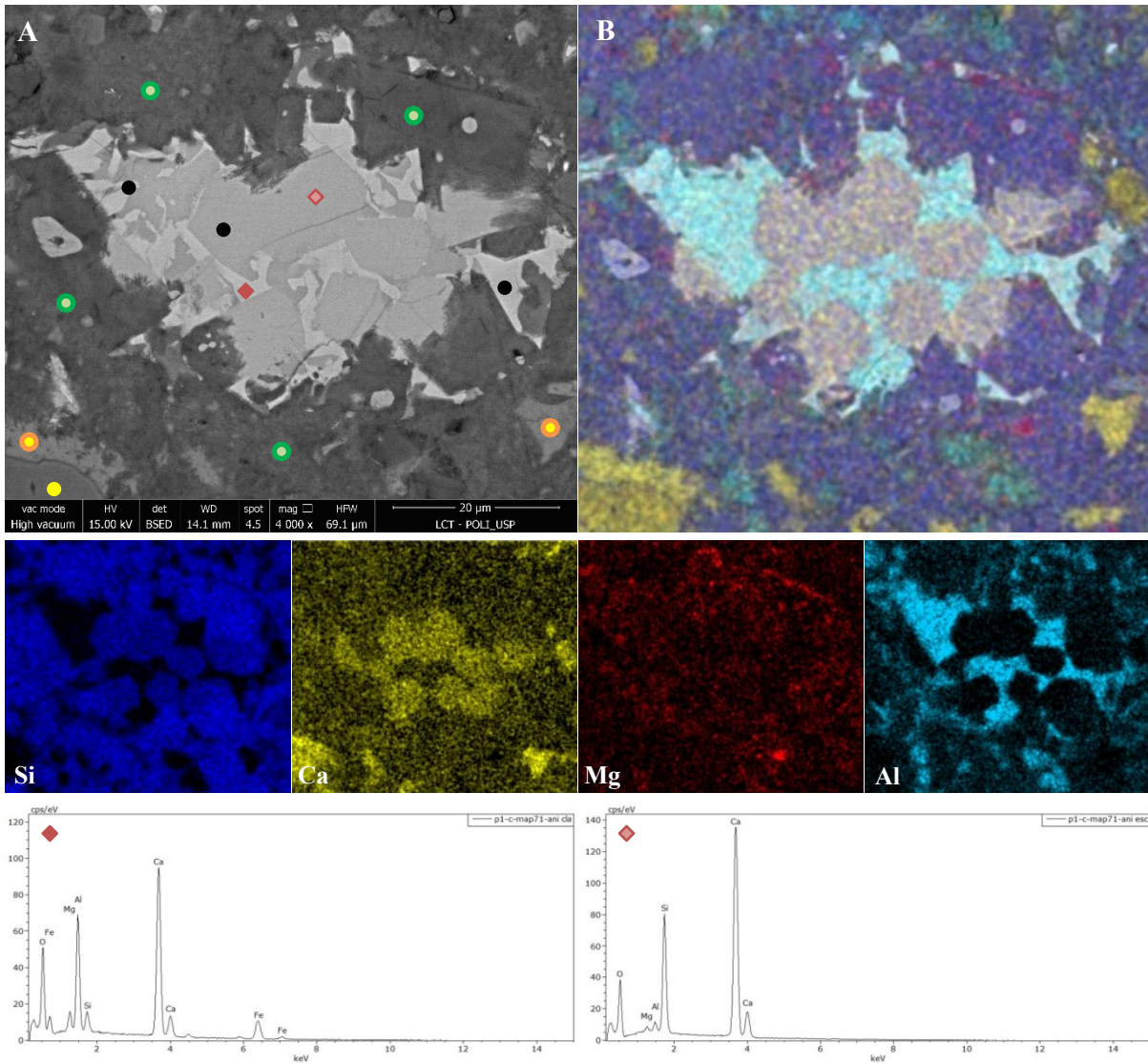


Figura 193 – Pasta de cimento 0F-40/16, área 7A da Figura 172 (A) e da Figura 173 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ◆◆ pontos de análise química por EDS e respectivos espectros.

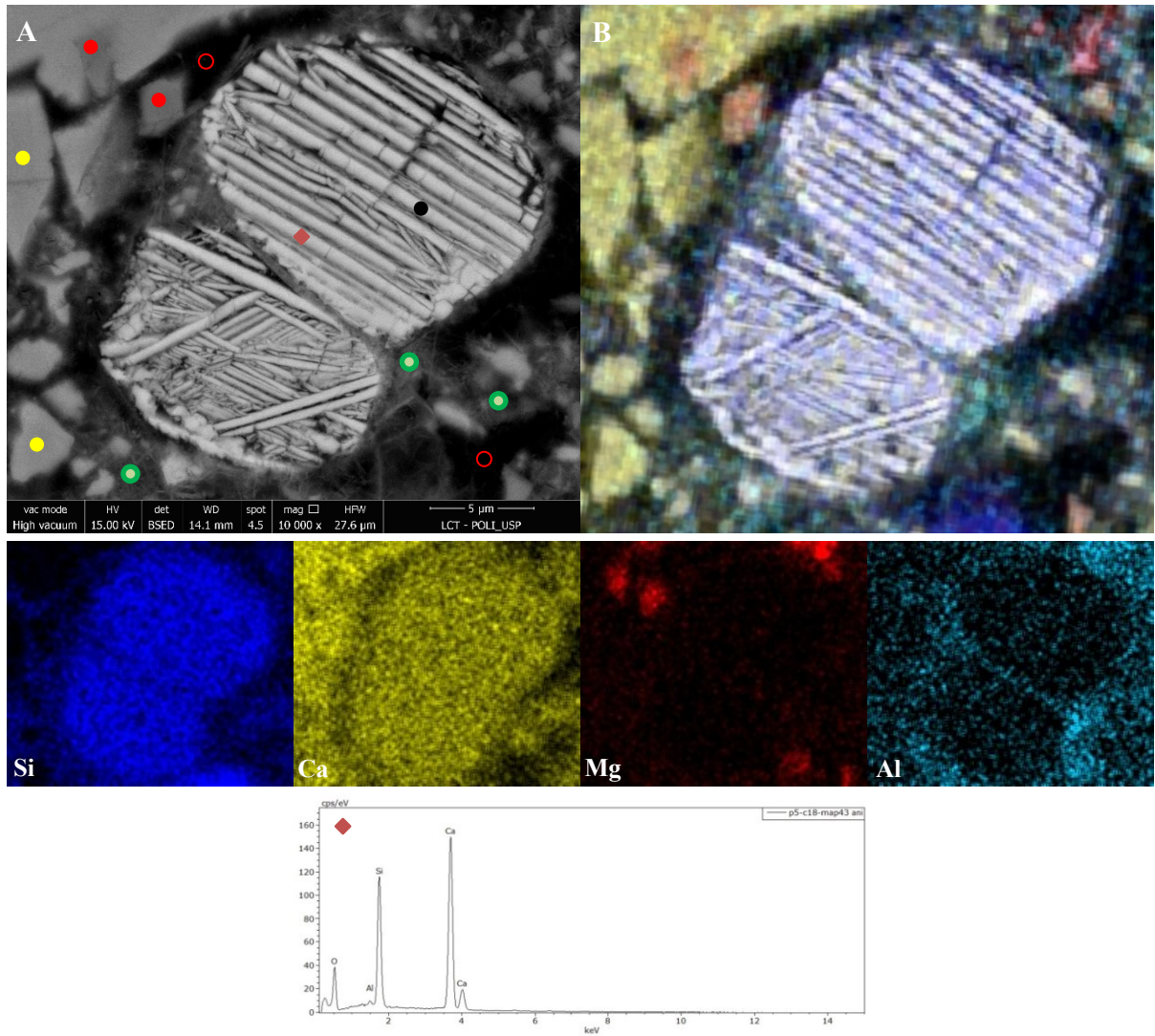


Figura 194 – Pasta de cimento 70F-40/31, área 6F da Figura 176 (A) e da Figura 177 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios, ◆ ponto de análise química por EDS e respectivo espectro.

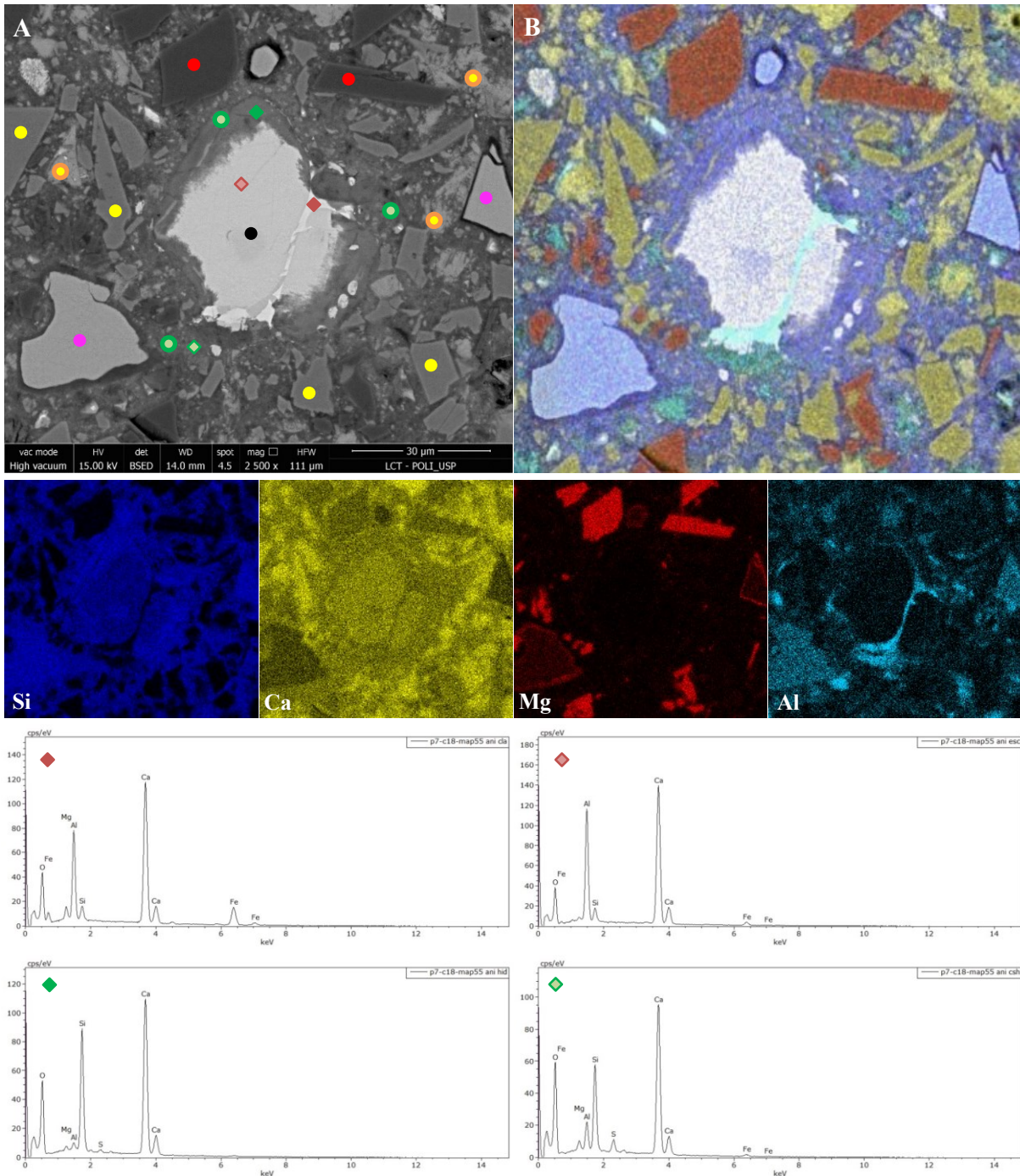


Figura 195 – Pasta de cimento 50F-32/16, área 5E da Figura 180 (A) e da Figura 181 (B) com respectivos dotmaps por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● escória, ◆ ◆ pontos de análise química por EDS e respectivos espectros.

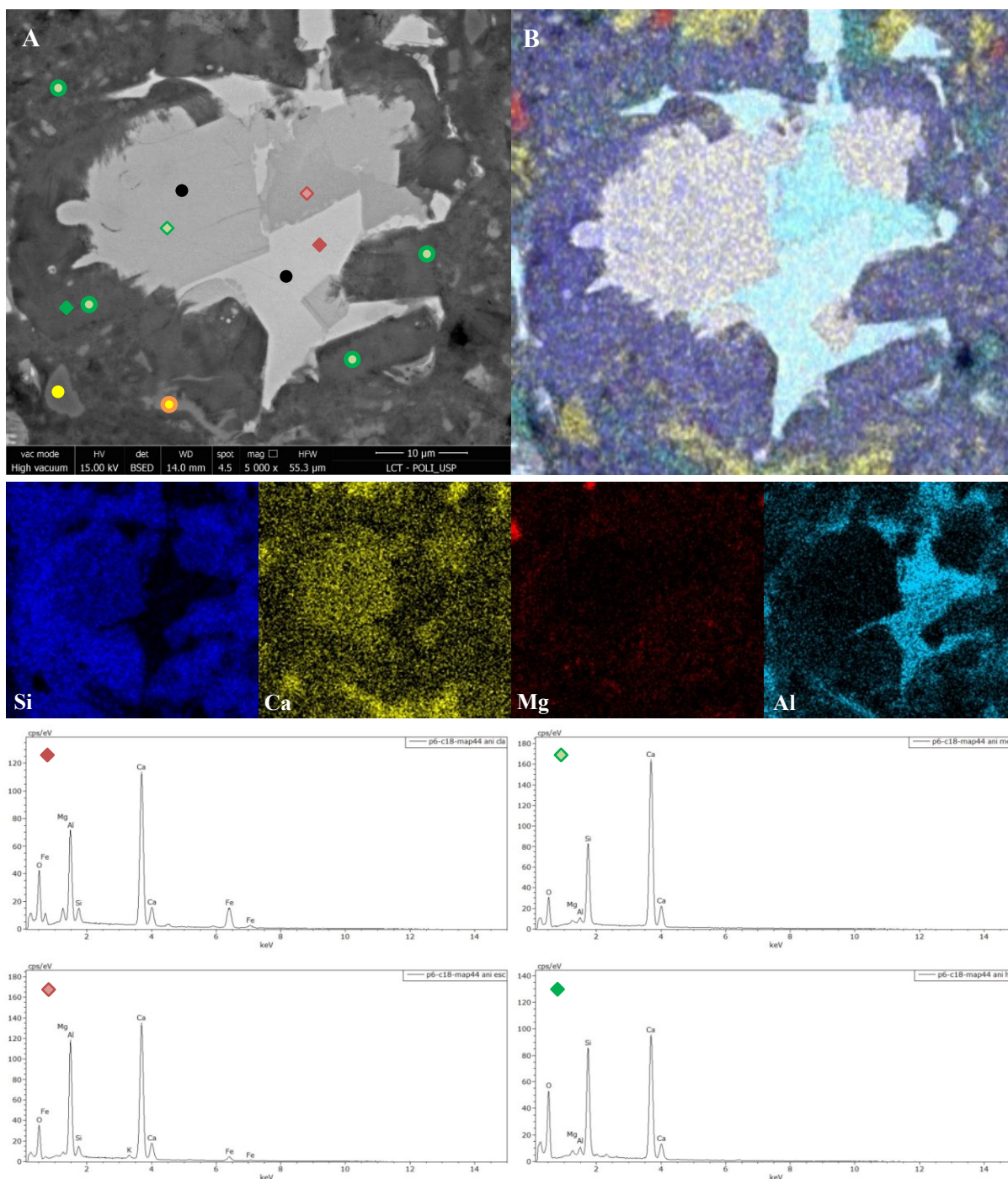


Figura 196 – Pasta de cimento 35F-35/16, área 4D da Figura 178 (A) e da Figura 179 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● ● pontos de análise química por EDS e respectivos espectros.

A Figura 197 exemplifica fase que esteve presente em todas as pastas de cimento: sempre com borda de reação bem definida e composição química constante (Si, Ca, Al, Mg, S, O), foi identificada como escória, adição reativa que pode compor alguns tipos de cimento (item 3.1). Mesmo se tratando de cimento tipo CPV-ARI o utilizado neste estudo, que teoricamente não deveria receber adições reativas como a escória, a fase estava presente podendo representar alguma

contaminação do cimento. Sempre de formato anguloso, sua borda de reação é típica, formada por fase foliada (Figura 198) e, às vezes, apresentando áreas do grão que parecem estar em dissolução (Figura 199).

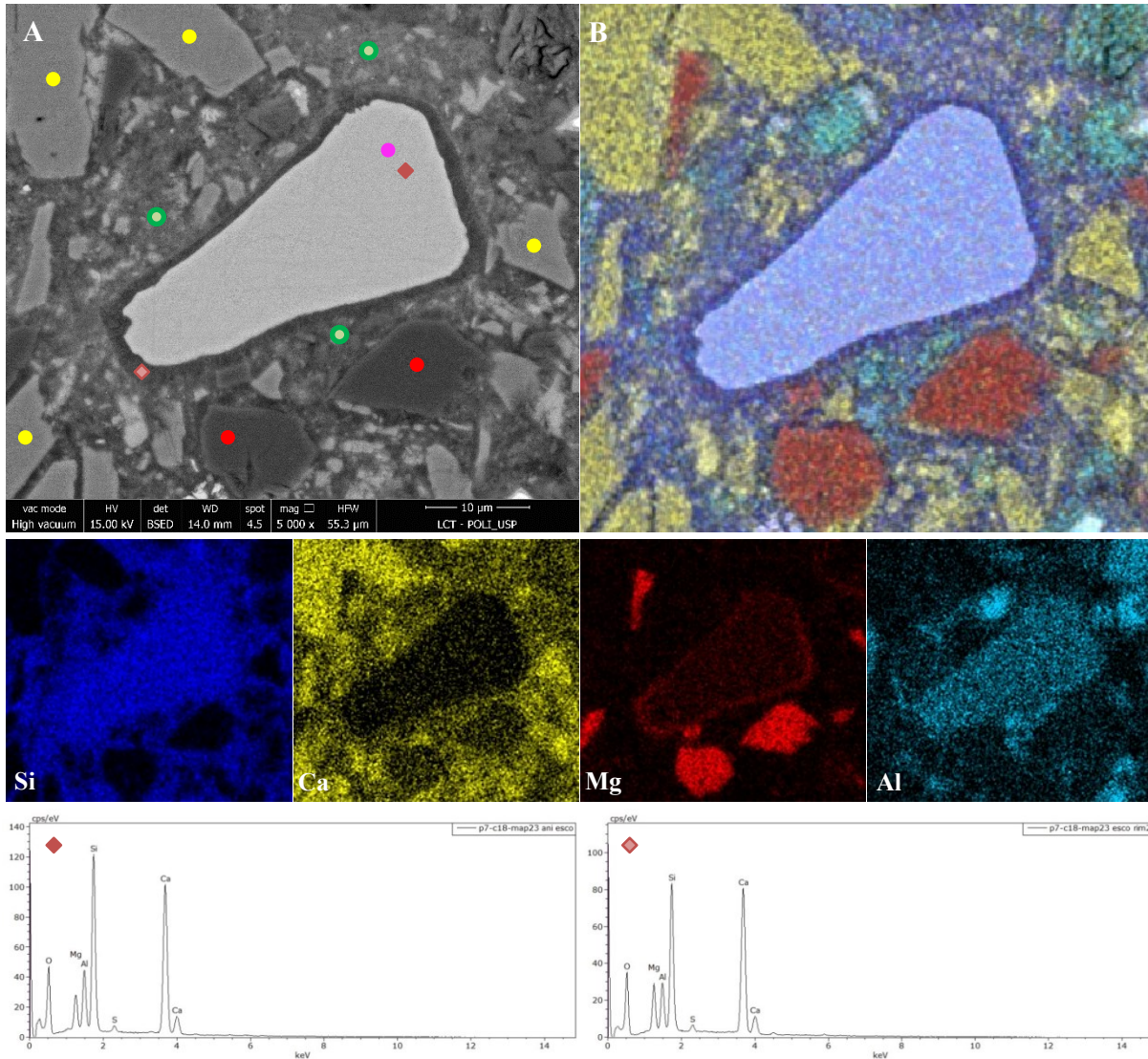


Figura 197 – Pasta de cimento 50F-32/16, área 2C da Figura 180 (A) e da Figura 181 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● escória, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ◆◆ pontos de análise química por EDS e respectivos espectros.

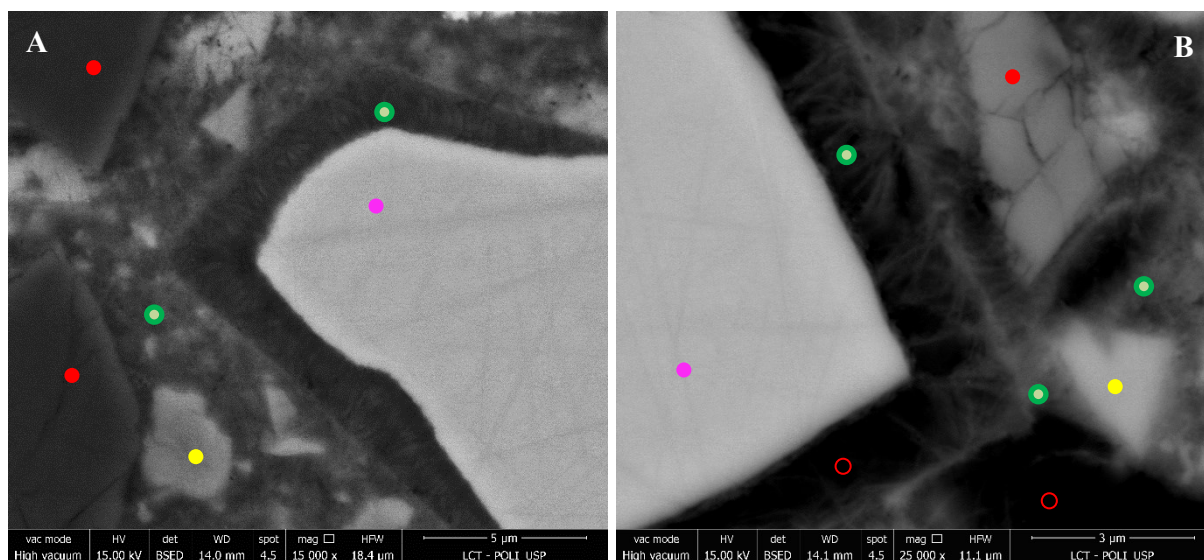


Figura 198 – Borda de reação dos grãos de escória. (A) pasta 50F-32/16, área 6F da Figura 180. (B) pasta 70F-40/31, área 1G da Figura 176. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● escória, ○ resina preenchendo vazios.

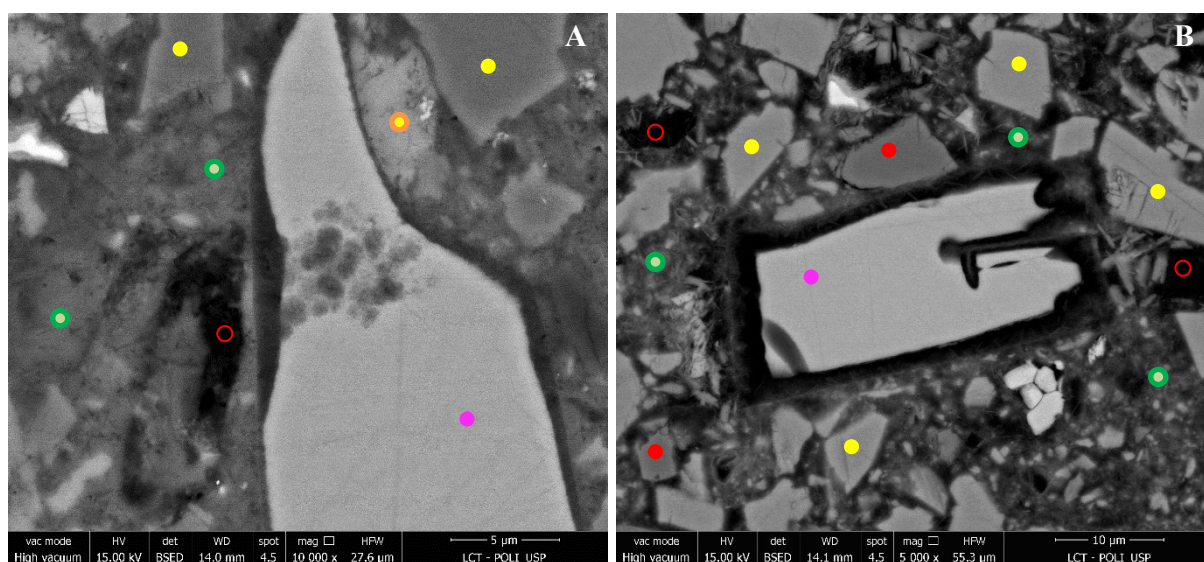


Figura 199 – Feições de dissolução em grãos de escória. (A) pasta 35F-35/16, área 2D da Figura 178. (B) pasta 70F-40/31, área 8G da Figura 176. ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ● escória, ○ resina preenchendo vazios.

A **portlandita** (CaOH_2), um dos produtos da hidratação do cimento, pôde ser observada em todas as pastas estudadas. Aparece nas imagens de elétrons retroespalhados como áreas de contorno irregular e tom de cinza levemente maior que do filer calcítico. Nas imagens de *dotmaps* por EDS são áreas amarelas de contorno irregular. A quantidade de portlandita formada é função do teor de ligante da mistura e, conseqüentemente, do volume de sólidos hidratados (Figura 82). Observando-se os *dotmaps* das pastas de cimento estudadas (Figura 173, Figura 175, Figura 177, Figura 179, Figura 181) vê-se que a pasta 70F-40/31 com 70% de filer tem a menor quantidade de portlandita. Alguns exemplos de portlandita estão nas Figura 200, Figura 201 e Figura 202.

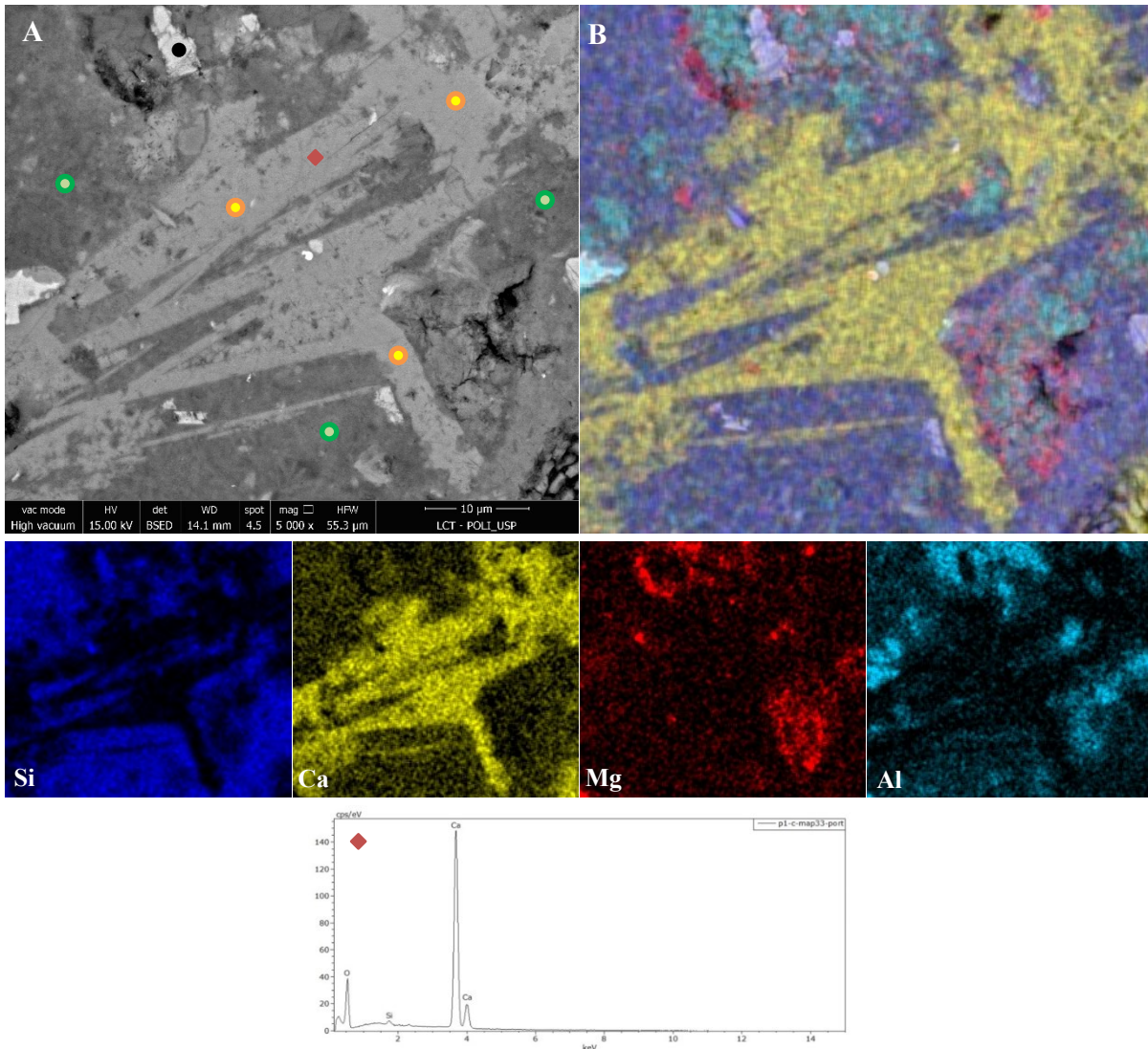


Figura 200 – Pasta de cimento 0F-40/16, área 3C da Figura 172 (A) e da Figura 173 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ◆ ponto de análise química por EDS e respectivo espectro.

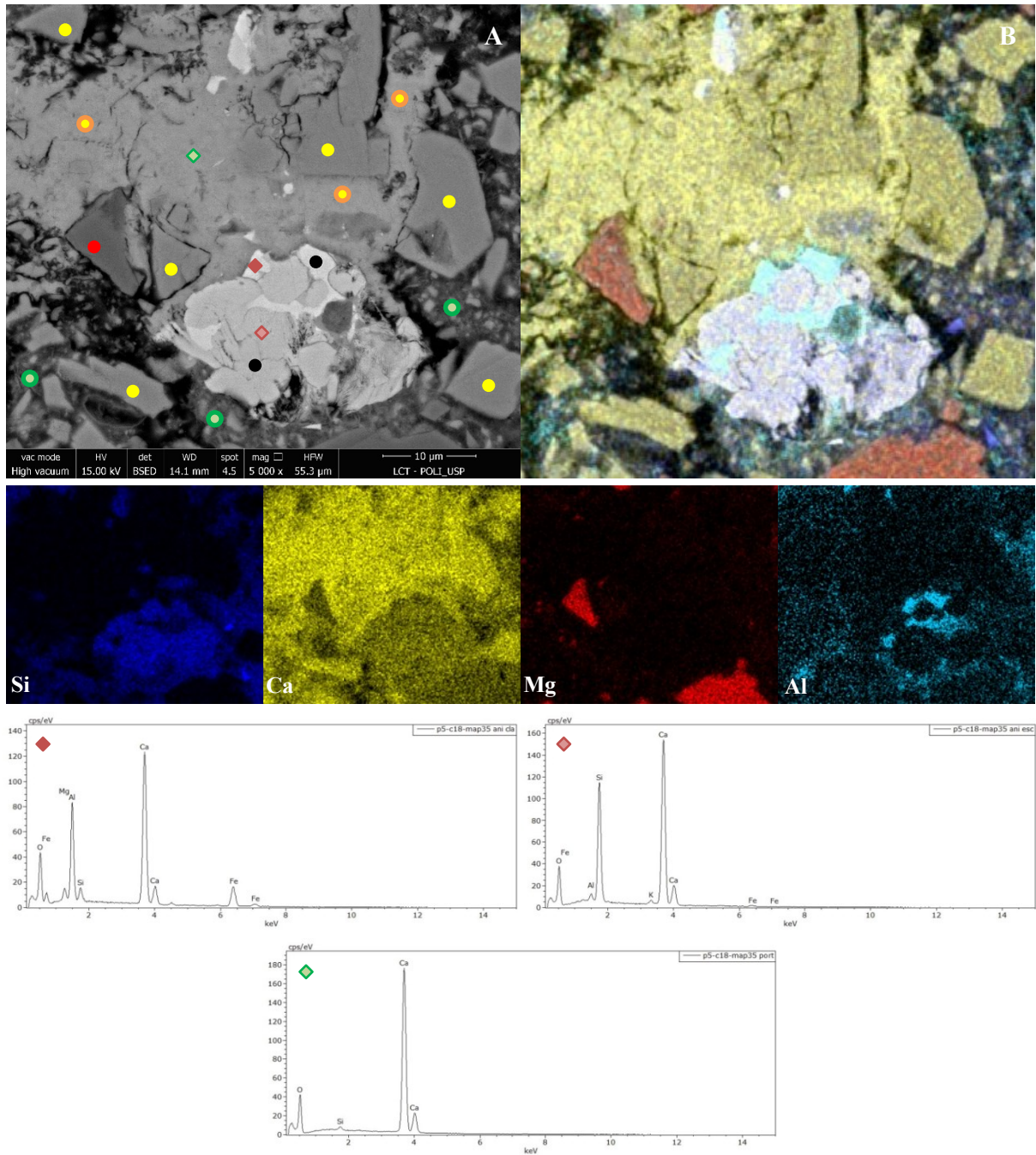


Figura 201 – Pasta de cimento 70F-40/31, área 3E da Figura 176 (A) e da Figura 177 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ◆◆◆ pontos de análise química por EDS e respectivos espectros.

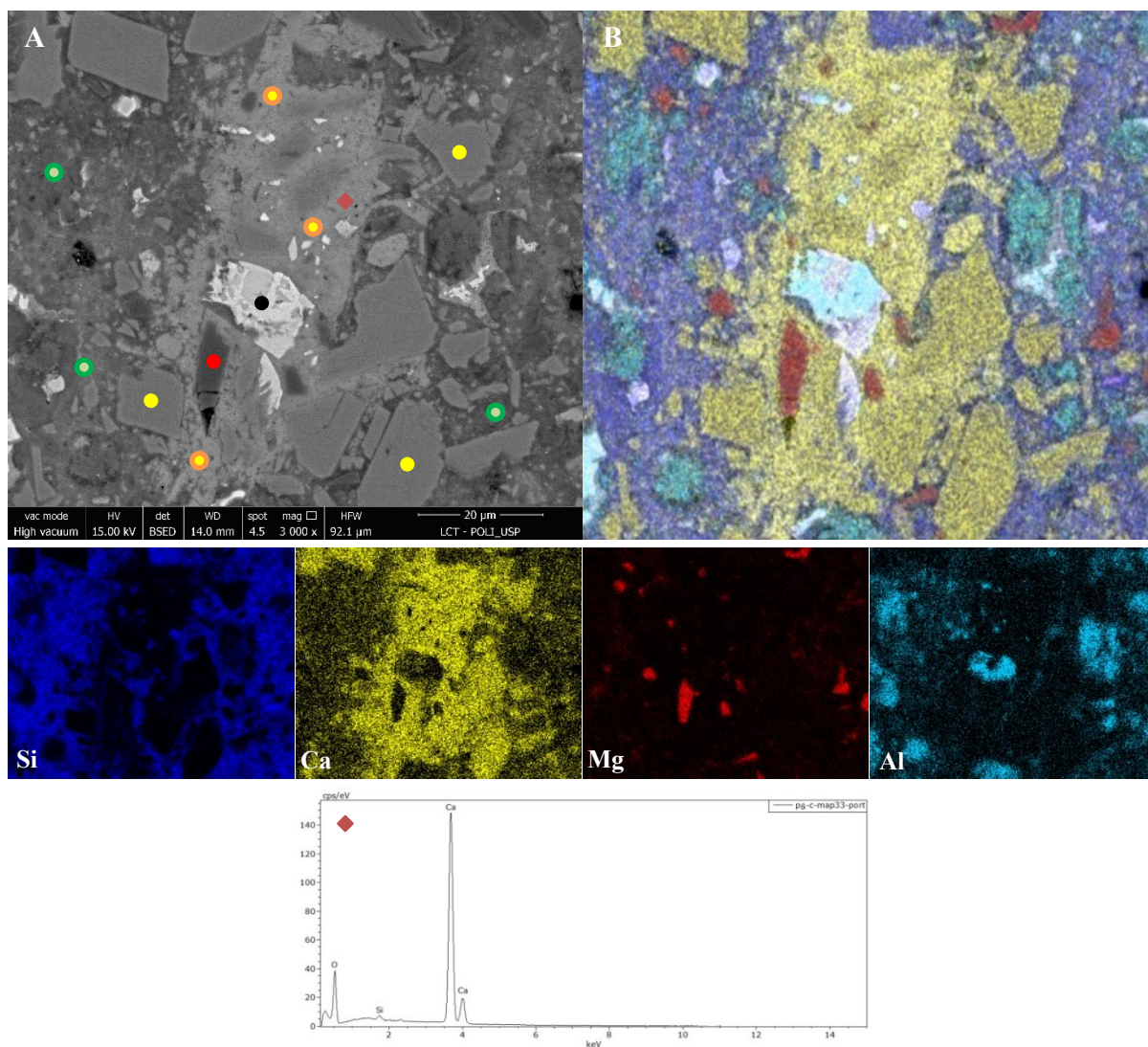


Figura 202 – Pasta de cimento 50F-32/16, área 8E da Figura 180 (A) e da Figura 181 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ◆ ponto de análise química por EDS e respectivo espectro.

Os **sólidos hidratados**, principalmente o C-S-H, são identificados nas imagens de elétrons retroespalhados como áreas entre as partículas de fileres e grãos anidros de cimento e, nos *dotmaps*, como áreas de cor azul escuro a roxo claro. Os produtos hidratados das pastas com filer de mesma porosidade capilar estimada (35F-35/16 e 50F-32/16) são semelhantes aos da pasta referência (0F-40/16) (Figura 191), com microestrutura densa, compacta. As pastas com filer e mesma porosidade total (50F-40/26 e 70F-40/31) mostram microestrutura dos hidratados menos compacta (Figura 190), mais porosa, com muitas feições tipo *hollow-shells* (item 3.2.2). As Figura 203 a Figura 207 exemplificam os sólidos hidratados de cada pasta estudada.

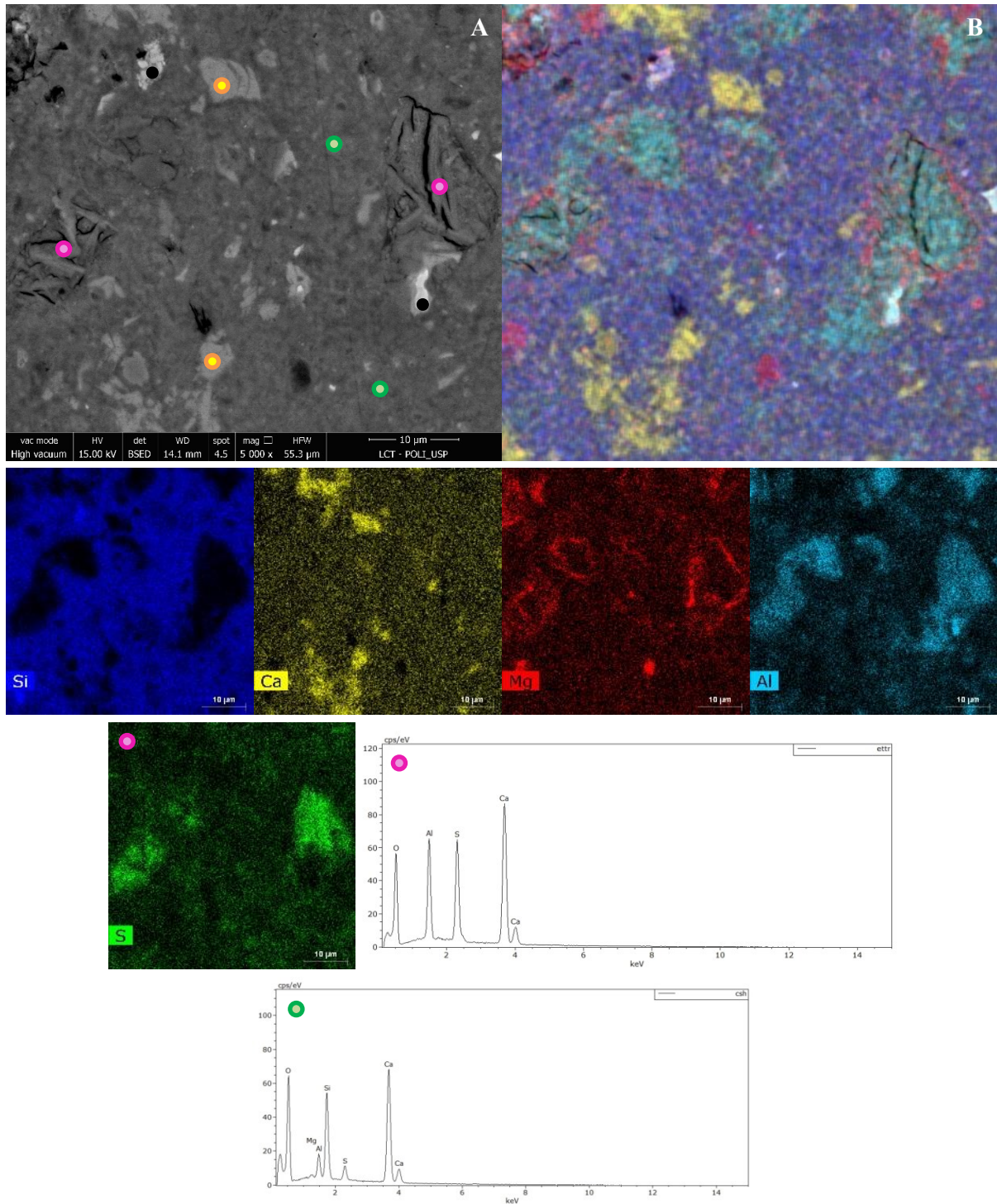


Figura 203 – Pasta de cimento 0F-40/16, área 3H da Figura 172 (A) e da Figura 173 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H) e respectivo espectro de EDS, ● portlandita (CH), ● provável ettringita, respectivo espectro de EDS e *dotmap* para enxofre.

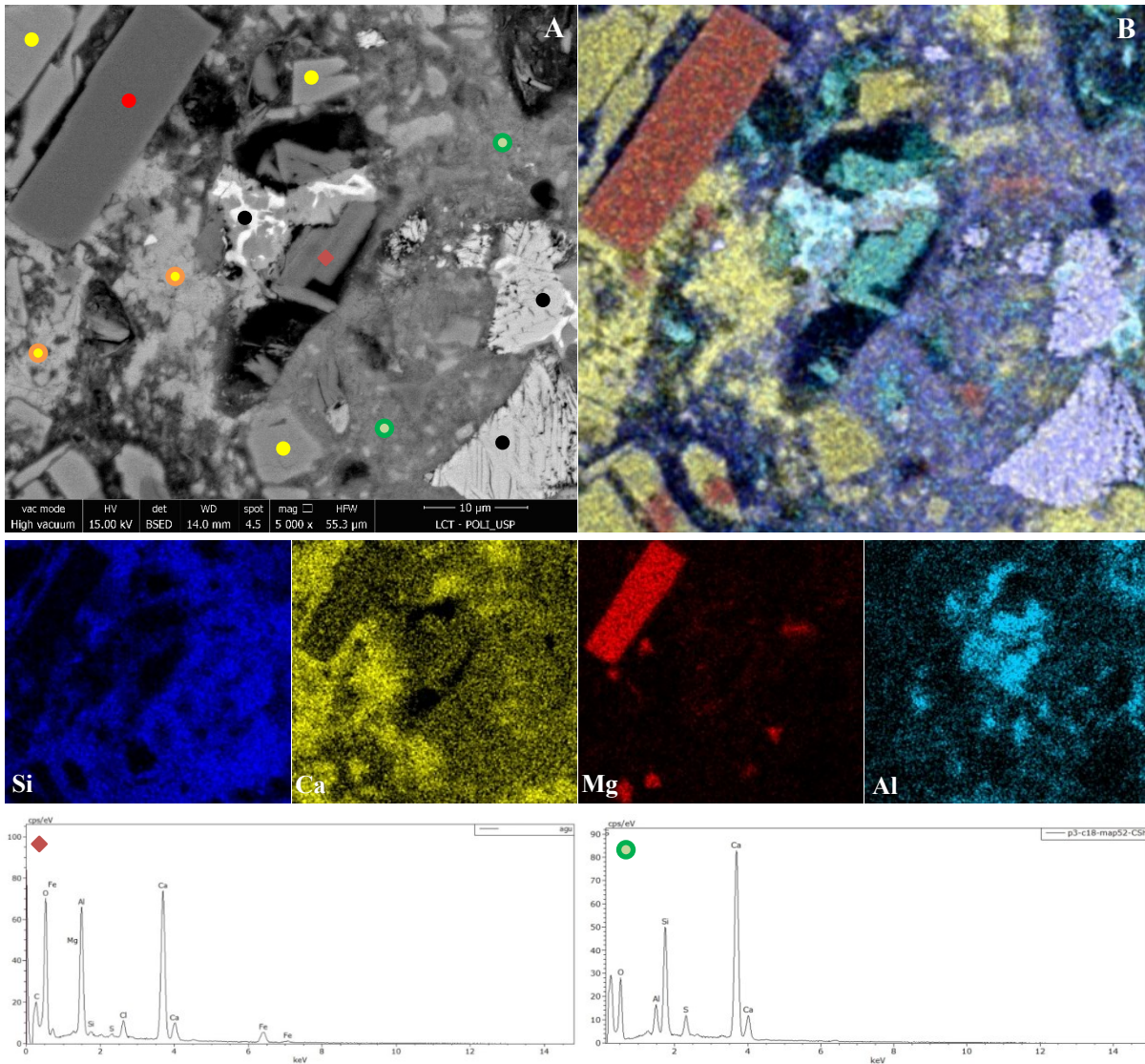


Figura 204 – Pasta de cimento 50F-40/26, área 7F da Figura 174 (A) e da Figura 175 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H) e respectivo espectro de EDS, ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ◆ ponto de análise química por EDS em sólido hidratado e respectivo espectro.

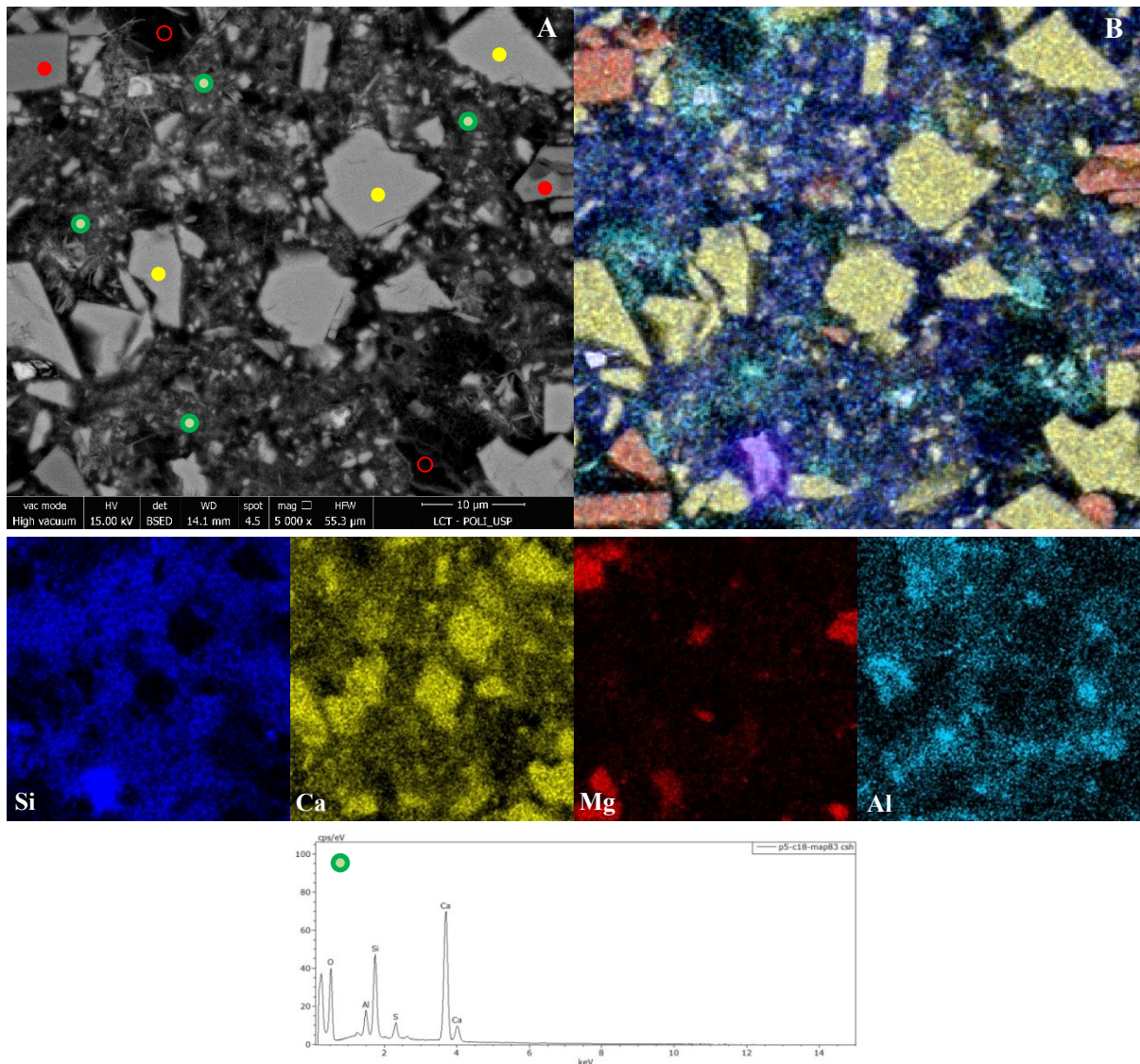


Figura 205 – Pasta de cimento 70F-40/31, área 7E da Figura 176 (A) e da Figura 177 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● sólido hidratado (C-S-H) e respectivo espectro de EDS, ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios.

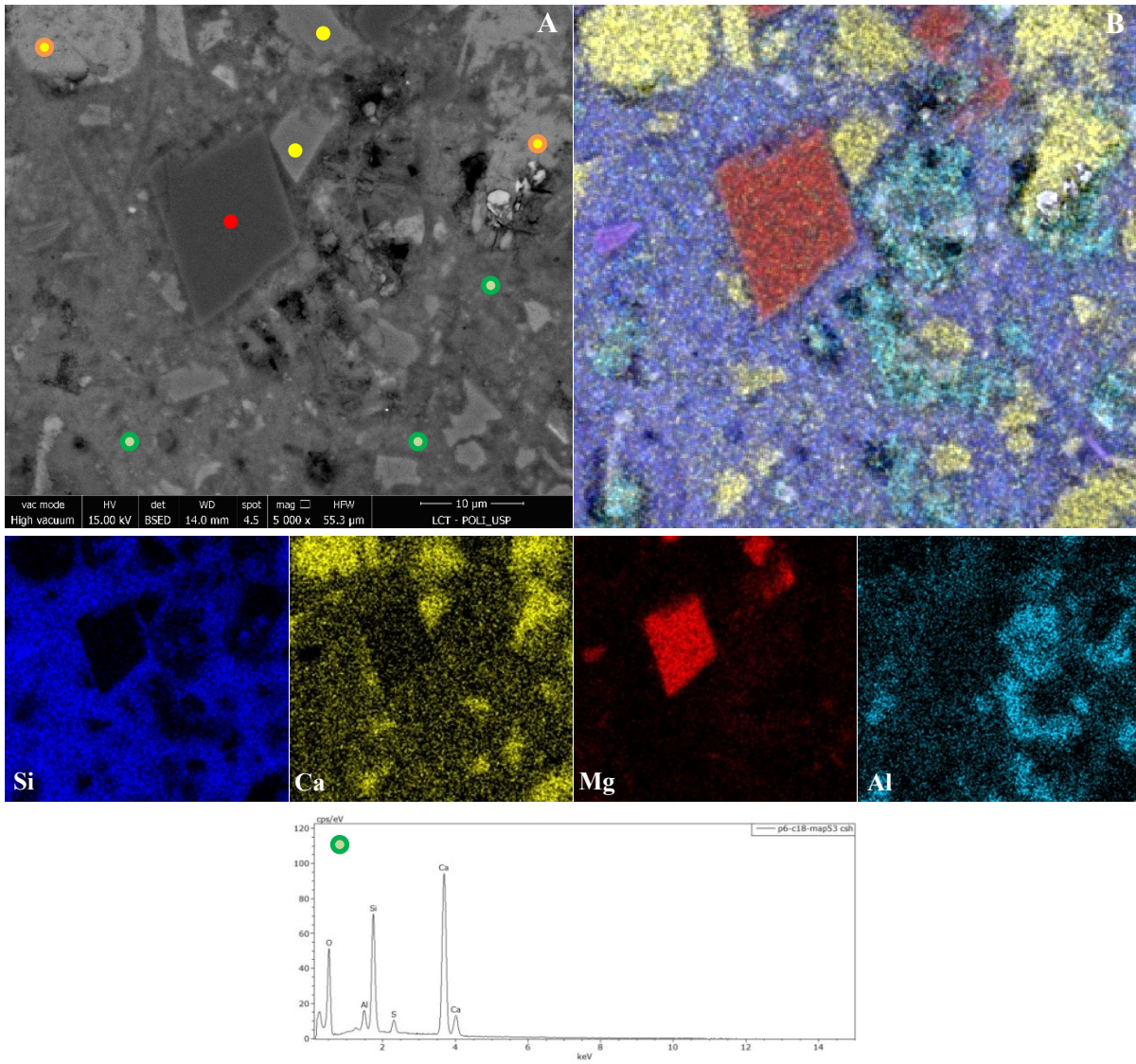


Figura 206 – Pasta de cimento 35F-35/16, área 5C da Figura 178 (A) e da Figura 179 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● sólido hidratado (C-S-H) e respectivo espectro de EDS, ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico.

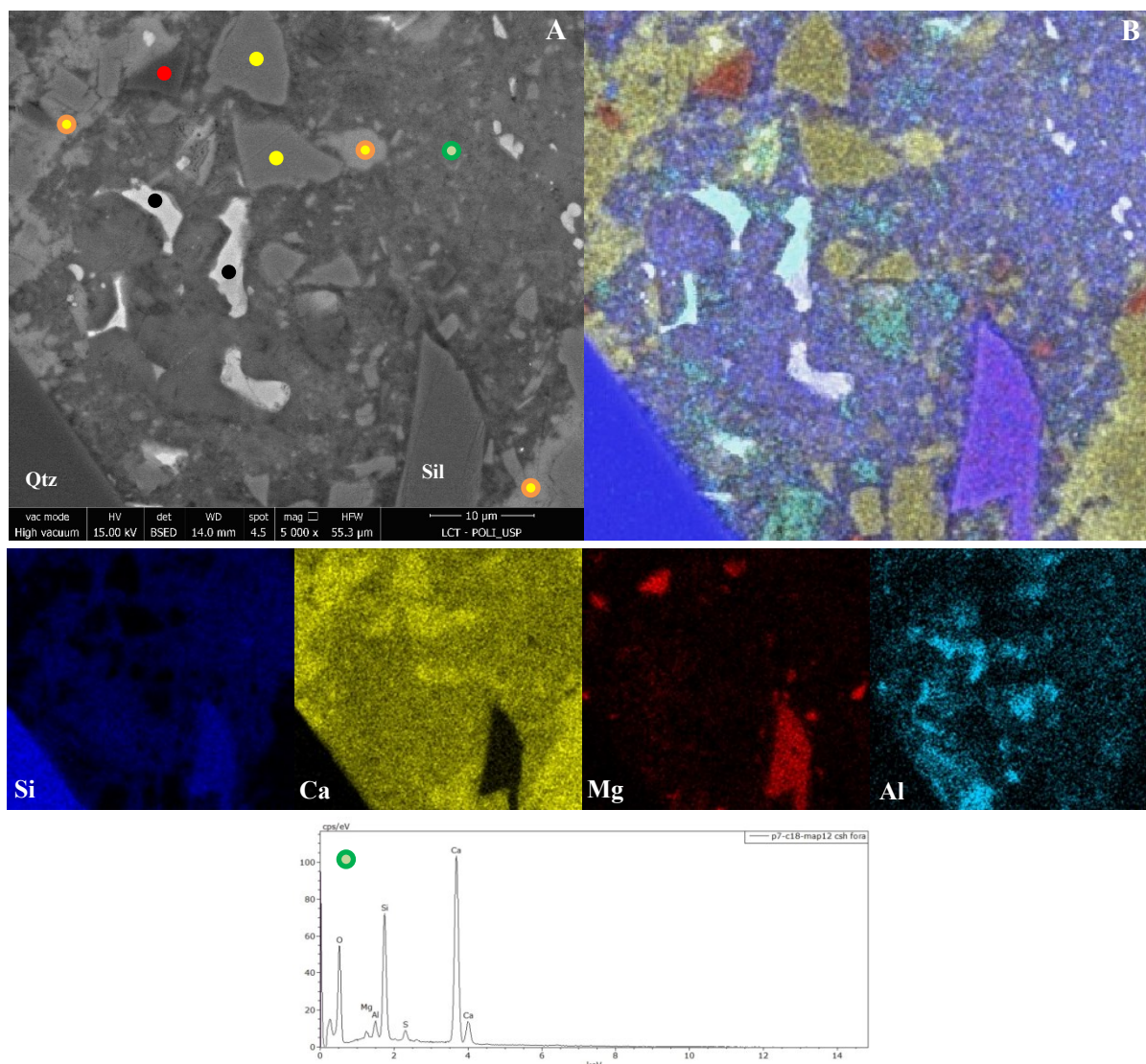


Figura 207 – Pasta de cimento 50F-32/16, área 1B da Figura 180 (A) e da Figura 181 (B) com respectivos *dotmaps* por EDS (Si - azul, Ca - amarelo, Mg - vermelho, e Al - azul claro). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H) e respectivo espectro de EDS, ● portlandita (CH), ● filer calcítico, ● filer dolomítico. Sil indica silicato com Mg e Qtz indica quartzo, duas prováveis contaminações do cimento.

Os **fileres** adicionados nas pastas de cimento são reconhecidos nas imagens de elétrons retroespalhados como partículas de contornos bem definidos, muitas vezes angulosos, com tons de cinza médio claro (filer calcítico) e médio escuro (dolomítico). Nos *dotmaps* por EDS, o filer calcítico é amarelo e o dolomítico é laranja avermelhado ou vermelho.

Nas pastas com filer e mesma porosidade total estimada (50F-40/26 e 70F-40/31) percebe-se que a superfície dos grãos de filer foram base para o crescimento/desenvolvimento dos produtos hidratados. As feições exemplificadas na Figura 208 são frequentes nestas pastas, resultado de um maior espaço entre as partículas, promovido pela suas altas relações água/cimento (ligante) (Tabela 8).

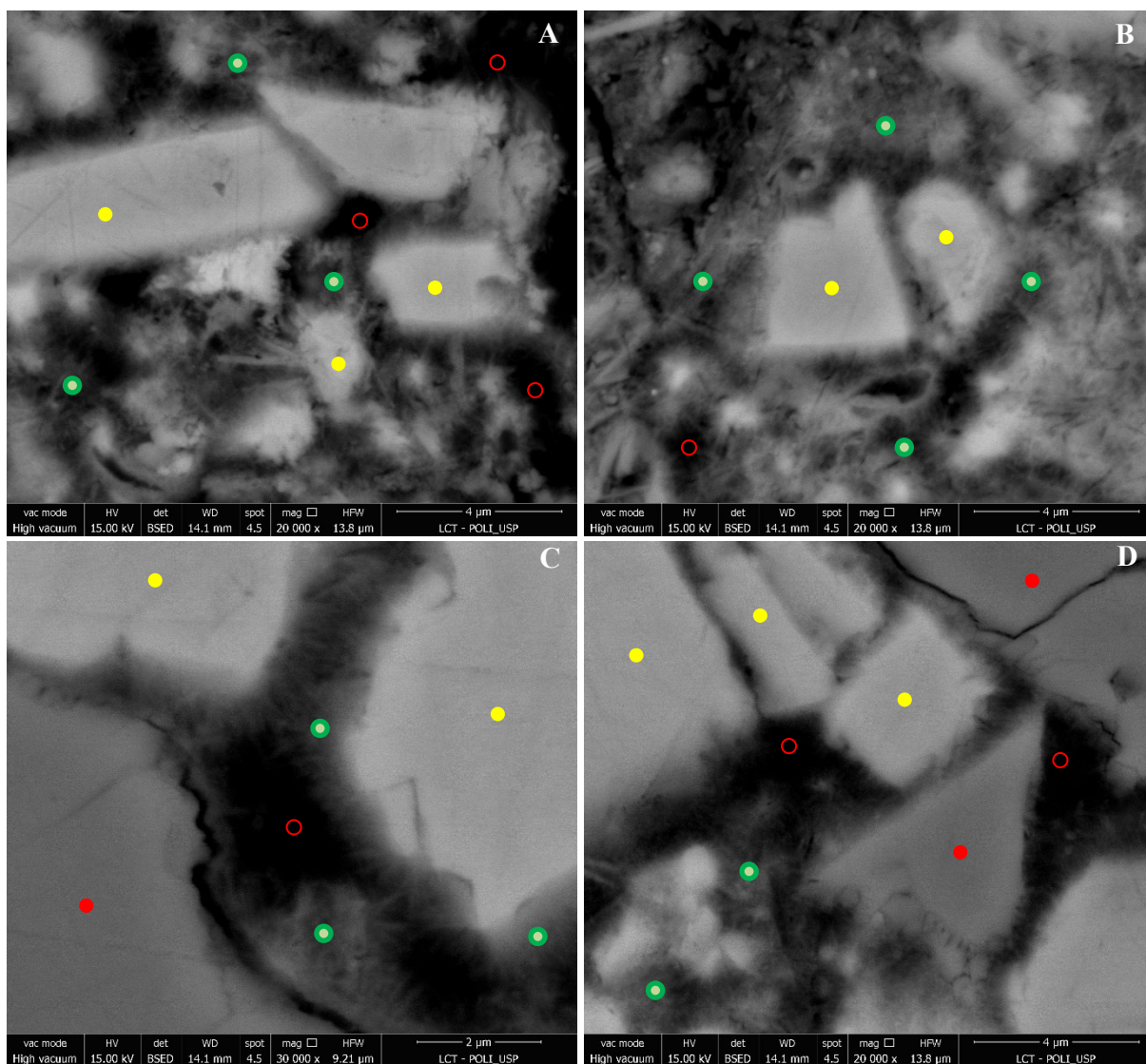


Figura 208 – Agulhas de sólidos hidratados (C-S-H) sobre superfície de partículas de fileres. (A) pasta 50F-40/26, área 3G da Figura 174. (B) pasta 50F-40/26, área 1C da Figura 174. (C e D) pasta 70F-40/31, área 1B da Figura 176. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios.

O método *beam deceleration* (item 4.2.7.3) foi aplicado para se obter melhor visualização dos produtos hidratados sobre superfícies de grãos de fileres. Com energia do feixe de elétrons de 10kV e energia aplicada na amostra de 4kV (positivo), a *landing energy* resultou em 6kV. Com uma maior nitidez nas imagens de elétrons retroespalhados, foi possível entender melhor a forma dos hidratados e medir poros/vazios entre eles.

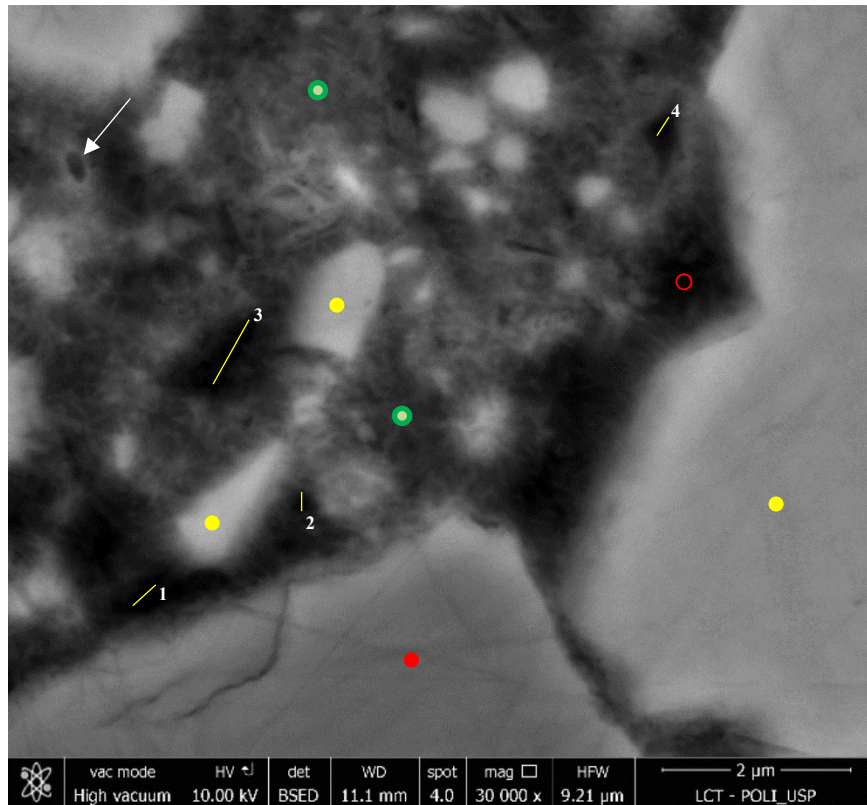


Figura 209 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 70F-40/31. Seta indica *hollow-shell*. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios. Poros: 1=0,4 μ m; 2=0,2 μ m, 3=0,8 μ m, 4=0,2 μ m.

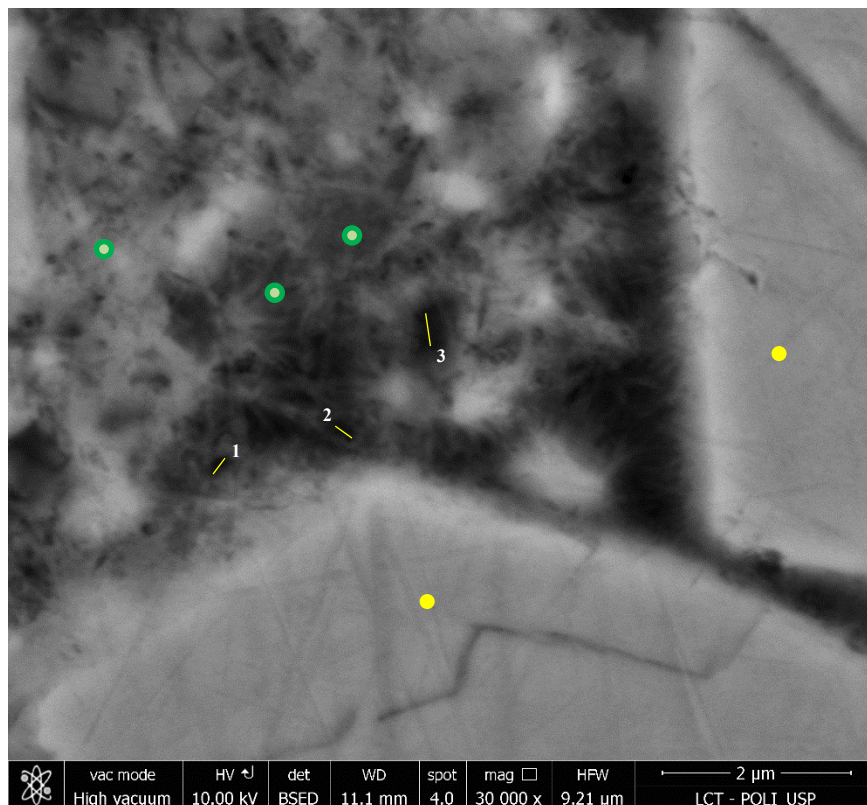


Figura 210 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 70F-40/31. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico. Poros: 1=0,1 μ m; 2=0,1 μ m, 3=0,3 μ m.

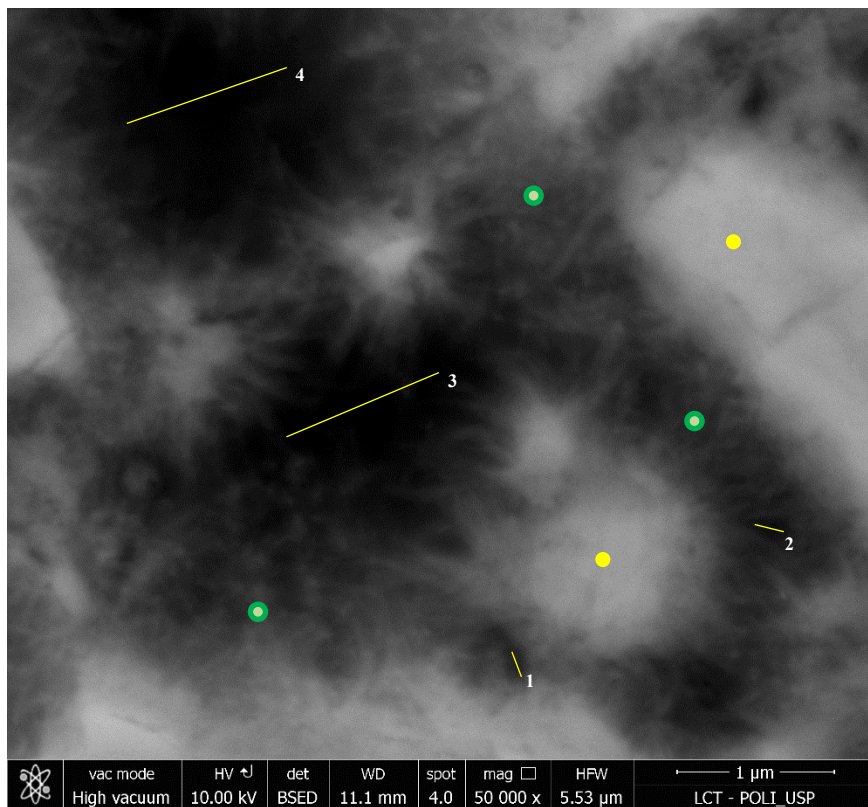


Figura 211 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 70F-40/31. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico. Poros: 1=0,2 μ m; 2=0,2 μ m; 3=1,2 μ m; 4=1,2 μ m.

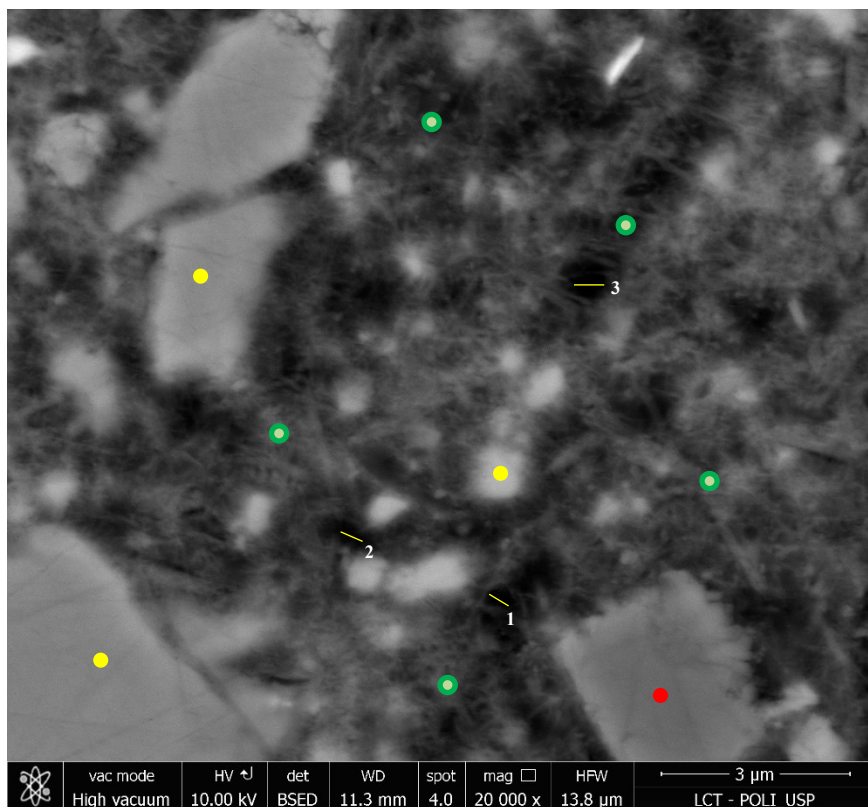


Figura 212 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 50F-40/26. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico. Poros: 1=0,4 μ m; 2=0,4 μ m; 3=0,4 μ m.

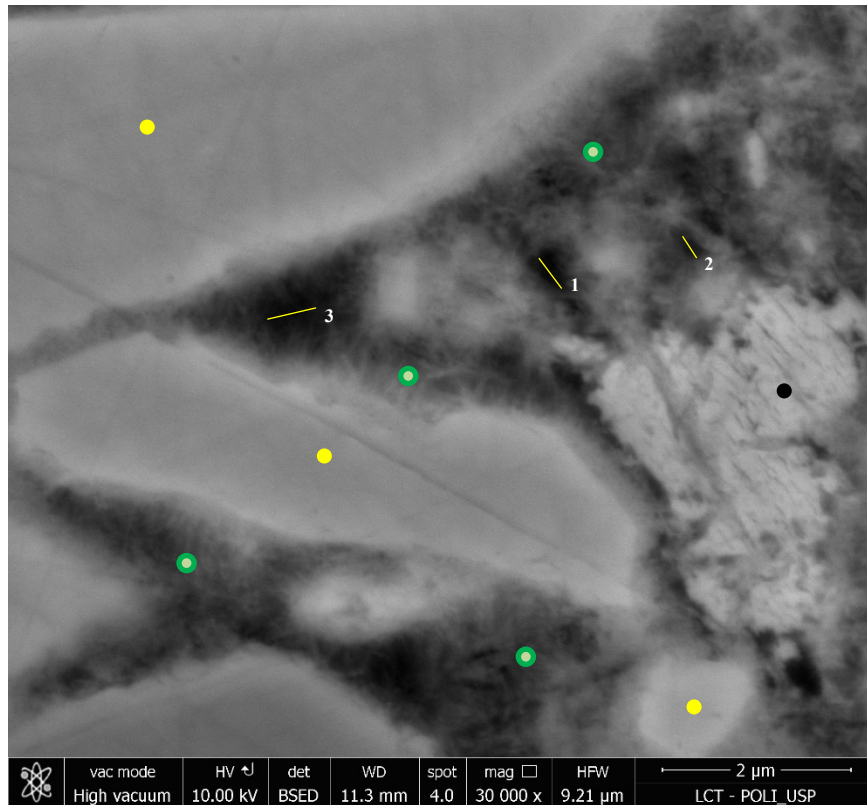


Figura 213 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 50F-40/26. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● anidro de cimento. Poros: 1=0,4 μ m; 2=0,2 μ m; 3=0,5 μ m; agulhas de hidratados ~300nm.

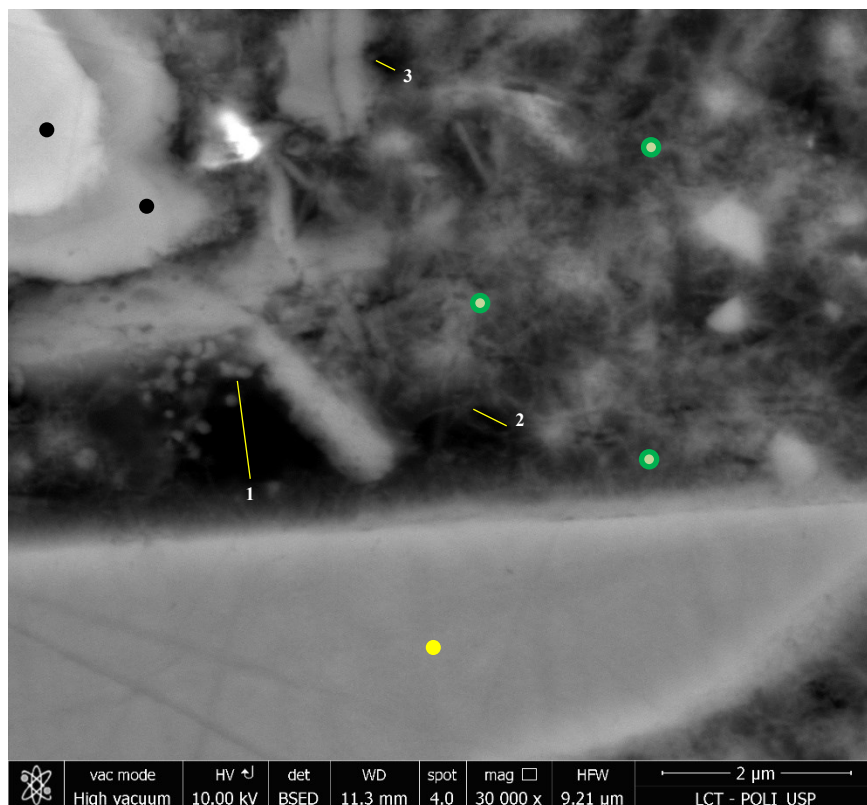


Figura 214 - Detalhes de produtos hidratados. *Beam deceleration*. Pasta 50F-40/26. ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● anidro de cimento. Poros: 1=1,1 μ m; 2=0,3 μ m; 3=0,2 μ m; agulhas de hidratados ~300nm.

Algumas vezes os grãos de filer mostraram texturas que parecem indicar feições de dissolução (Figura 215) talvez confirmando a pequena reatividade do filer calcário sugerida por alguns autores como KAKALI et al., 2000; MATSCHEI; LOTHENBACH; GLASSER, 2007b; WANG et al., 2018; JOHN et al., 2018 (item 3.2.1).

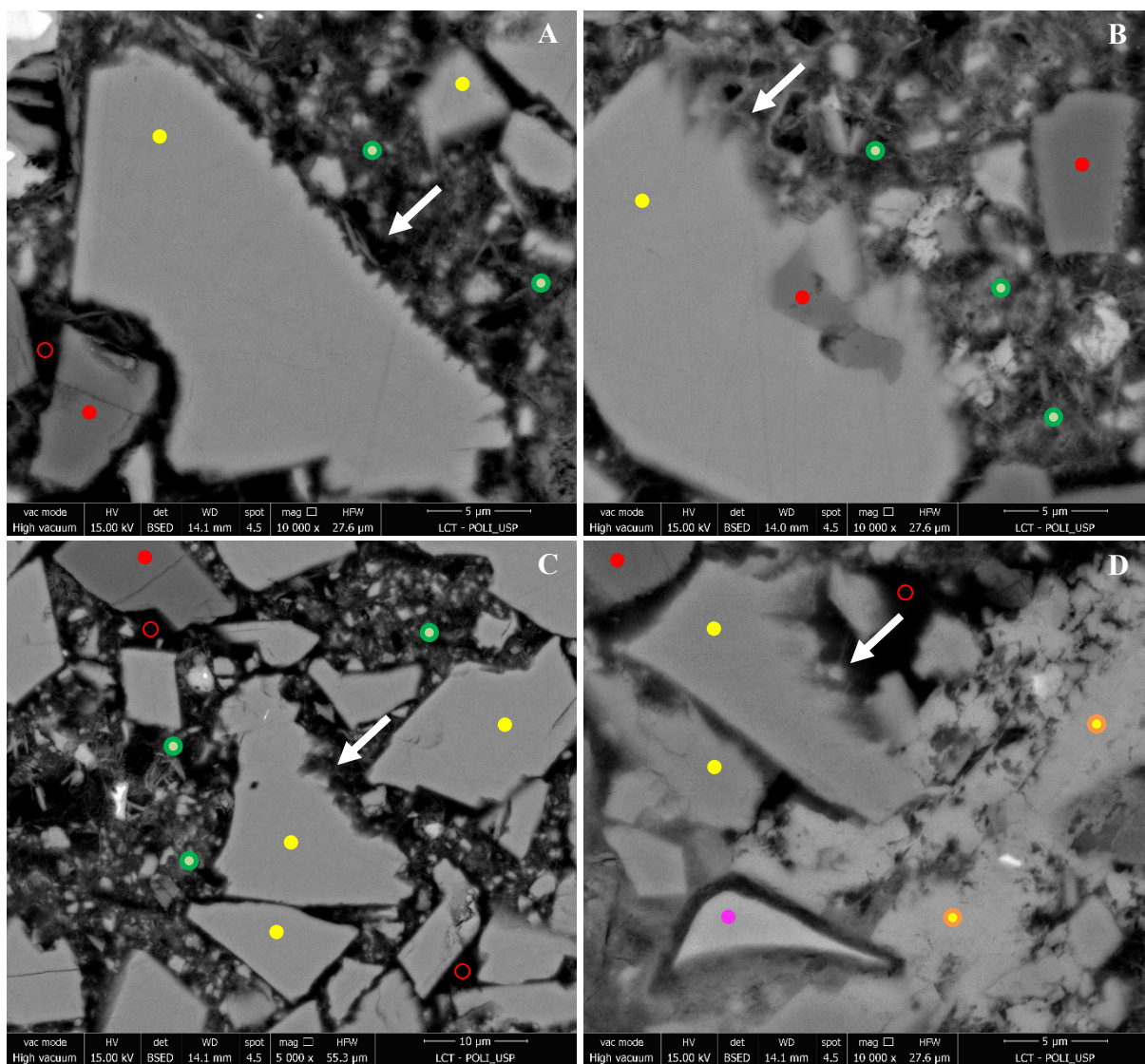


Figura 215 – Superfícies dos grãos de filer que parecem indicar dissolução - seta branca. (A) pasta 50F-40/26 área 1D da Figura 174; (B) pasta 50F-40/26 área 6G da Figura 174; (C) pasta 70F-40/31 área 2E da Figura 176; (D) pasta 70F-40/31 área 3E da Figura 176. ● escória, ● filer calcítico, ● filer dolomítico. ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ○ resina preenchendo vazios.

Os *hollow-shells* foram identificados somente nas pastas 50F-40/26 e 70F-40/31. As Figura 216 a Figura 221 mostram exemplos destas feições.

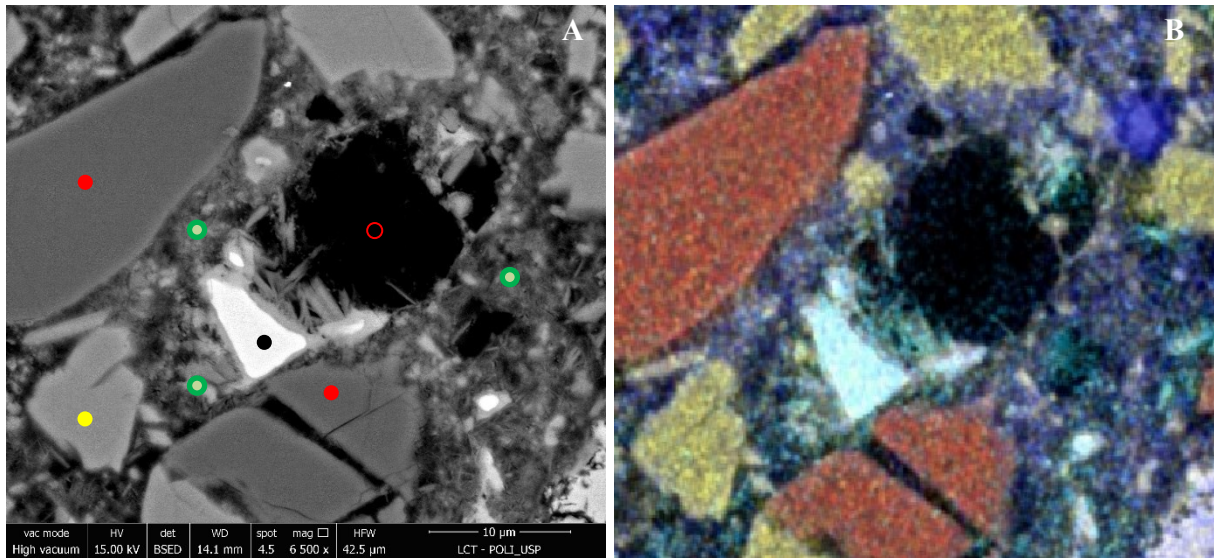


Figura 216 – Pasta de cimento 50F-40/26, área 3D da Figura 174 (A) e da Figura 175 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios.

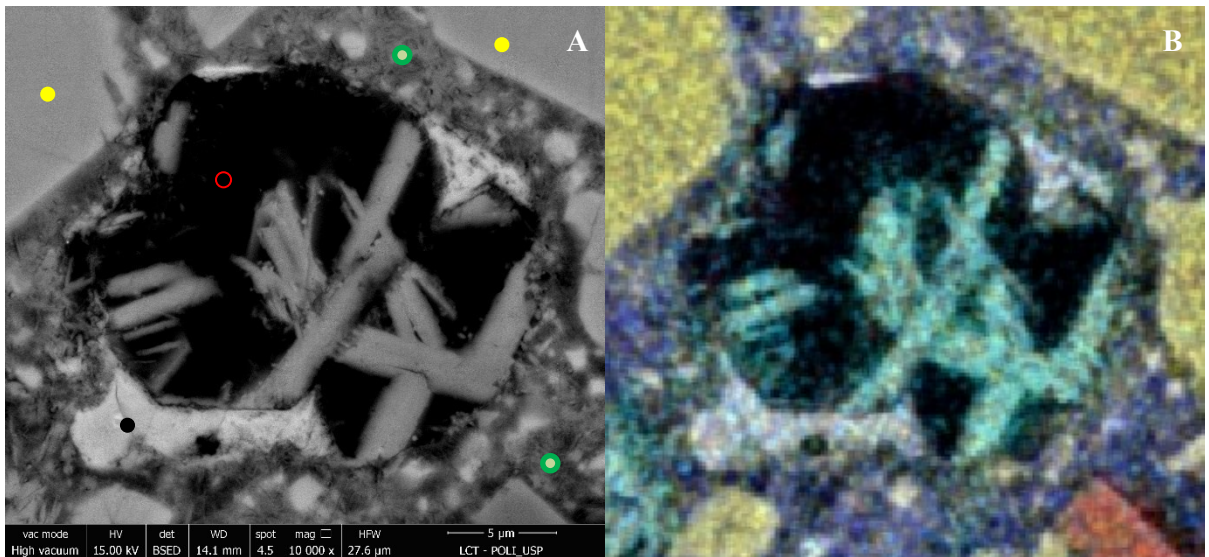


Figura 217 – Pasta de cimento 50F-40/26, área 2A da Figura 174 (A) e da Figura 175 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ○ resina preenchendo vazios.

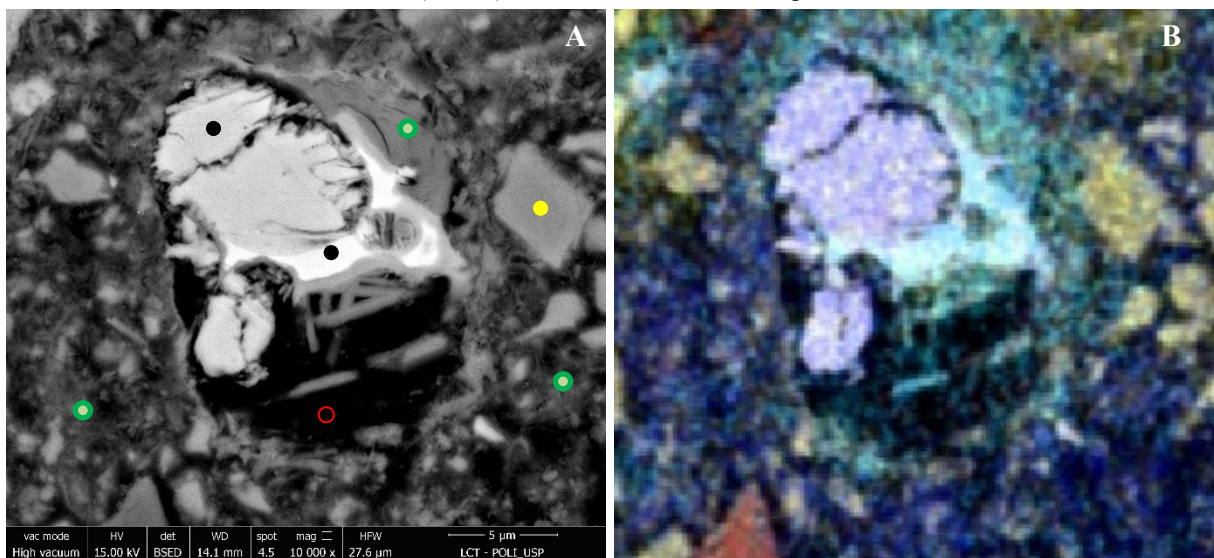


Figura 218 – Pasta de cimento 50F-40/26, área 1F da Figura 174 (A) e da Figura 175 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ○ resina preenchendo vazios.

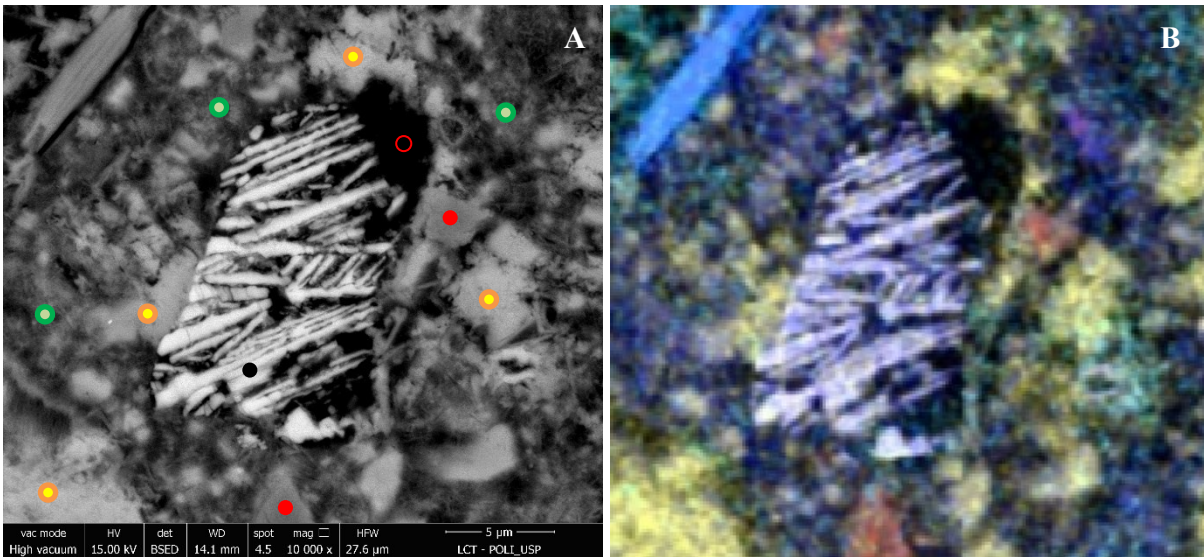


Figura 219 – Pasta de cimento 50F-40/26, área 2F da Figura 174 (A) e da Figura 175 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer dolomítico, ● portlandita (CH), ○ resina preenchendo vazios.

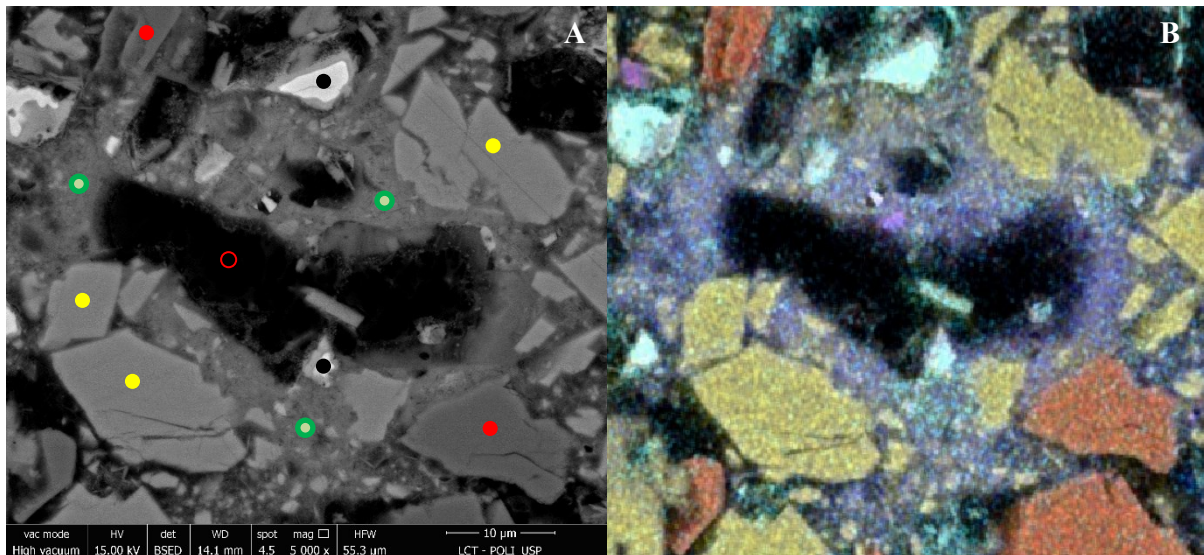


Figura 220 – Pasta de cimento 70F-40/31, área 6F da Figura 176 (A) e da Figura 177 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer dolomítico, ● filer calcítico, ○ resina preenchendo vazios.

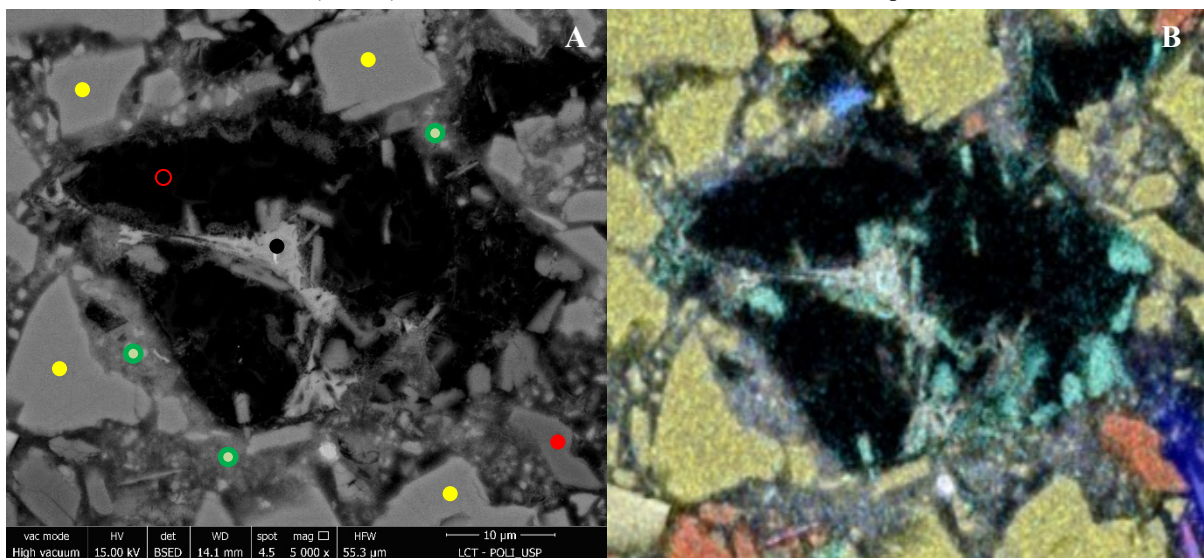


Figura 221 – Pasta de cimento 70F-40/31, área 5E da Figura 176 (A) e da Figura 177 (B). ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● filer calcítico, ● filer dolomítico, ○ resina preenchendo vazios.

As imagens de elétrons retroespalhados foram também base para visualização dos poros das pastas de cimento. Através de análises de imagem, com determinação de *threshold* para poros, pôde-se observar a diferença na quantidade e tamanho de poros entre as pastas. Todas as áreas "pretas" - níveis de cinza de 0 a 75 - nas imagens de BSE foram segmentadas e estão representadas em branco (imagem binária invertida), para melhor visualização, nas Figura 222 e Figura 223.

Deve-se ressaltar que o tamanho de 1 pixel nas imagens de BSE é de $0,138\mu\text{m}$ (138nm) e, portanto, feições menores que $0,019\mu\text{m}^2$ (diâmetro equivalente = $0,156\mu\text{m}$) não foram identificadas.

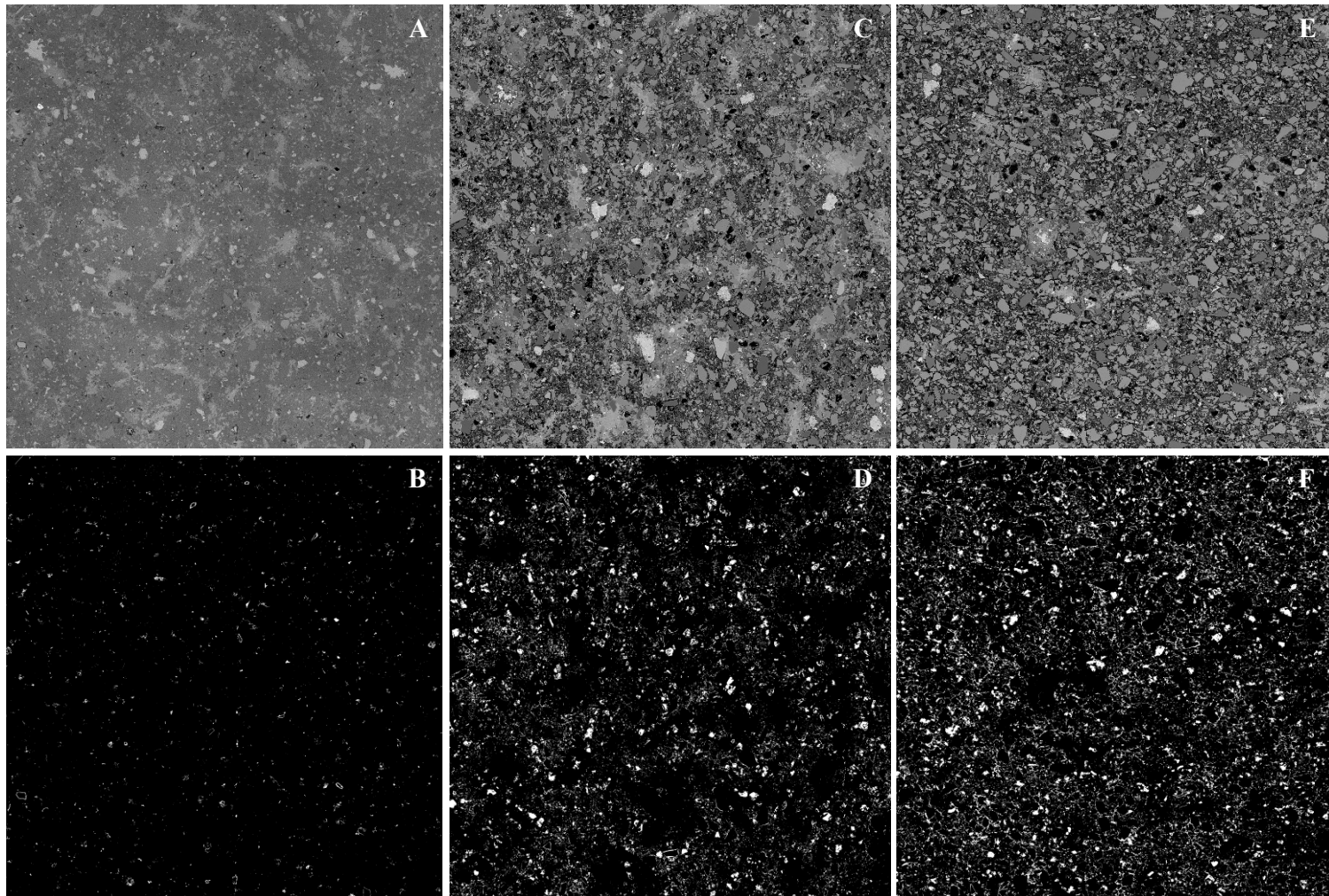


Figura 222 – Imagens de elétrons retroespalhados (linha superior) das pastas de cimento de mesma porosidade total estimada e respectivos poros (linha inferior): áreas em branco determinadas por nível de *threshold* nas imagens binárias. (A e B) pasta referência 0F-40/16 sem adição de filer; (C e D) pasta 50F-40/26 com 50% de filer; (E e F) pasta 70F-40/31 com 70% de filer. Dimensão das imagens: 1038x1044 μm .

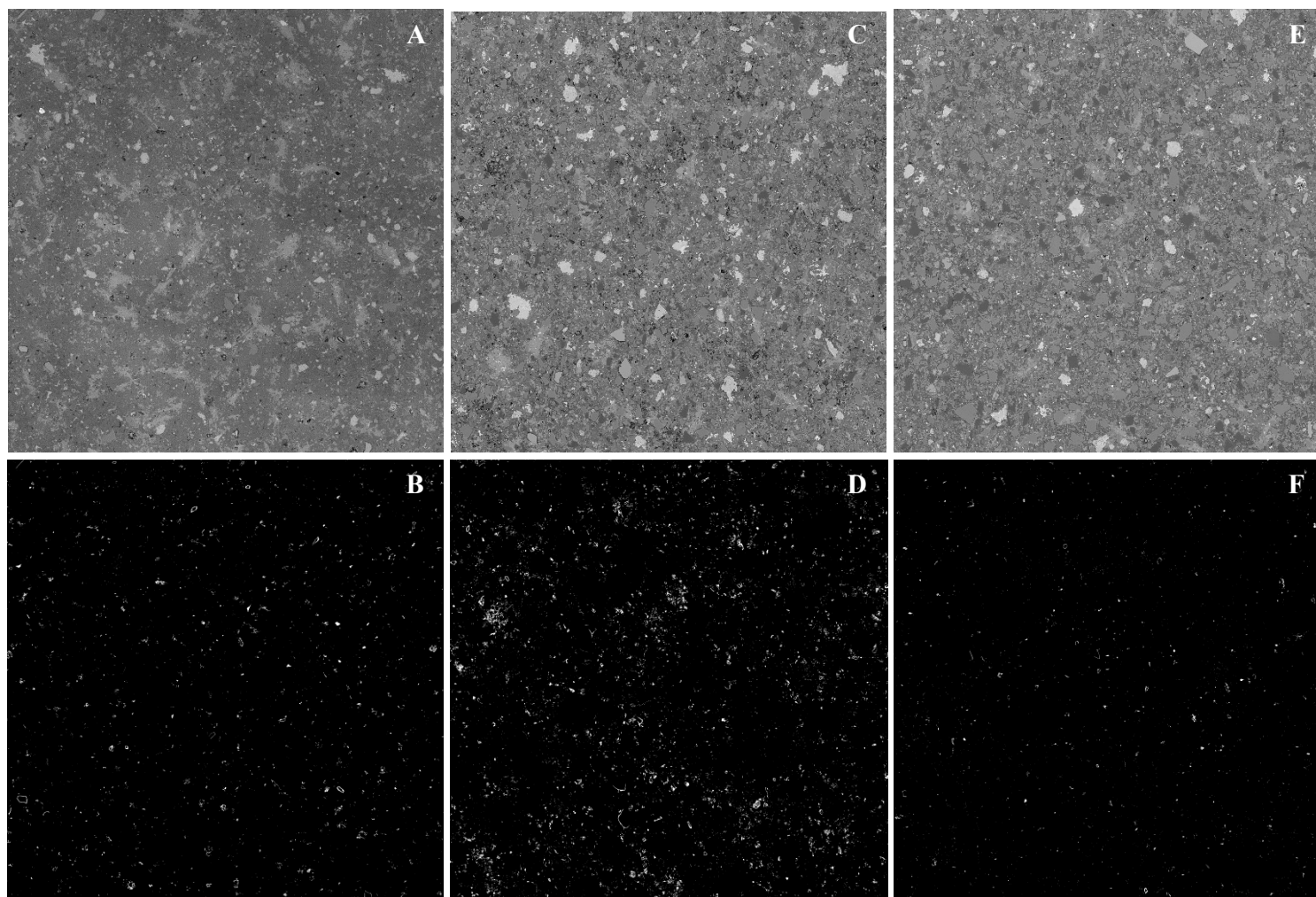


Figura 223 – Imagens de elétrons retroespalhados (linha superior) das pastas de cimento de mesma porosidade capilar estimada e respectivos poros (linha inferior): áreas em branco determinadas por nível de *threshold* nas imagens binárias. (A e B) pasta referência 0F-40/16 sem adição de filer; (C e D) pasta 35F-35/16 com 35% de filer; (E e F) pasta 50F-32/16 com 50% de filer. Dimensão das imagens: 1038x1044 μm .

Conhecendo-se o número de pixels total da imagem binária e o número de pixels dos poros (em branco), pôde-se determinar a porcentagem de poros e de sólidos nas pastas de cimento com base nas imagens de elétrons retroespalhados. A Tabela 18 e a Figura 224 mostram que as pastas de mesma porosidade capilar apresentam porcentagem de poros muito baixa e aproximadamente constante. Ao contrário, as pastas de mesma porosidade total, e capilar crescente, mostram uma tendência de aumento da porcentagem de poros com o aumento do teor de filer, o que remete às altas relações água /cimento destas pastas (Tabela 8). É importante notar que parte dos poros identificados nas pastas 50F-40/26 e 70F-40/31 são *hollow-shells* (item 3.2.2) de tamanho médio 20 μ m.

Tabela 18. Porcentagens de poros e de sólidos das pastas calculadas por análise de imagens binárias.

Pasta de cimento	Teor de filer (% massa)	Poros (px)	Sólidos (px)	Tamanho total da imagem (px)	Poros (%px/px)	Sólidos (%px/px)
0F-40/16	0	540708	56178494	56719202	0.95	99.05
50F-40/26	50	4663904	52255024	56918928	8.19	91.81
70F-40/31	70	7073991	49957929	57031920	12.40	87.60
35F-35/16	35	1420927	55662203	57083130	2.49	97.51
50F-32/16	50	309252	56925088	57234340	0.54	99.46

As imagens binárias foram invertidas, portanto o nível de cinza 255 identifica poros.

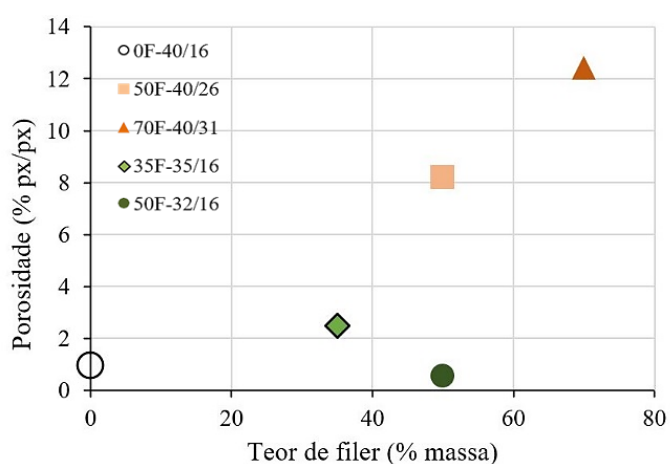


Figura 224 – Porosidade por análise de imagens de MEV em função do teor de filer das pastas de cimento.

Com a individualização dos poros detectados por análise de imagens de elétrons retroespalhados (MEV), foram calculados diâmetro equivalente e esfericidade de cada um (item 4.2.7.2.1). As distribuições discreta e acumulada do tamanho dos poros estão apresentadas na Figura 225.

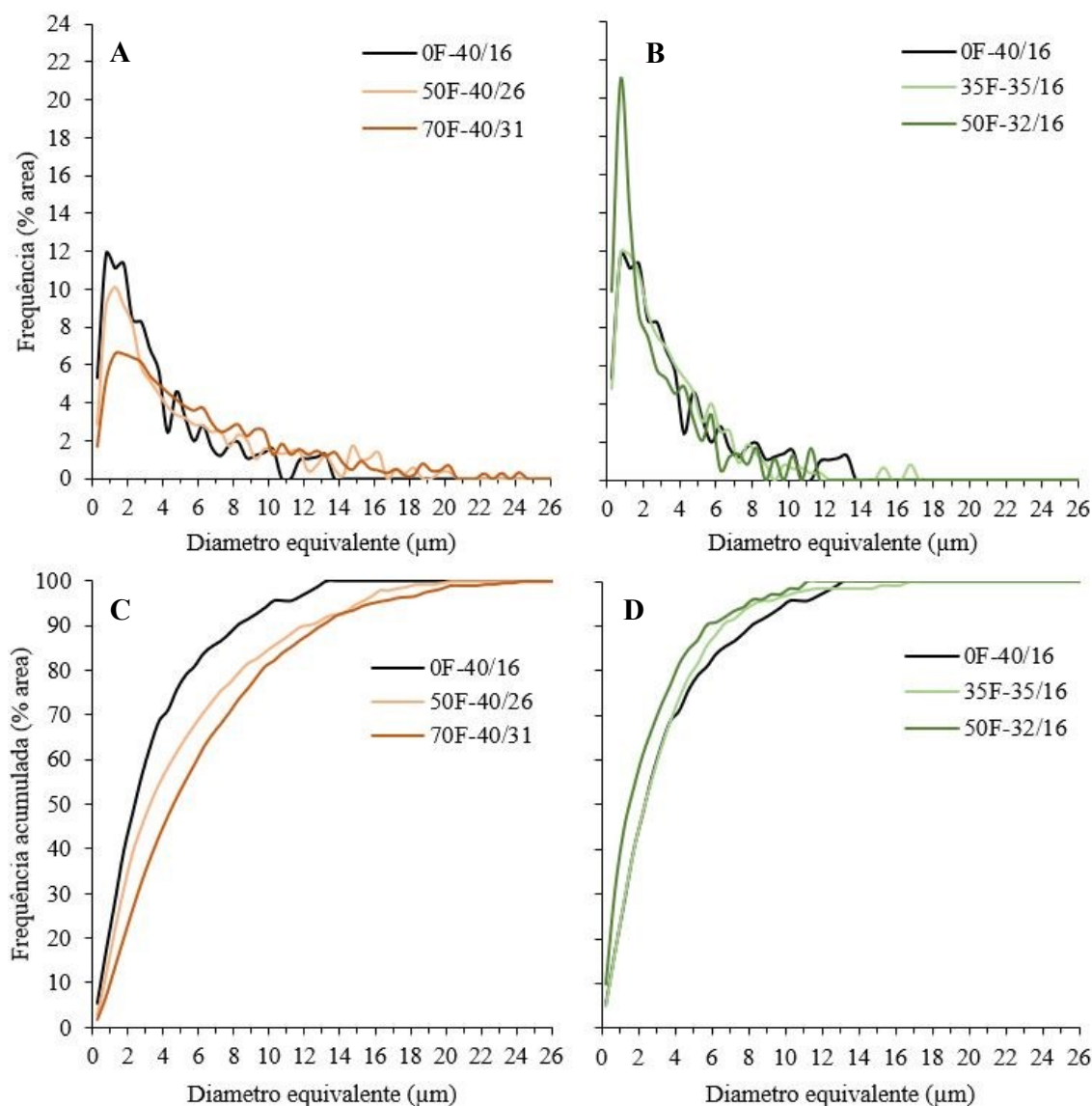


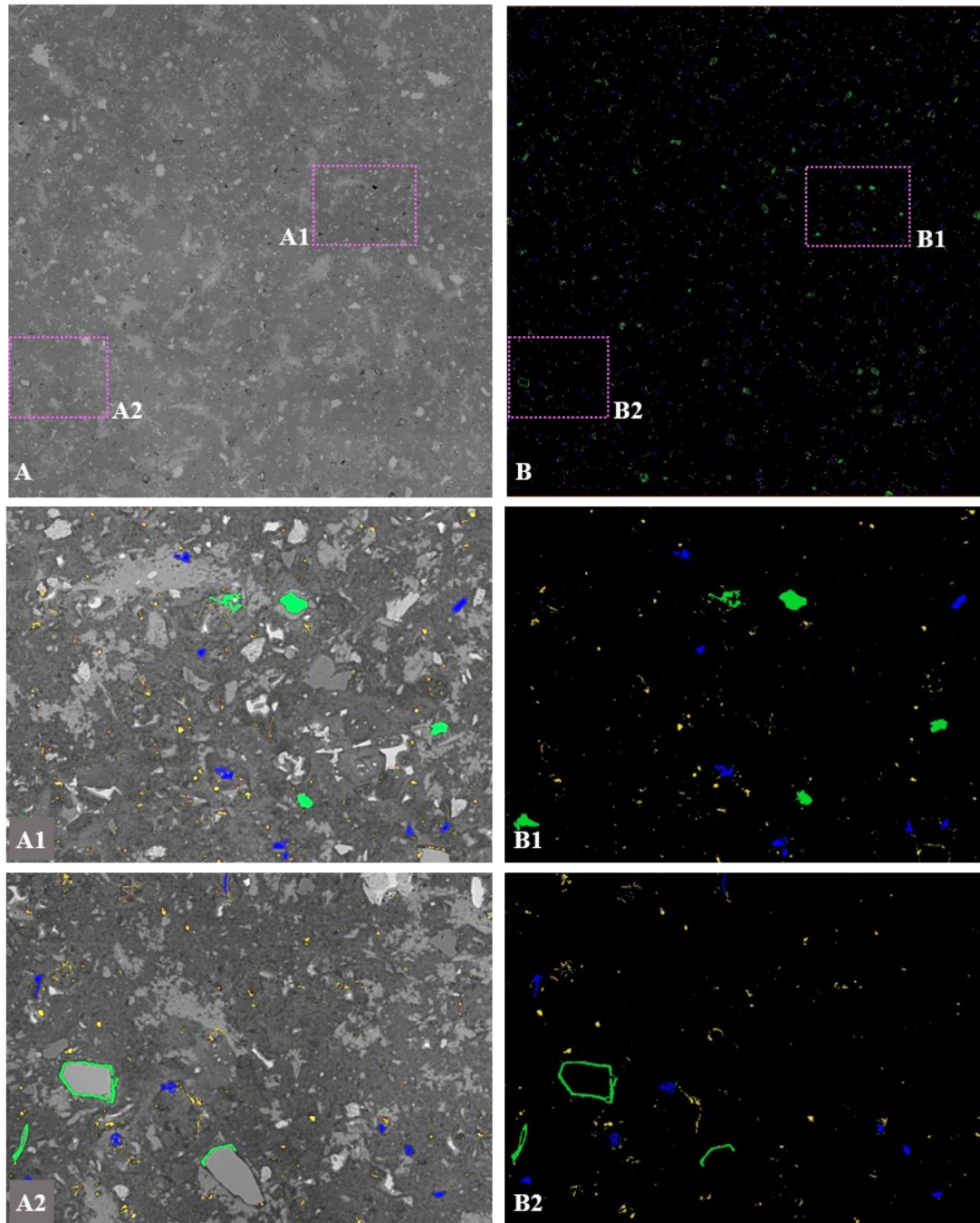
Figura 225 – Distribuições discreta (linha superior) e acumulada (linha inferior) do tamanho dos poros detectados por MEV nas pastas de cimento. (A e C) pastas de mesma porosidade total estimada. (B e D) pastas de mesma porosidade capilar estimada.

As curvas das pastas de mesma porosidade total estimada (Figura 225-A e C) permitem constatar que o tamanho dos poros aumenta com o aumento da porosidade capilar e teor de filer. Na pasta referência (0F-40/16), 50% dos poros têm diâmetro menor de 3μm enquanto nas pastas 50F-40/26 e 70F-40/31 este valor é de 3,5μm e 5μm, respectivamente. O tamanho máximo de poros é 14, 21 e 25μm para as pastas 0F-40/16, 50F-40/26 e 70F-40/31, respectivamente, sendo que apenas 10% dos poros das pastas com filer têm diâmetro entre 14 e 25μm, intervalo que pode representar os *hollow-shells*.

As curvas das pastas de mesma porosidade capilar estimada (Figura 225-B e D) são similares: a maioria dos poros é menor que 10μm sendo que na pasta 50F-40/26 observa-se maior frequência (60%) de poros menores que $2\mu\text{m}$.

Considerando as distribuições de tamanho de poros acima apresentadas, os poros foram classificados em 5 intervalos de diâmetro equivalente: 0-2,5 μm , 2,5-5 μm , 5-10 μm , 10-15 μm , >15 μm . As representações gráficas desta classificação estão nas Figura 226, Figura 227, Figura 228, Figura 229 e Figura 230.

0F-40/16

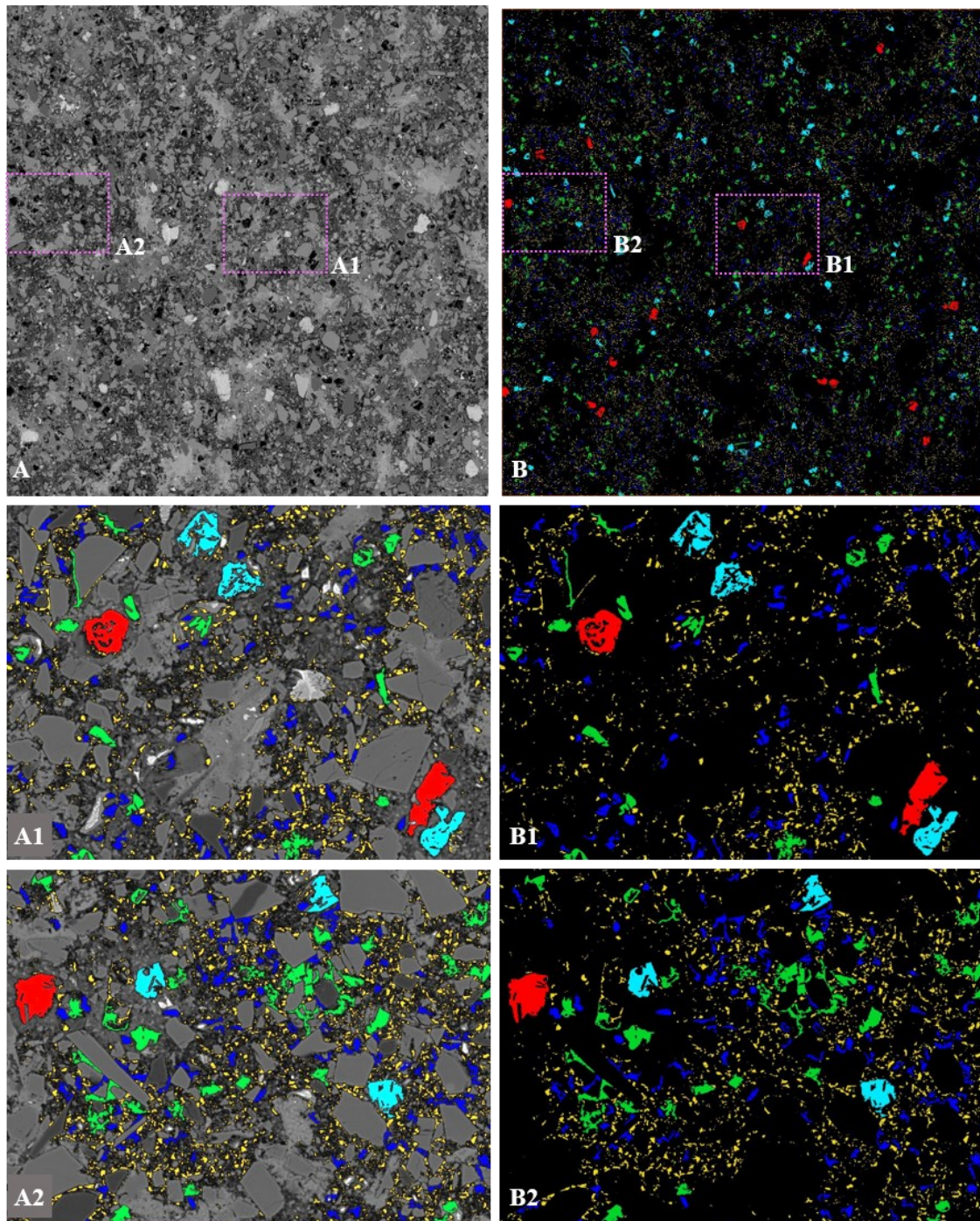


Classes de diâmetro equivalente: ■ 0 – 2,5 μm ■ 2,5 - 5 μm ■ 5 - 10 μm

Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivos poros classificados (B) (ambas 1030x1048 μm).
A1 e A2: detalhes de A com poros identificados. B1 e B2: mesmas áreas de A1 e A2, somente poros.
(cada detalhe com 210x160 μm).

Figura 226 – Representação gráfica dos poros da pasta referência 0F-40/16 identificados e classificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados.

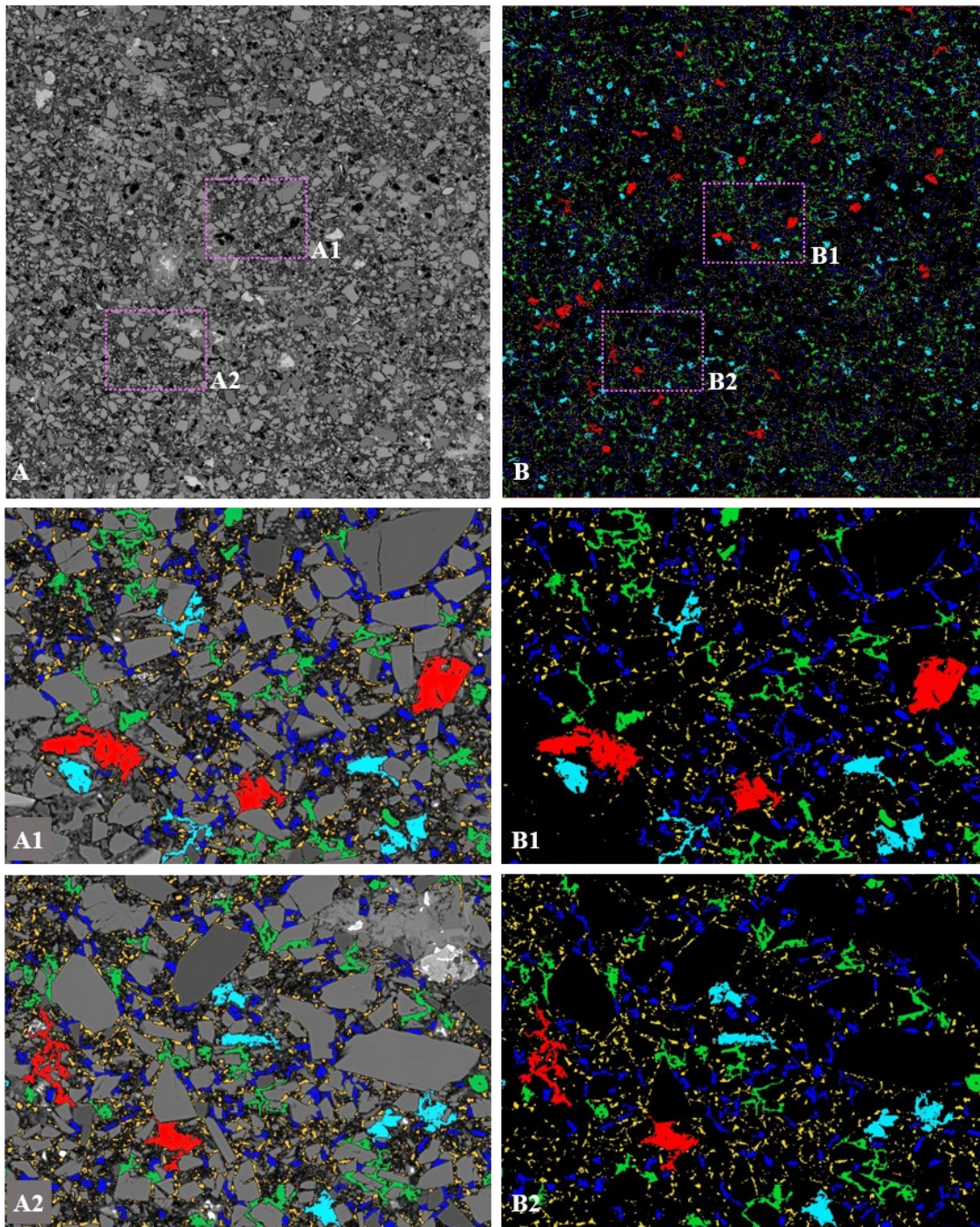
50F-40/26



Classes de diâmetro equivalente: ■ 0 – 2,5 μm ■ 2,5 - 5 μm ■ 5 - 10 μm ■ 10 - 15 μm ■ >15 μm
 Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivos poros classificados (B) (ambas 1030x1048 μm).
 A1 e A2: detalhes de A com poros identificados. B1 e B2: mesmas áreas de A1 e A2, somente poros.
 (cada detalhe com 210x160 μm).

Figura 227 – Representação gráfica dos poros da pasta 50F-40/26 identificados e classificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados.

70F-40/31



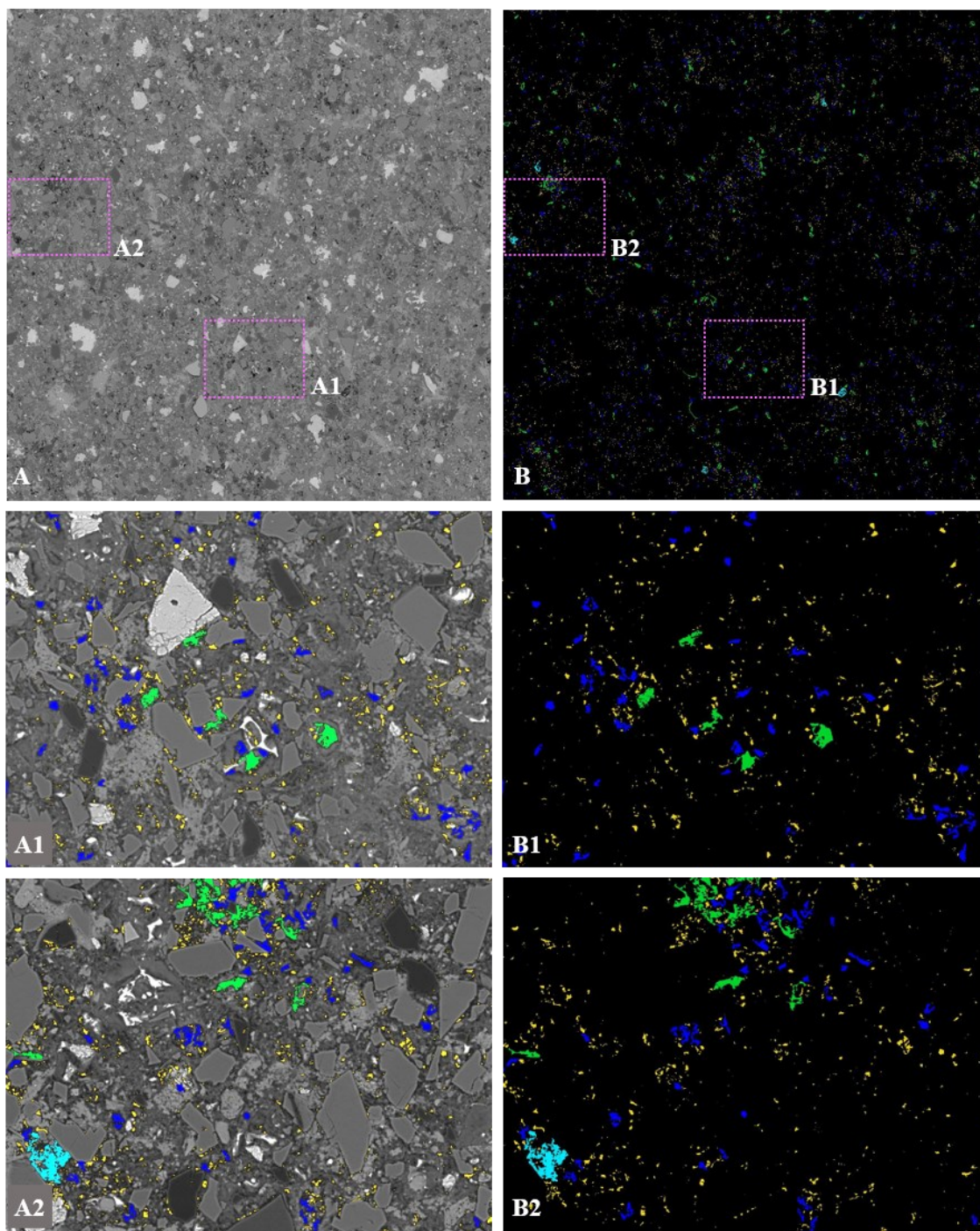
Classes de diâmetro equivalente: 0 - 2,5µm 2,5 - 5µm 5 - 10µm 10 - 15µm >15µm

Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivos poros classificados (B) (ambas 1030x1048µm).

A1 e A2: detalhes de A com poros identificados. B1 e B2: mesmas áreas de A1 e A2, somente poros. (cada detalhe com 210x160µm).

Figura 228 – Representação gráfica dos poros da pasta 70F-40/31 identificados e classificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados.

35F-35/16



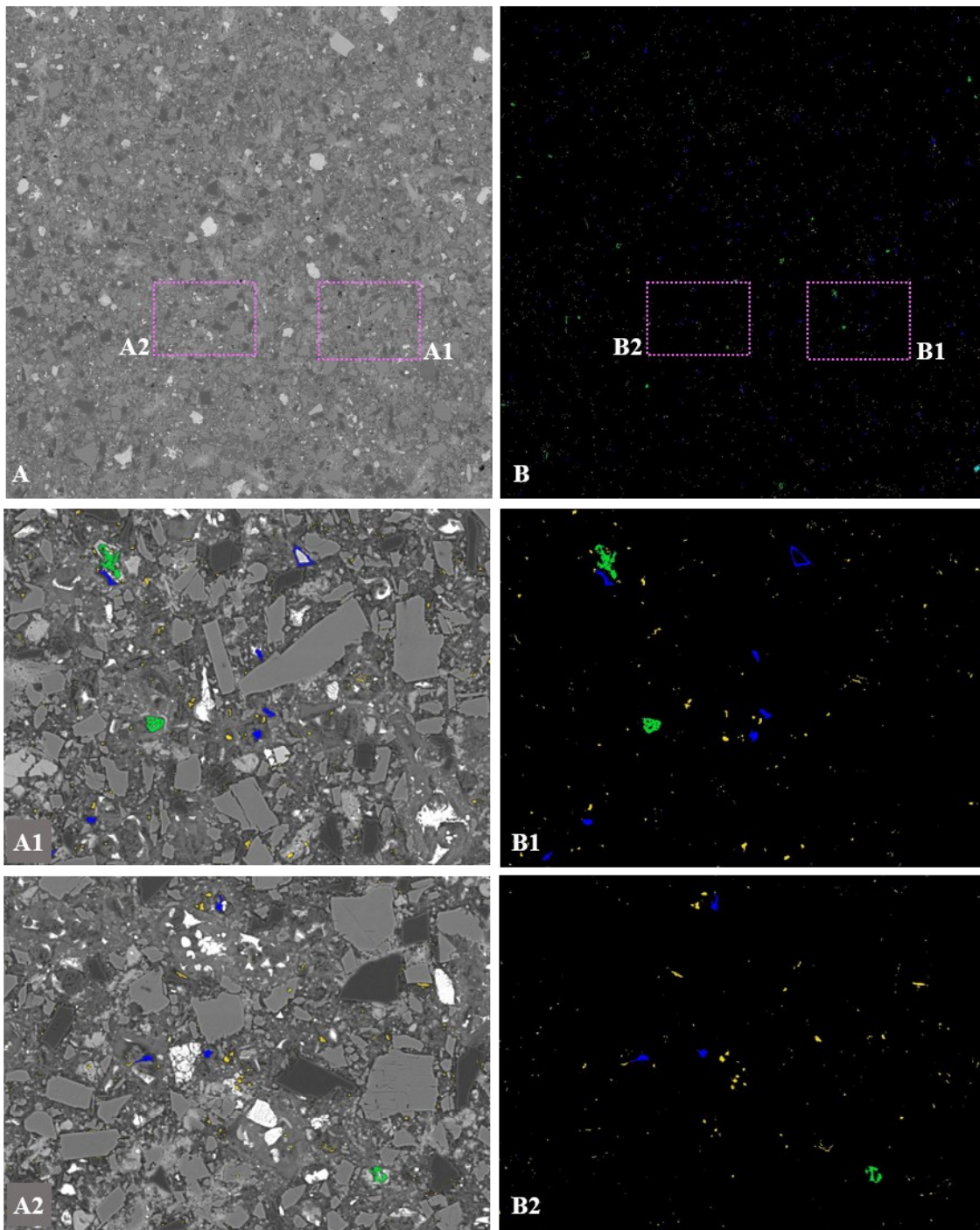
Classes de diâmetro equivalente: ■ 0 – 2,5 μm ■ 2,5 - 5 μm ■ 5 - 10 μm ■ 10 - 15 μm

Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivos poros classificados (B) (ambas 1030x1048 μm).

A1 e A2: detalhes de A com poros identificados. B1 e B2: mesmas áreas de A1 e A2, somente poros. (cada detalhe com 210x160 μm).

Figura 229 – Representação gráfica dos poros da pasta 35F-35/16 identificados e classificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados.

50F-32/16



Classes de diâmetro equivalente: 0 – 2,5 μm 2,5 - 5 μm 5 - 10 μm 10 - 15 μm
 Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivos poros classificados (B) (ambas 1037x1050 μm).
 A1 e A2: detalhes de A com poros identificados. B1 e B2: mesmas áreas de A1 e A2, somente poros.
 (cada detalhe com 210x160 μm).

Figura 230 – Representação gráfica dos poros da pasta 50F-32/16 identificados e classificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados.

Além do tamanho, pôde-se avaliar a forma dos poros através do parâmetro esfericidade (item 4.2.7.2.1). A Figura 231 apresenta a esfericidade em função do diâmetro equivalente de todos os

poros identificados nas imagens de elétrons retroespalhados de cada pasta de cimento. Os 3 gráficos da linha superior comparam as pastas de mesma porosidade total estimada e os 3 da linha inferior, as pastas de mesma porosidade capilar estimada.

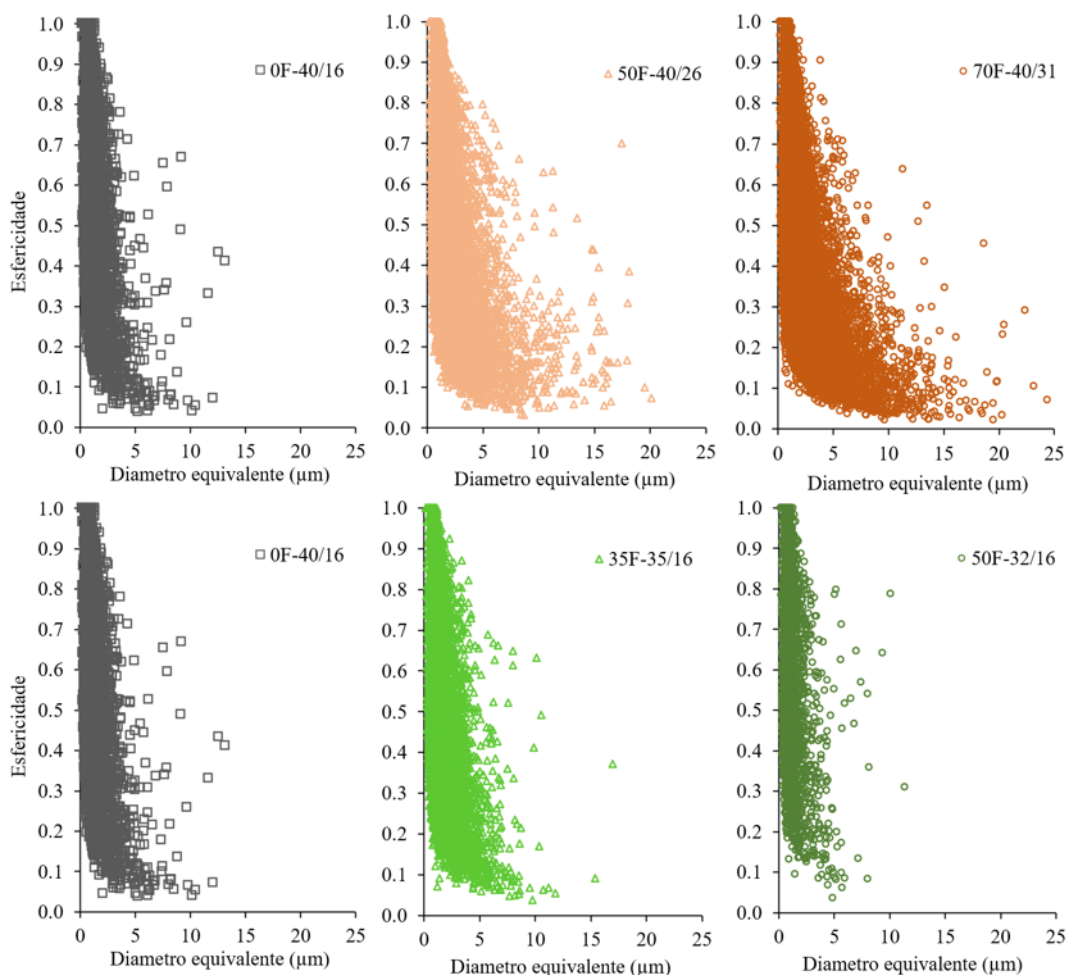


Figura 231 – Esfericidade em função do diâmetro equivalente dos poros identificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados (MEV) das pastas de cimento. Linha superior pastas de cimento com mesma porosidade total estimada. Linha inferior pastas de mesma porosidade capilar estimada.

A relação entre esfericidade e diâmetro equivalente dos poros identificados por análise de imagens de elétrons retroespalhados é bastante similar se compararmos as pastas de mesma porosidade capilar estimada, com poros menores que $10\mu\text{m}$ e esfericidade variando de 0,1 a 1. Já as pastas 50F-40/26 e 70F-40/31 (mesma porosidade total estimada com adição de filer) se destacam por apresentarem poros maiores (chegando a $20\mu\text{m}$ de diâmetro equivalente) e esfericidade também bastante variável. Nota-se também que, para todas as pastas, os poros com alta esfericidade possuem diâmetro equivalente menor que $2,5\mu\text{m}$. É importante lembrar que os parâmetros esfericidade e diâmetro equivalente são calculados baseando-se em dados retirados de imagens 2D o que pode diminuir a representatividade dos resultados.

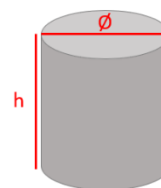
5.1.6 Microtomografia de raios-X (XRM)

Para um melhor entendimento dos resultados obtidos pela técnica, é importante esclarecer que em função do tamanho do pixel das imagens adquiridas, $0,238\mu\text{m}$, pôde-se calcular o volume de 1 voxel: $\sim 0,013\mu\text{m}^3$. A resolução, ou seja, o tamanho da menor feição que foi resolvida nas imagens adquiridas, variou entre as pastas, principalmente em função do longo período de varredura a que ficaram expostas (Tabela 16). Em média, feições menores que 4 pixels, $\sim 0,226\mu\text{m}^2$ em imagens 2D, e menores que 8 voxels, $\sim 0,107\mu\text{m}^3$ em imagens 3D, não foram resolvidas. Com a equação que define o diâmetro equivalente (item 4.2.8.1), pôde-se calcular o diâmetro equivalente de 8 voxels: $0,58\mu\text{m}$.

Para todas as pastas de cimento, o volume de amostra analisado e suas dimensões estão na Tabela 19. A Figura 233 apresenta os tomogramas de 3 seções transversais ao longo do eixo Z (h do volume analisado) de cada pasta.

Tabela 19. Dimensões dos sólidos de pastas de cimento analisados por XRM.

ID da pasta de cimento	Altura (h em μm)	Diâmetro (\varnothing em μm)	Volume (μm^3)
0F-40/16	453,89	442,29	69.735.800
50F-40/26	452,69	415,37	61.342.000
70F-40/31	404,74	422,51	56.747.400
35F-35/16	410,09	444,37	63.600.000
50F-32/16	453,46	433,05	66.787.700



Com o volume do sólido analisado e o volume total de poros identificados em cada pasta, pôde-se calcular a porosidade aplicando-se a ferramenta *Volume Fraction* do software Avizo (Figura 154) que calcula a relação entre os 2 volumes. A Figura 232 mostra as porosidades das pastas de cimento por XRM. É importante lembrar que o menor poro resolvido tem diâmetro equivalente a $0,58\mu\text{m}$.

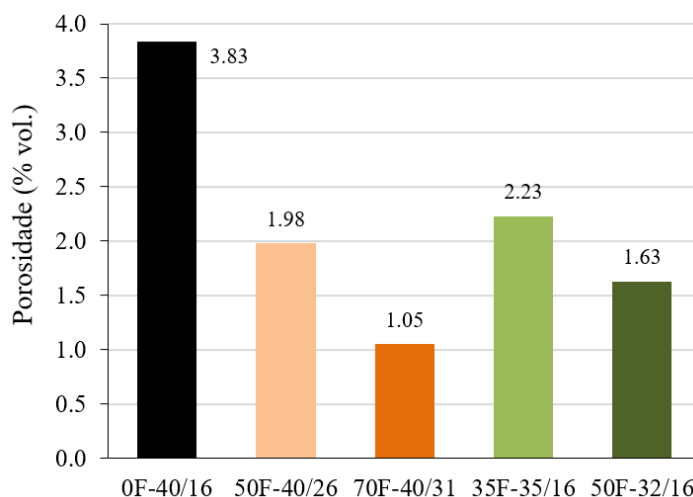


Figura 232 – Porosidade por microtomografia de raios-X das pastas de cimento estudadas.

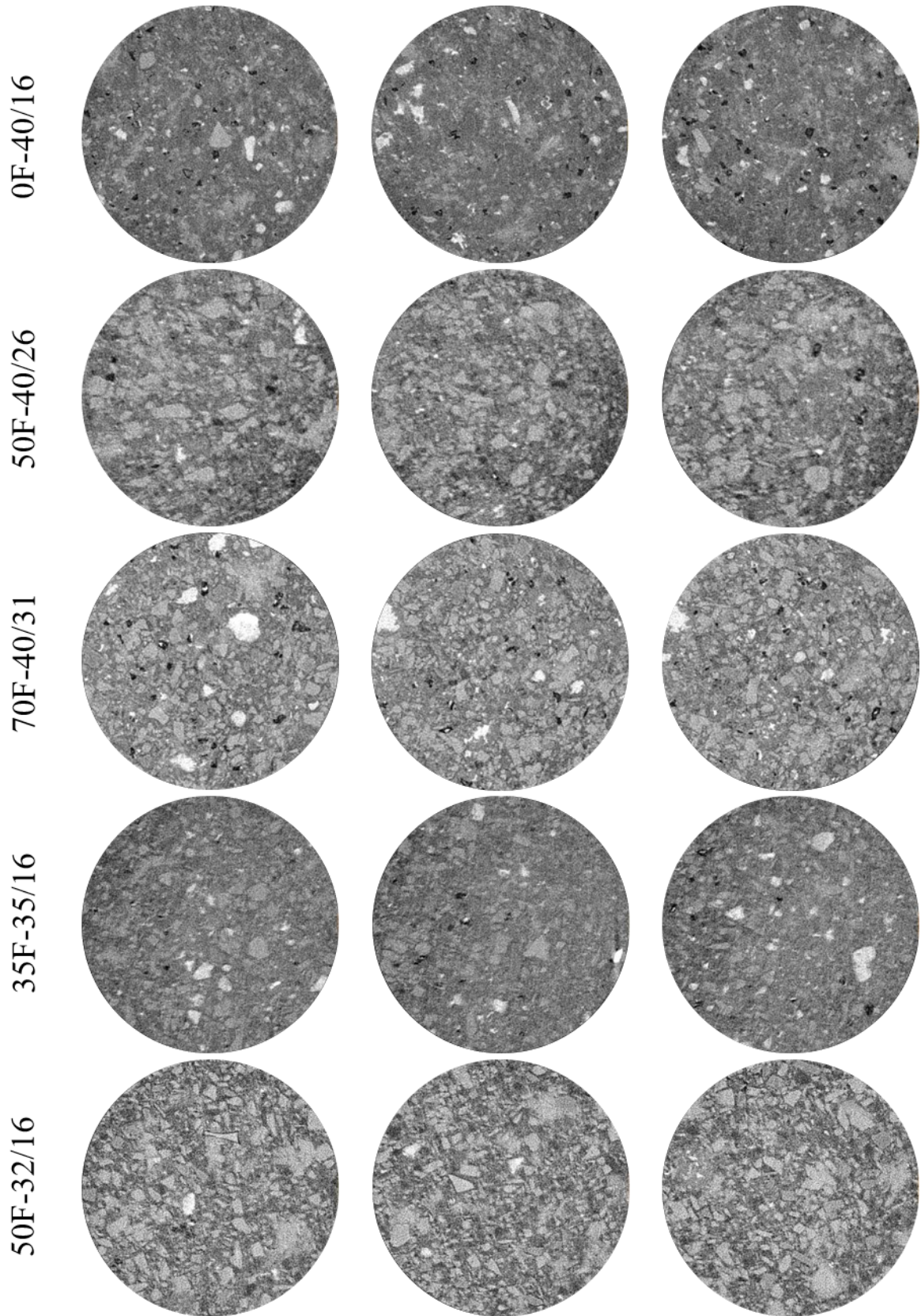


Figura 233 – Tomogramas de 3 seções transversais (fatias) das pastas de cimento estudadas. Diâmetro médio $\varnothing \sim 430 \mu\text{m}$.

As porosidades das pastas por XRM mostram alta correlação com o teor de filer adicionado e com o volume de sólido hidratado de cada pasta, com coeficientes de correlação $R^2=0,978$ e $R^2=0,881$ respectivamente, como mostra a Figura 234.

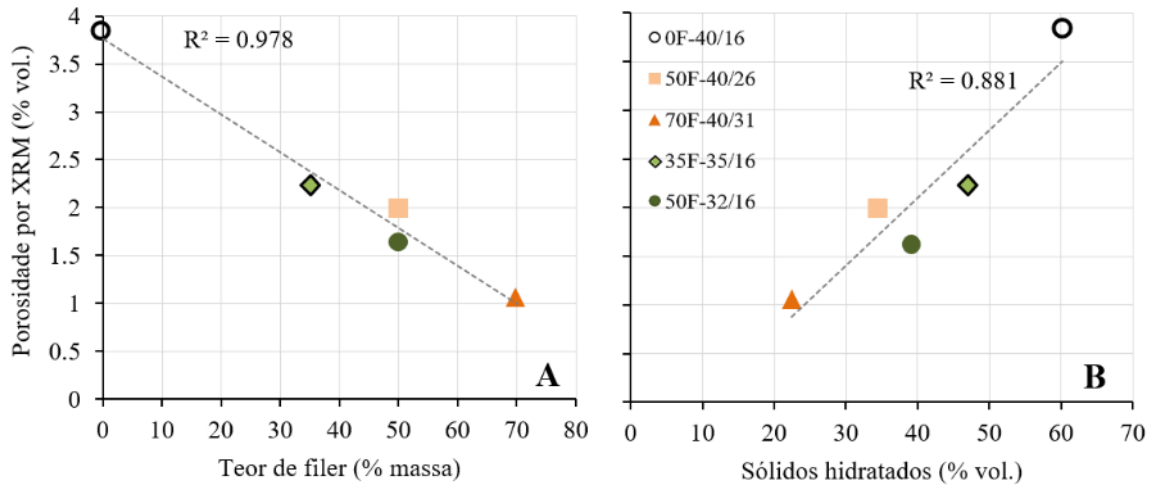


Figura 234 – Relação entre a porosidade das pastas de cimento por XRM e o teor de filer (A) e o volume de sólidos hidratados das pastas (B).

Apesar da correlação apresentada na Figura 234-A ser alta, ela não é confirmada com medidas experimentais obtidas por outras técnicas. A pasta com maior teor de filer adicionado (70F-40/31) e maior relação água / cimento - 1,05 - (Tabela 8) deveria também, por esta técnica, indicar o maior volume de poros, ou seja, a maior porosidade (como ilustra a Figura 235). Os resultados obtidos evidenciam as limitações da técnica para estimar porosidade de pastas de cimento apesar da alta resolução aqui alcançada (item 4.2.8.1 e Tabela 16).

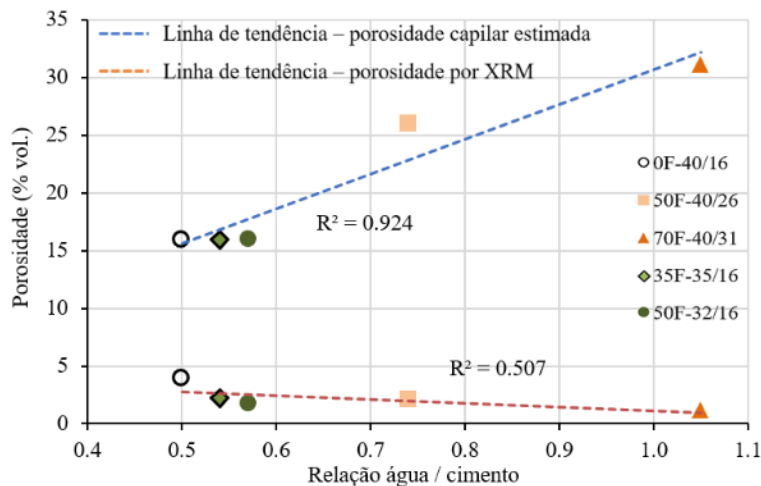


Figura 235 – Porosidade em função da relação água / cimento. Linha de tendência azul tracejada é referente aos dados estimados de porosidade capilar e linha de tendência laranja é referente aos dados obtidos por XRM.

Com a individualização dos poros detectados por XRM, foram calculados volume, diâmetro equivalente e esfericidade de cada um (item 4.2.8.1). As distribuições discreta e acumulada do tamanho dos poros estão apresentadas na Figura 236.

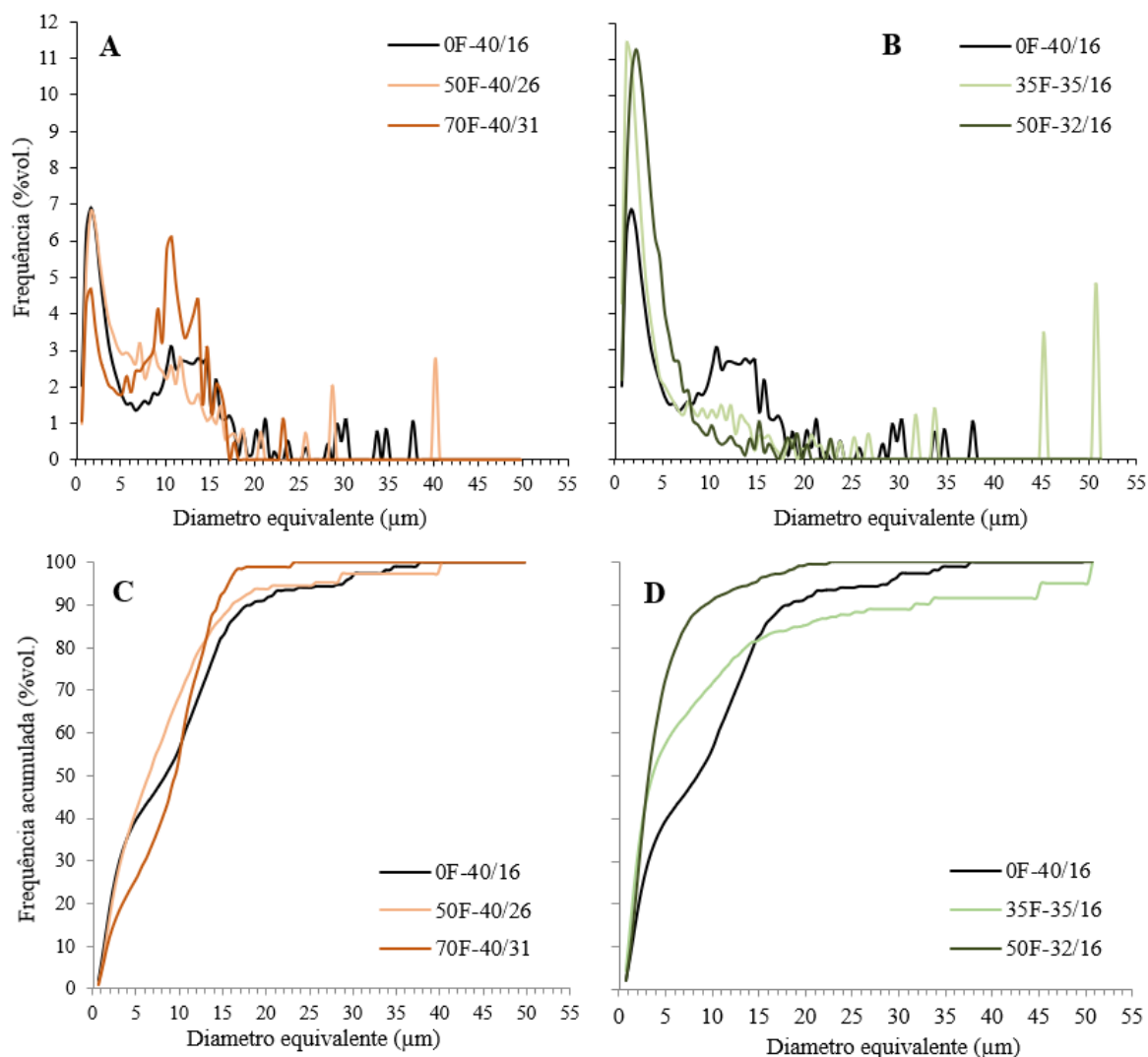


Figura 236 – Distribuições discreta (linha superior) e acumulada (linha inferior) do tamanho dos poros detectados por XRM nas pastas de cimento. (A e C) pastas de mesma porosidade total estimada. (B e D) pastas de mesma porosidade capilar estimada.

As pastas de mesma porosidade total estimada (Figura 236-A) mostram 2 grupos principais de tamanhos de poros: entre 0,58 e cerca de 5 μm e entre 7 e cerca de 15 μm, diferente das pastas 35F-35/16 e 50F-32/16 (Figura 236-B) que mostram o principal grupo de poros entre 0,58 e cerca de 6 μm. É relevante observar os picos de frequência relativos a diâmetros de poros maiores que 30 μm: podem ser um artifício de cálculo que soma volumes de poros menores conectados resultando em um valor de diâmetro equivalente maior.

Em função da distribuição do tamanho de poros (diâmetro equivalente) e dos principais grupos identificados, foram determinadas 5 classes para facilitar a visualização dos poros detectados: 0,5-2 μm, 2-7 μm, 7-15 μm, 15-25 μm, >25 μm. A Figura 237 apresenta as porosidades por XRM das pastas de cimento e as porcentagens de quanto cada 1 das 5 classes de poros representa da porosidade total obtida.

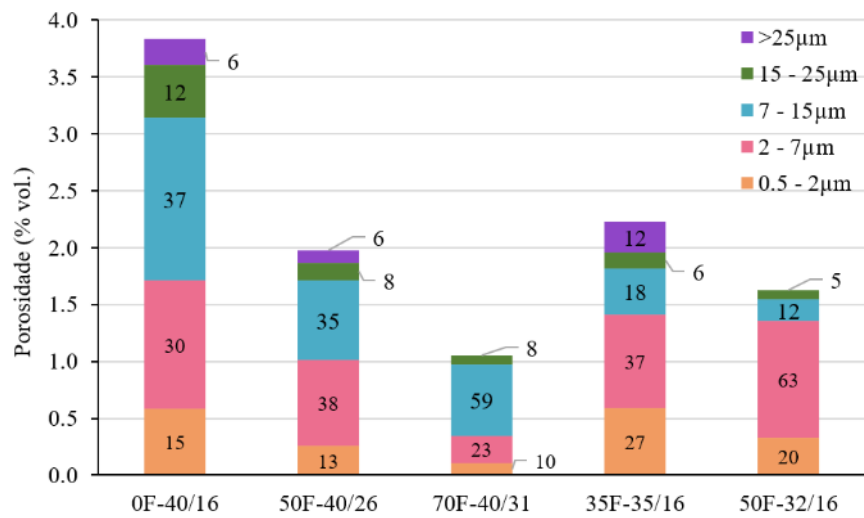


Figura 237 – Porosidade por XRM das pastas de cimento e sua distribuição em função das 5 classes de tamanho de poros. Etiquetas indicam porcentagem da porosidade.

Com os poros classificados e com o quanto cada 1 das 5 classes representa da porosidade obtida por XRM, obteve-se a representação gráfica dos poros, através do software AVIZO, apresentada na Figura 238.

Vale ressaltar que as cores de cada classe no gráfico da Figura 237 remetem às cores dos poros representados graficamente na Figura 238.

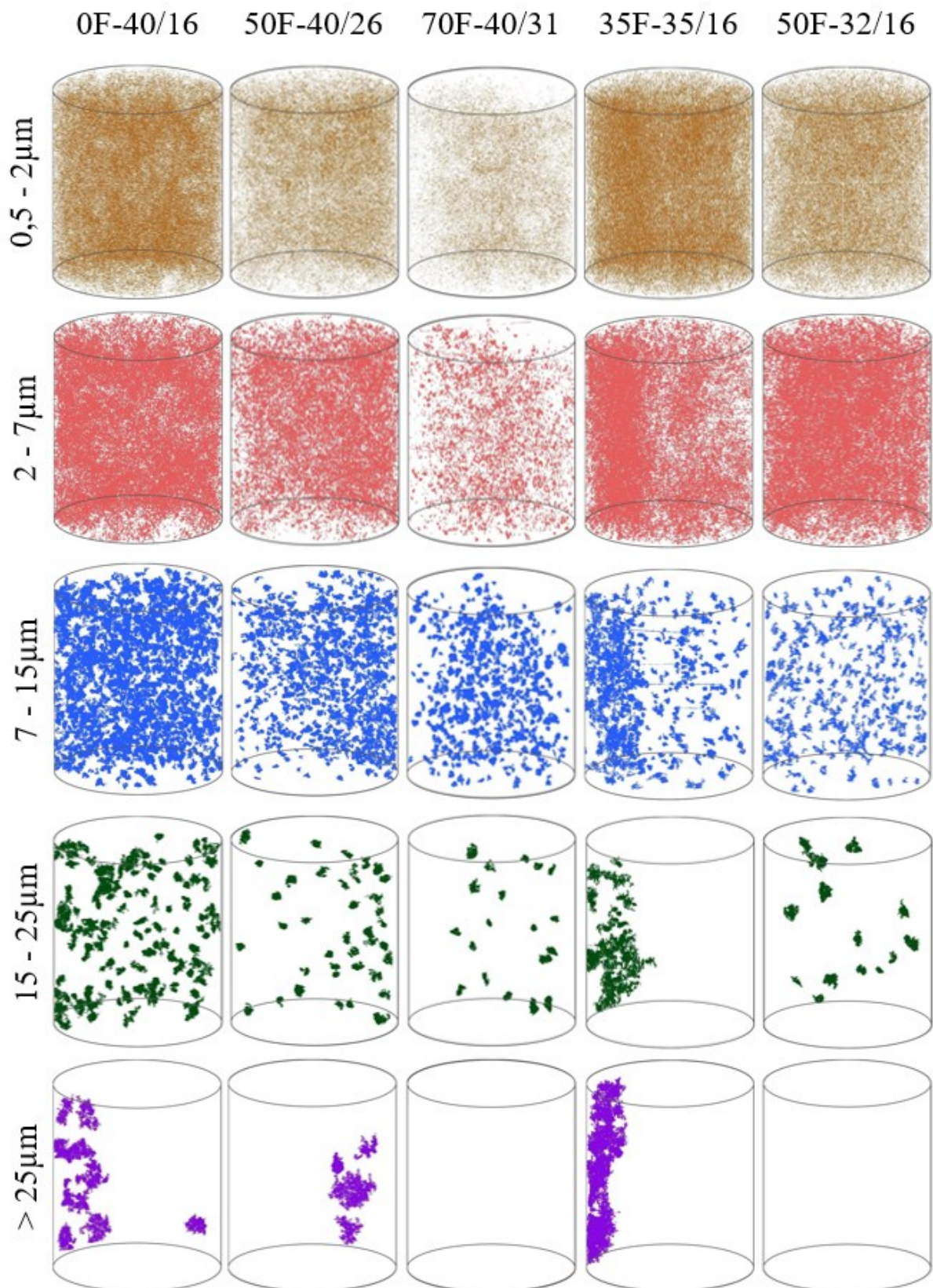


Figura 238 – Representação gráfica dos poros detectados por XRM das pastas de cimento (coluna) em 5 classes de tamanho de poros (linha). A altura média dos sólidos é de 435 μm e o diâmetro médio é de 430 μm .

Observando-se a Figura 238, quatro aspectos chamam a atenção:

1. Os sólidos das pastas de mesma porosidade capilar estimada são visualmente similares nas 2 classes de poros menores ($0,5$ a $2\mu\text{m}$ e 2 a $7\mu\text{m}$). Essa similaridade é somente visual, uma vez que os volumes de poros destas pastas, na classe $0,5 - 2\mu\text{m}$ variam até 55% e na classe $2 - 7\mu\text{m}$, até 65% (Figura 239).

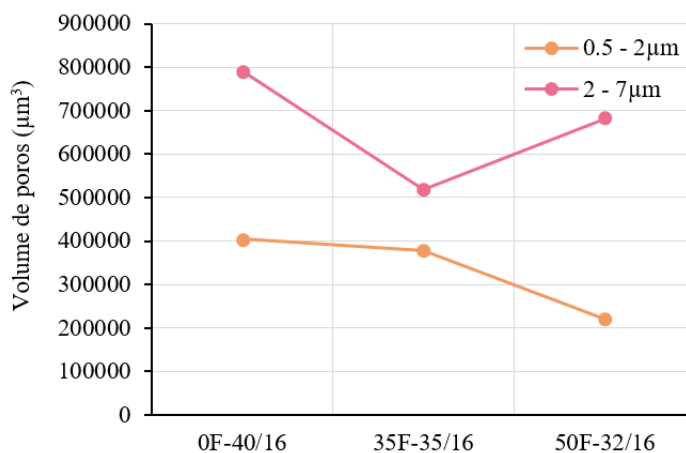


Figura 239 – Volume de poros detectados por XRM de 2 classes de tamanho para as pastas de mesma porosidade capilar estimada.

2. Os sólidos das pastas de mesma porosidade total estimada mostram visualmente uma diminuição do volume de poros detectados por XRM com o aumento do teor de filer e da porosidade capilar. A Figura 240 mostra esta correlação para as 5 classes de tamanho de poros. Mesmo assim, esperava-se comportamento oposto pois a porosidade capilar dessas pastas aumenta com o aumento do teor de filer (Figura 235). Essa correlação, mesmo que de apenas 3 pontos, traduz numericamente o que se observa na Figura 238 mas não representa a microestrutura das pastas, uma vez que a técnica XRM detectou apenas uma pequena parcela da porosidade (capilares grandes não detectados por outras técnicas). Dos 40% de porosidade total estimada, apenas 3,83%, 1,98% e 1,05% são detectados nas pastas 0F-40/16, 50F-40/26 e 70F-40/31, respectivamente (Figura 232).

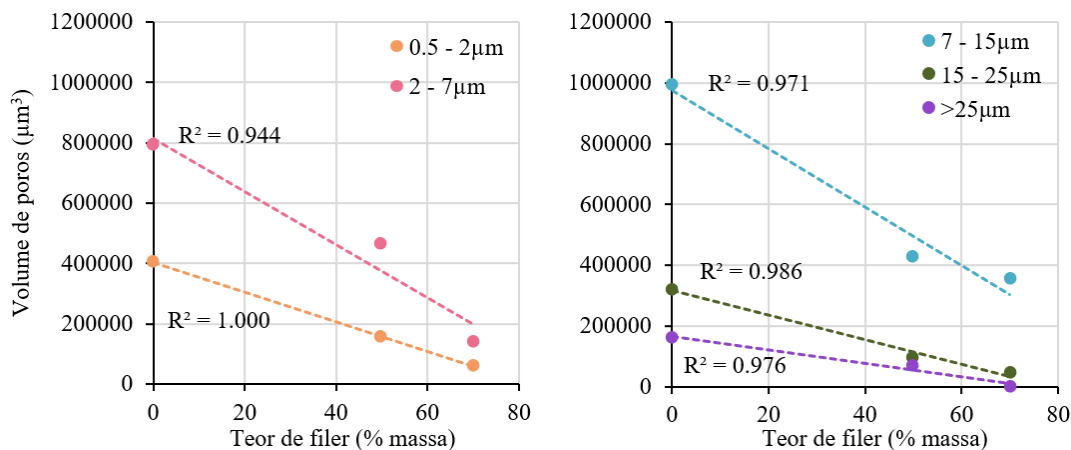


Figura 240 – Volume de poros detectados por XRM das 5 classes de tamanho em função do teor de filer das pastas de mesma porosidade total estimada.

3. Os sólidos da amostra 35F-35/16, em todas as classes de tamanho de poros, apresentam acúmulos de poros preferenciais em 1 dos lados do sólido. Provavelmente, indicam que houve segregação de fases da amostra durante o período de cura. Os picos de frequência de poros com diâmetros equivalentes maiores que $40\mu\text{m}$ na Figura 236-B podem corresponder à esta segregação.

4. Os poros maiores que $15\mu\text{m}$ representam uma parcela da porosidade das pastas obtida por XRM entre 5% e 18%. Para as pastas 70F-40/31 e 50F-32/16 não foram identificados poros maiores de $25\mu\text{m}$.

Além do tamanho, pôde-se avaliar a forma dos poros através do parâmetro esfericidade (item 4.2.8.1). A Figura 241 apresenta a esfericidade em função do diâmetro equivalente de todos os poros identificados em cada pasta de cimento, considerando-se todo o volume de sólido analisado (Tabela 19) e o diâmetro equivalente mínimo ao da menor feição resolvida ($0,58\mu\text{m}$). Os 3 gráficos da linha superior comparam as pastas de mesma porosidade total estimada e os 3 da linha inferior, as pastas de mesma porosidade capilar estimada.

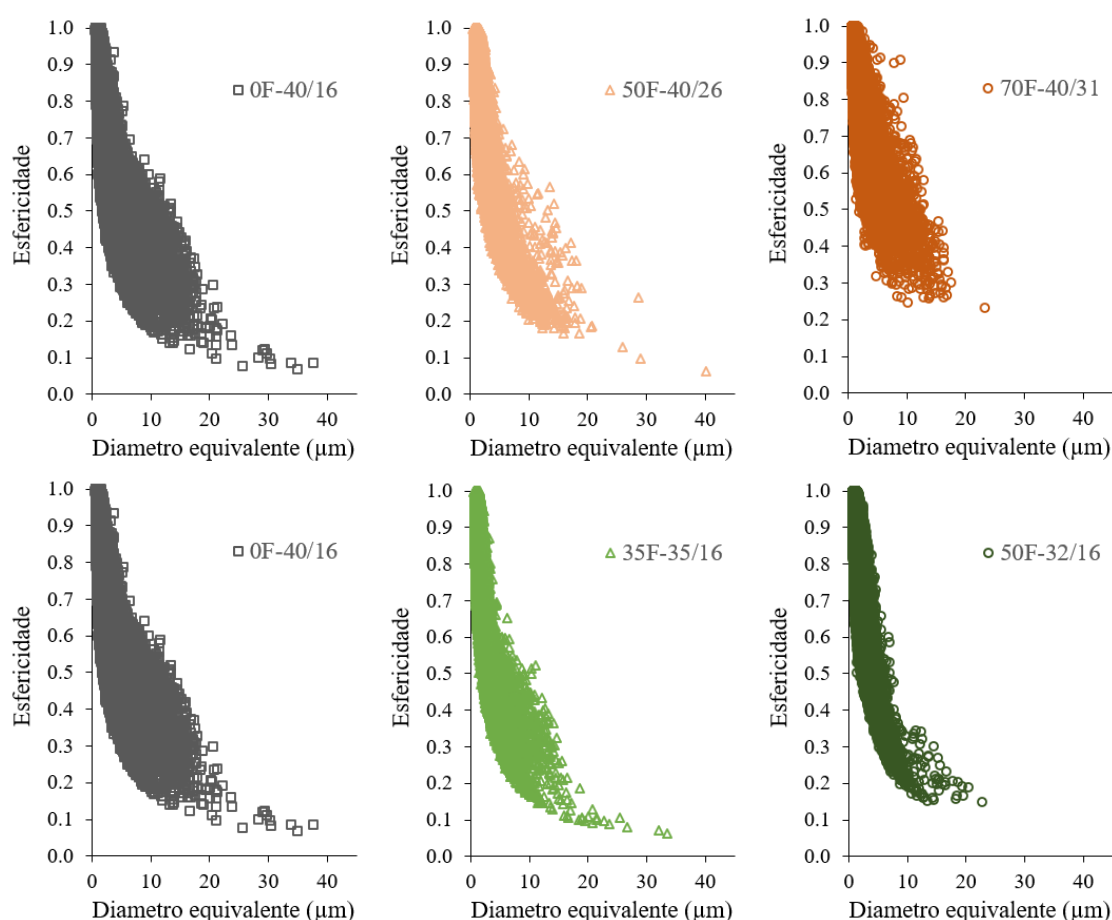











Figura 241 – Esfericidade em função do diâmetro equivalente de todos os poros identificados por XRM. Linha superior, pastas de cimento com mesma porosidade total estimada. Linha inferior, pastas de mesma porosidade capilar estimada.

As pastas com maiores teores de filer (50% e 70%) possuem menor quantidade de poros com baixa esfericidade (0 a 0,2), sendo que os poros da pasta 70F-40/31 têm todos esfericidade acima

de 0,2. Nota-se também que, para todas as pastas, os poros com alta esfericidade possuem diâmetro equivalente menor que $10\mu\text{m}$. As esfericidades dos poros, agrupados em 5 classes de esfericidade, podem ser vistas na Figura 242. Os poros de cada classe são separados em intervalo de 0,1 e são indicados por 2 cores: vermelho para o menor intervalo e azul para o maior.

Observando-se a Figura 241 e Figura 242 nota-se que a primeira classe de esfericidade (0 - 0,2) deveria apresentar, de acordo com a definição de esfericidade, poros ou estrutura de poros alongados (Tabela 20). As únicas estruturas alongadas visíveis, na pasta 35F-35/16, são artefatos da técnica que foram identificados pela aplicação do *threshold* durante o processamento de imagens para identificação dos poros (item 5.3 - Figura 271).

Tabela 20. Exemplos de formas geométricas e suas respectivas esfericidades.

Objeto		VOLUME	Área	Esfericidade
cone: $h = 2\sqrt{2}r$		$\frac{2\sqrt{2}}{3}\pi r^3$	$4\pi r^2$	$\approx 0,794$
cilindro: $h = 2r$		$2\pi r^3$	$6\pi r^2$	$\approx 0,874$
toro: $R = r$		$2\pi^2 r^3$	$4\pi^2 r^2$	$\approx 0,894$
esfera		$4/3(\pi r^3)$	$4\pi r^2$	1
icosaedro: 20 faces		$\frac{5}{12}(3 + \sqrt{5})s^3$	$5\sqrt{3}s^2$	$\approx 0,939$
dodecaedro: 12 faces		$\frac{1}{4}(15 + 7\sqrt{5})s^3$	$3\sqrt{25 + 10\sqrt{5}}s^2$	$\approx 0,910$
octaedro: 8 faces		$\frac{1}{3}\sqrt{2}s^3$	$2\sqrt{3}s^2$	$\approx 0,846$
cubo: 6 faces		s^3	$6s^2$	$\approx 0,806$
tetraedro: 4 faces		$\frac{\sqrt{2}}{12}s^3$	$\sqrt{3}s^2$	$\approx 0,671$

Fonte: THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2018.

Apesar da visualização 3D de Figura 242 ser representada por classes de esfericidade, nota-se que abaixo do valor 0,6 não se distingue poros ou estruturas alongadas, mas sim sistemas interconectados. Isso faz com que o software considere cada um desses sistemas um volume único e, conseqüentemente, determine por esse volume um valor de esfericidade. Provavelmente a resolução atingida não permitiu a individualização dos poros reais.

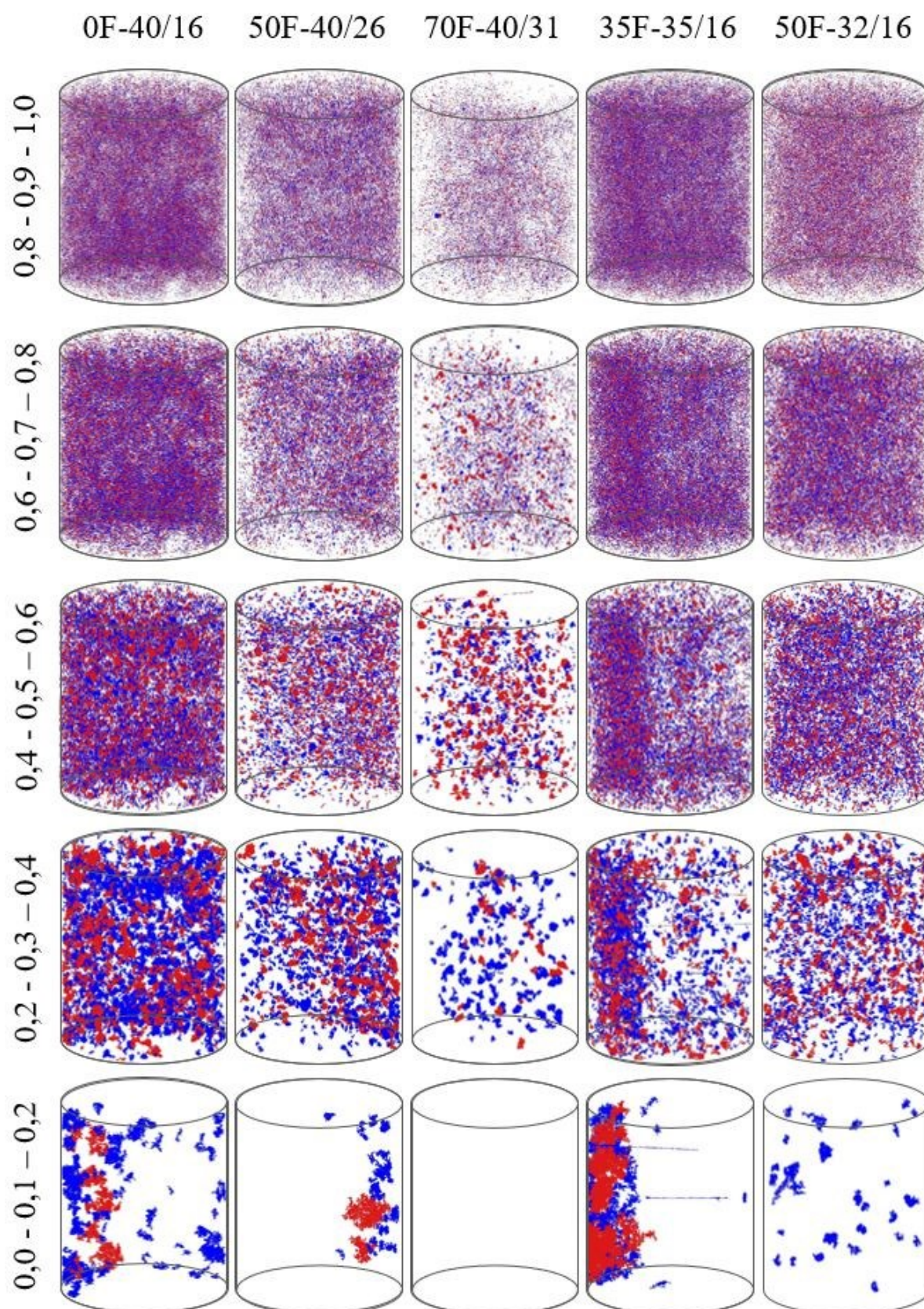


Figura 242 – Representação gráfica dos poros das pastas de cimento (coluna) detectados por XRM agrupados em 5 classes de esfericidade (linha). Vermelho para o menor intervalo e azul para o maior. A altura média dos sólidos é de 435 μ m e o diâmetro médio é de 430 μ m.

5.2 Concretos

5.2.1 Resistência à compressão uniaxial (RC)

A Figura 243 mostra a correlação entre a resistência à compressão dos concretos aos 28 dias e a porosidade total (A) e o teor de filer (B).

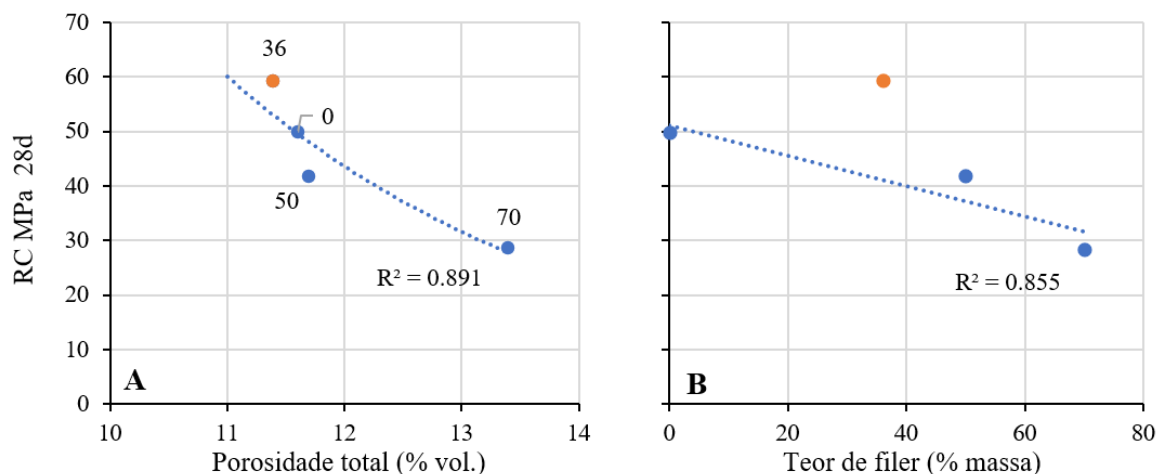


Figura 243 – Resistência à compressão dos concretos aos 28 dias *versus* porosidade total (A) e teor de filer (B). As etiquetas, em A, indicam teor de filer. Marcadores azuis, família de concretos NAT; marcador laranja, concreto LEAP.

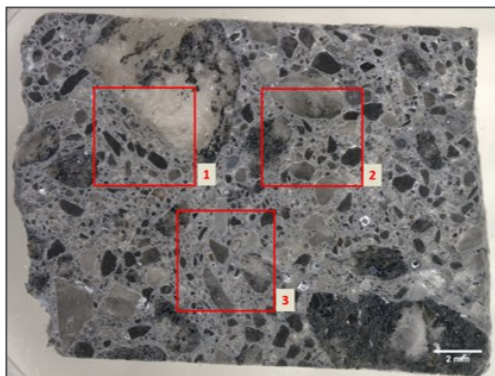
A Figura 243-A mostra que quanto maior a porosidade total, menor a resistência. A Figura 243-B indica que na família de concretos NAT, quanto maior o teor de filer, menor a resistência, o que não acontece com o concreto LEAP: com 36% de filer adicionado, mostrou a maior resistência à compressão de todos os concretos estudados. Esta característica deve-se à baixa porosidade, resultante do alto grau de empacotamento de seus constituintes.

5.2.2 Zona de transição na interface agregado - pasta de cimento - ITZ

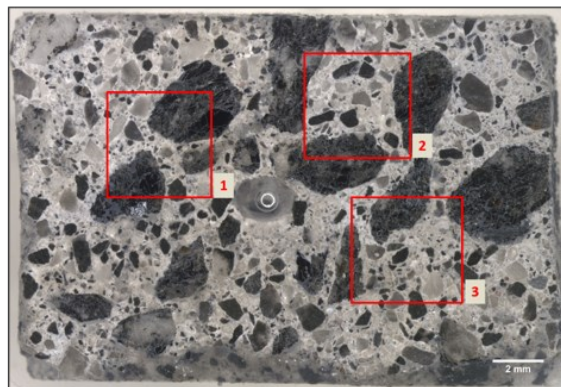
Assim como nas seções polidas de pastas de cimento, nas seções de concreto as superfícies dos agregados, dos fileres e dos grãos anidros de cimento eram lisas e sem riscos profundos. Poucas áreas nas seções polidas mostraram pequenos pontos de destacamento. Os desníveis (relevo) entre agregados e pasta de cimento foram quase inexistentes, preservando sua interface e permitindo uma análise confiável de sua porosidade. O método de preparação das amostras de concreto para avaliação das ITZs por microscopia eletrônica de varredura foi considerado adequado.

A Figura 244 mostra as seções polidas dos concretos por microscopia óptica; nelas foi possível delimitar as áreas que foram analisadas por MEV (áreas em vermelho – 3 para cada concreto).

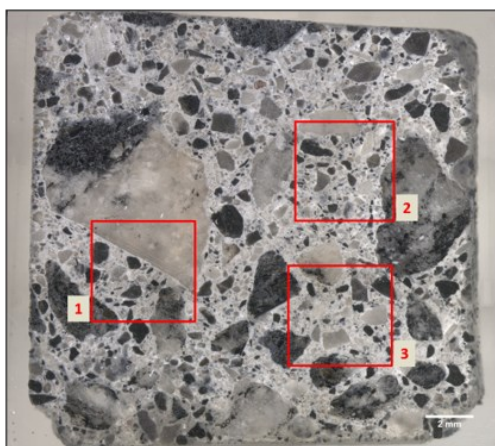
NAT 4.2 – 0% filer



NAT 2.5 – 50% filer



NAT 1.5 – 70% filer



LEAP – 36% filer

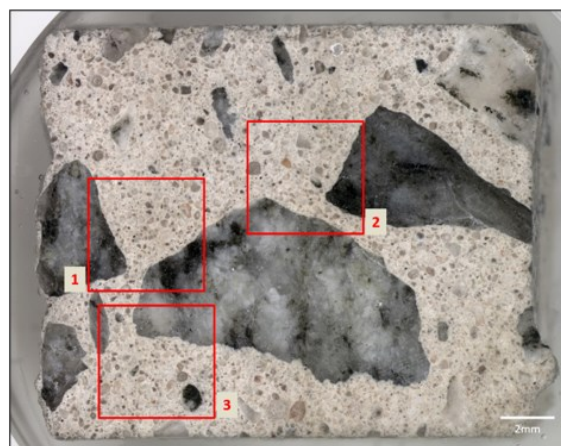


Figura 244 – Microscopia óptica. Seções polidas dos concretos. As áreas em vermelho (~4x4mm) foram selecionadas para avaliação das ITZs por MEV.

As próximas 12 figuras (Figuras 245 a 256) mostram os resultados das análises das ITZ dos concretos: (A) é imagem de elétrons retroespalhados (área corresponde a 1 das áreas em vermelho na Figura 244); (B) é a mesma imagem de (A) com agregados identificados em branco (quando presentes, as bolhas de ar estão em vermelho); (C) imagem binária mostrando poros em branco; (D) é mesma imagem de (B) com faixa de ITZ definida para cada concreto ao redor dos agregados; (1, 2 e 3) são detalhes (pequenas áreas amarelas em A) com a faixa de ITZ definida ao redor dos agregados com transparência para melhor visualização das feições sob a faixa de ITZ. Faixas de ITZ em azul têm 25 μ m de espessura e em amarelo, 30 μ m.

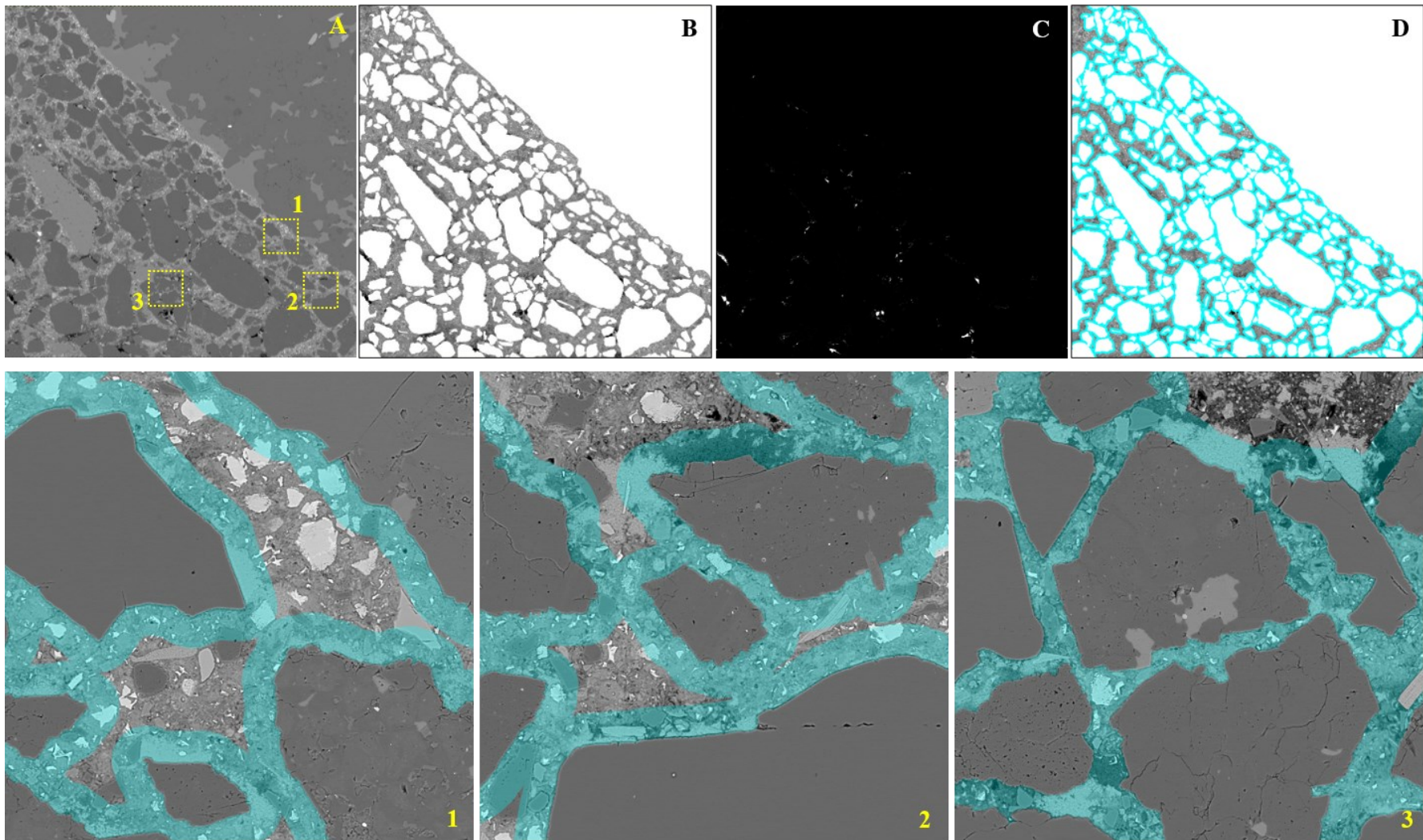


Figura 245 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto sem adição de filer NAT 4.2 - área 1. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em azul com $25 \mu\text{m}$ de espessura.

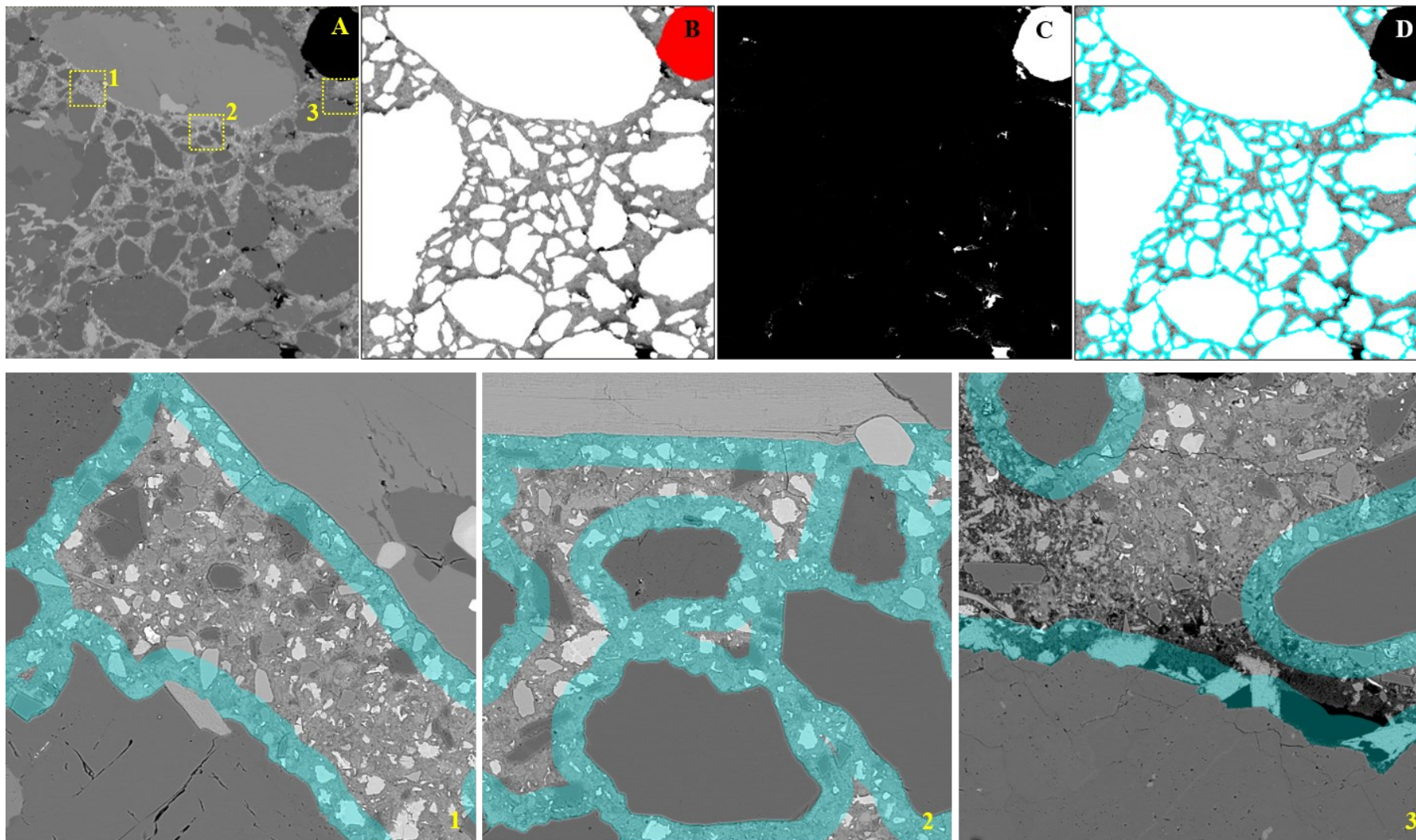


Figura 246 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto sem adição de filler NAT 4.2 - área 2. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em azul com $25 \mu\text{m}$ de espessura.

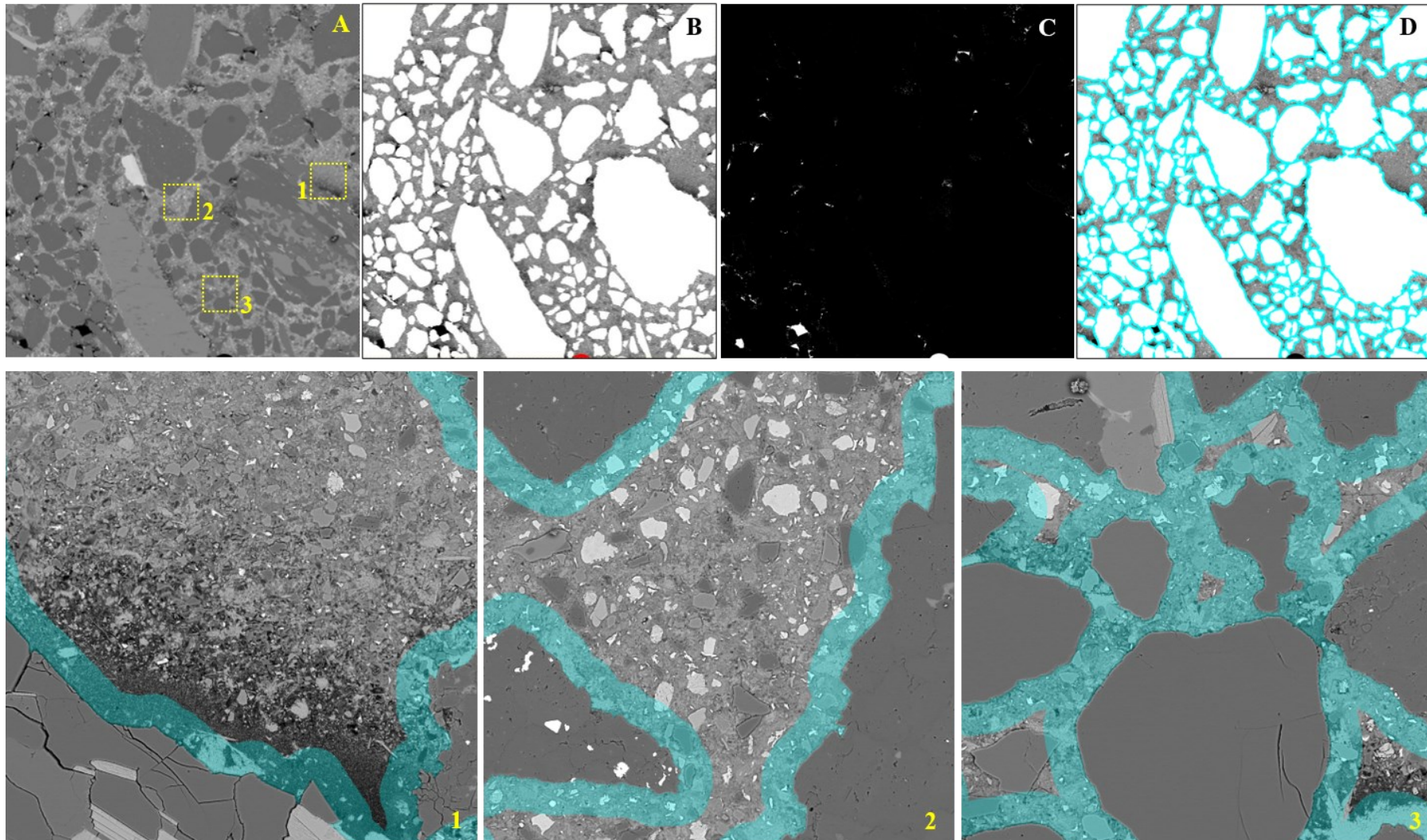


Figura 247 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto sem adição de filer NAT 4.2 - área 3. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em azul com $25 \mu\text{m}$ de espessura.

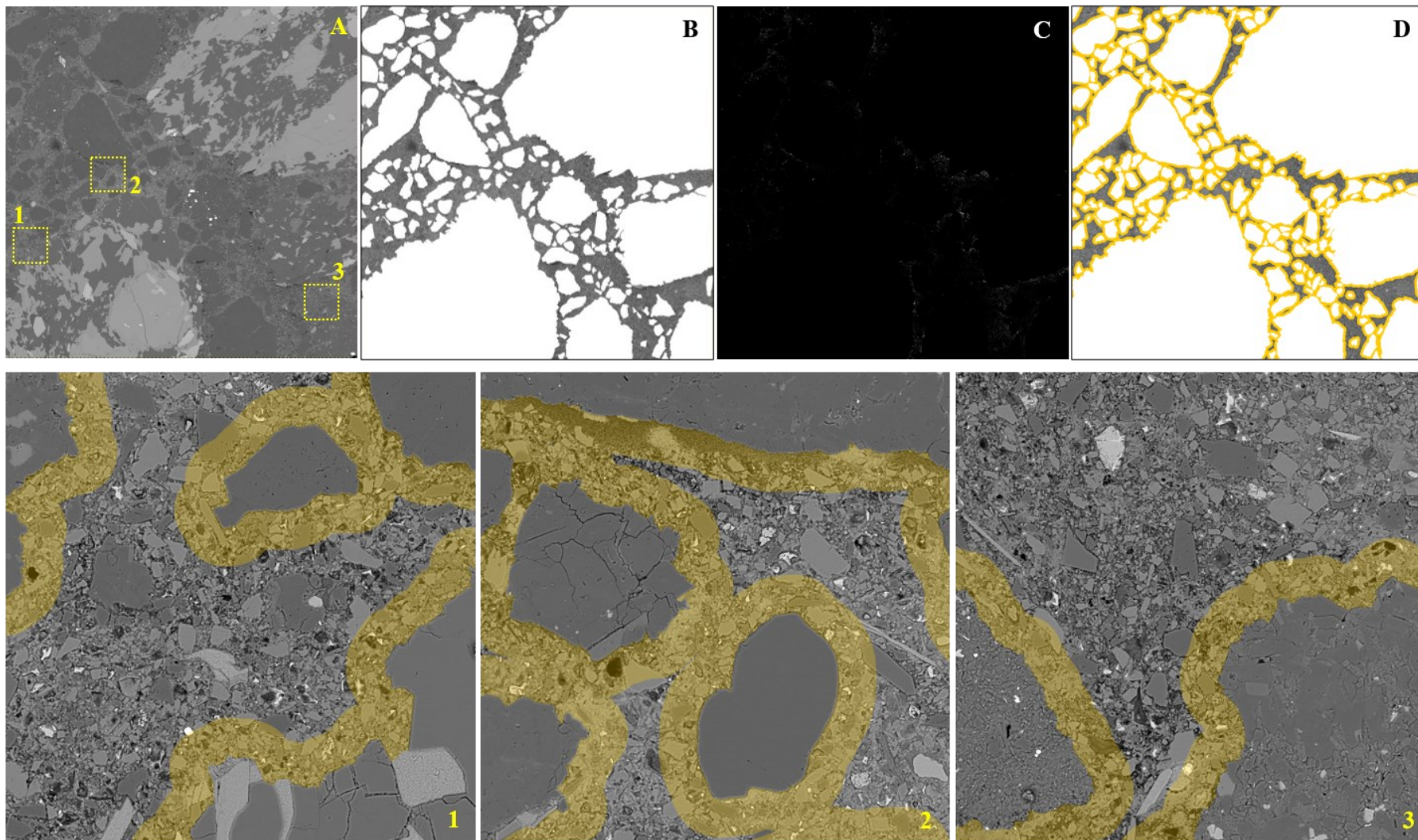


Figura 248 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 50% de filer NAT 2.5 - área 1. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366µm. ITZ em amarelo com 30µm de espessura.

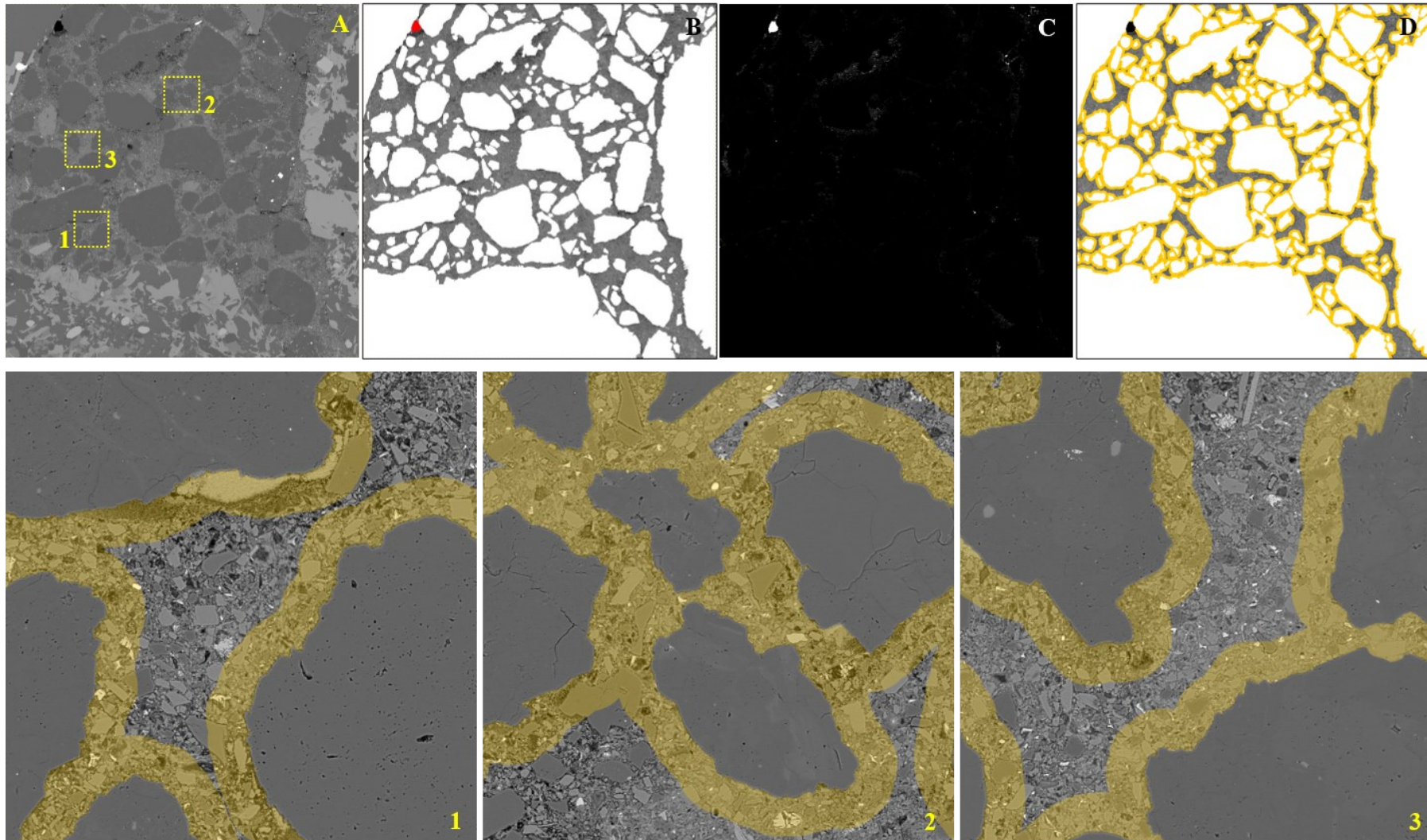


Figura 249 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 50% de filer NAT 2.5 - área 2. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366µm. ITZ em amarelo com 30µm de espessura.

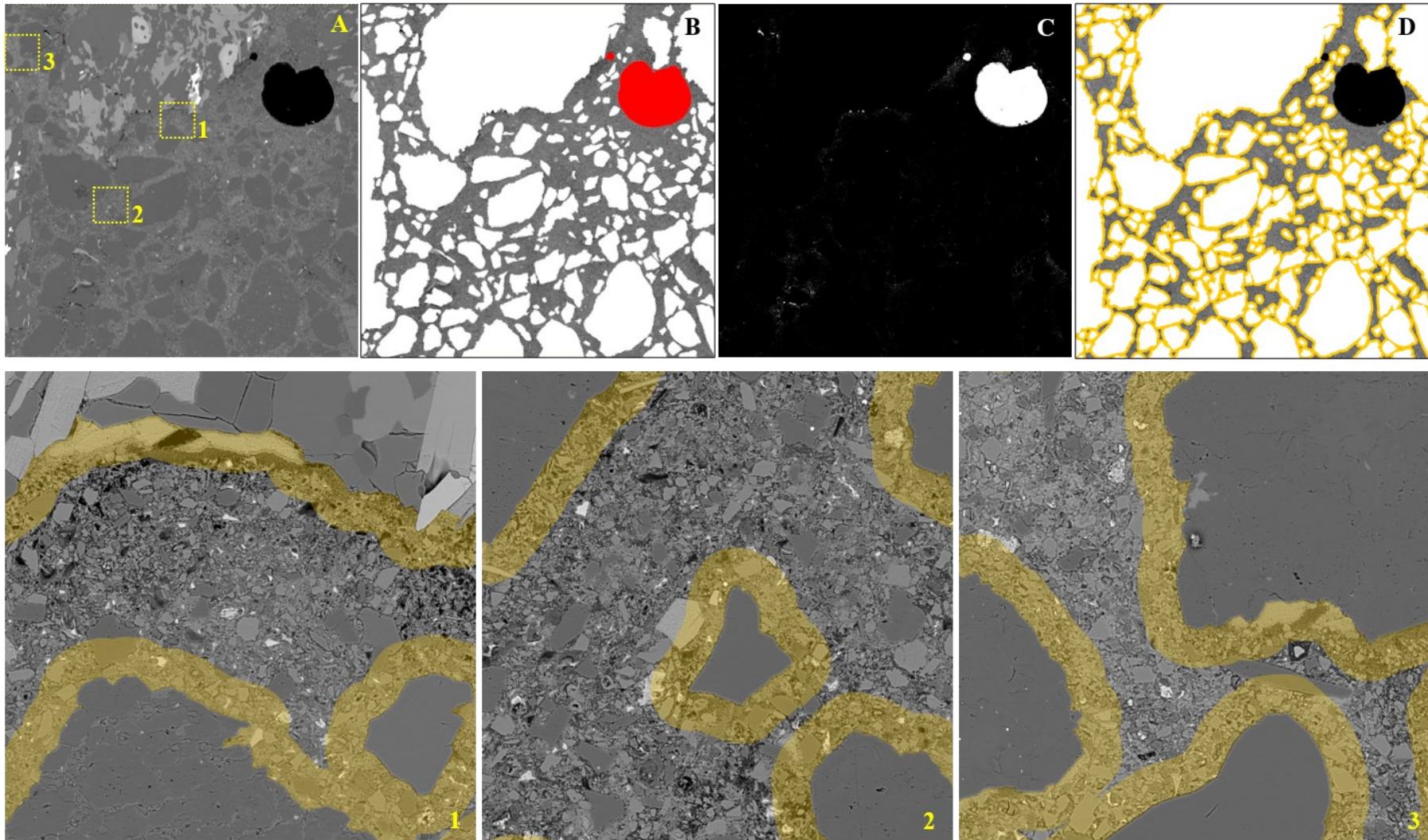


Figura 250 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 50% de filer NAT 2.5 - área 3. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366μm. ITZ em amarelo com 30μm de espessura.

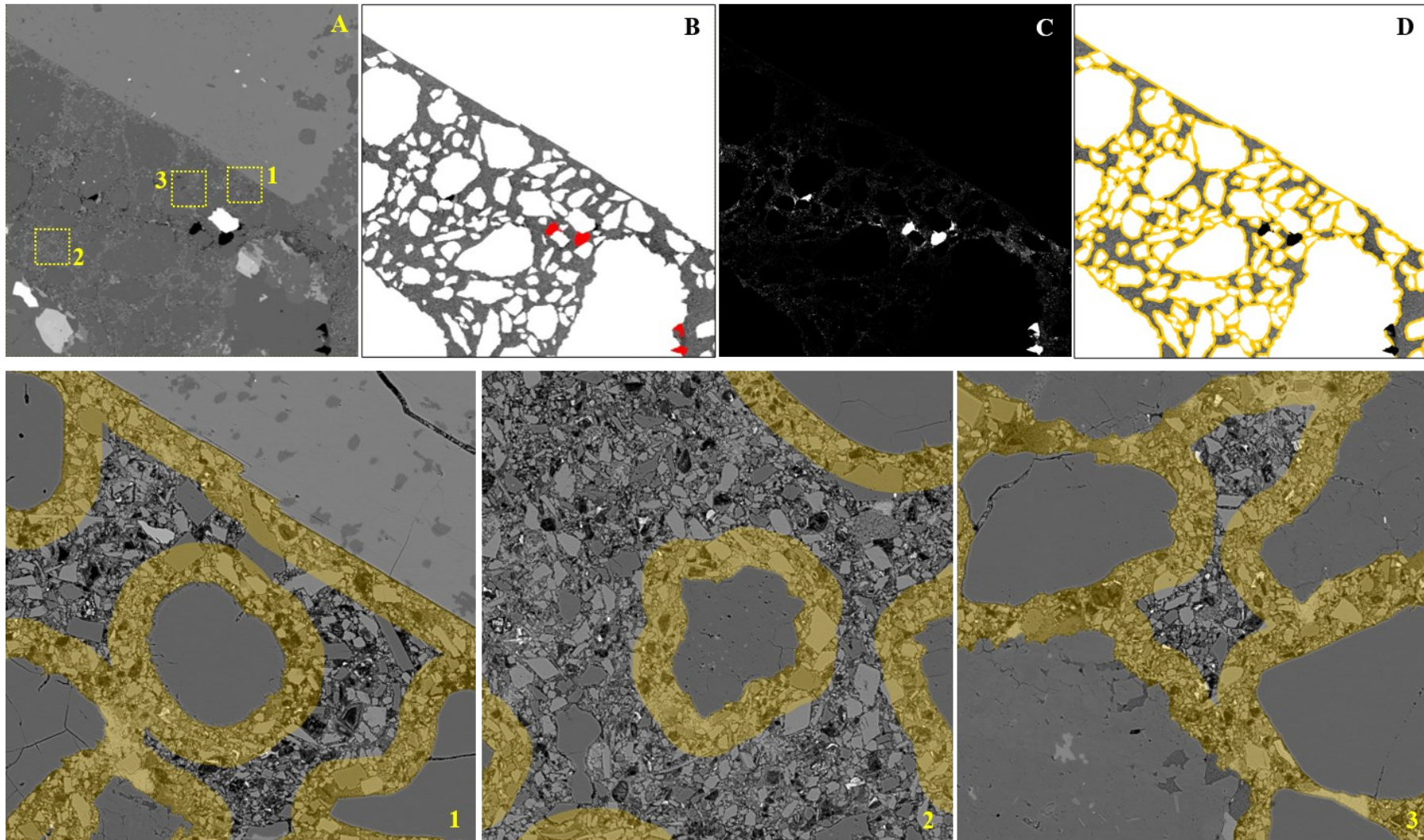


Figura 251 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 70% de filler NAT 1.5 - área 1. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em amarelo com $30 \mu\text{m}$ de espessura.

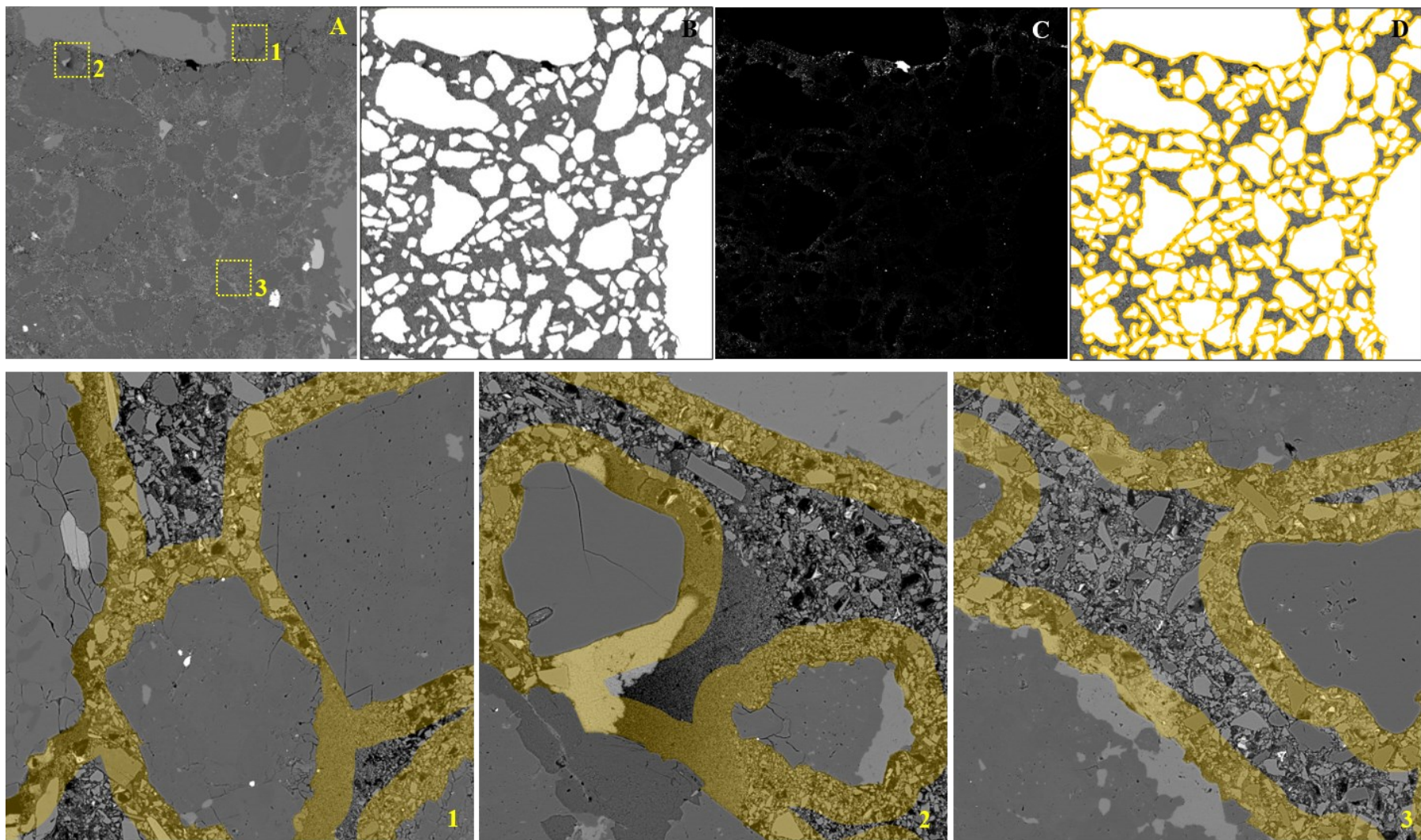


Figura 252 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 70% de filler NAT 1.5 - área 2. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366µm. ITZ em amarelo com 30µm de espessura.

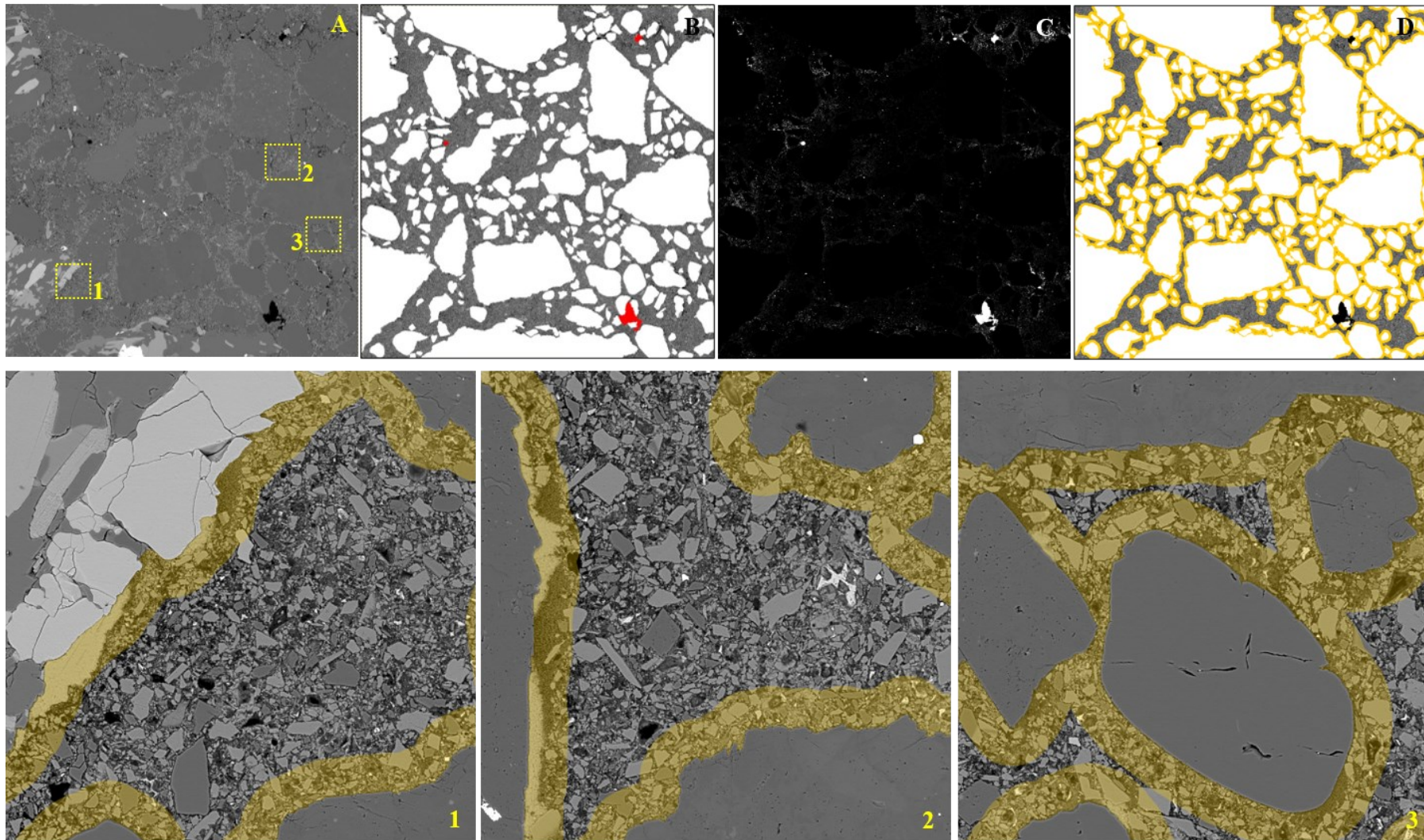


Figura 253 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 70% de filer NAT 1.5 - área 3. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em amarelo com $30 \mu\text{m}$ de espessura.

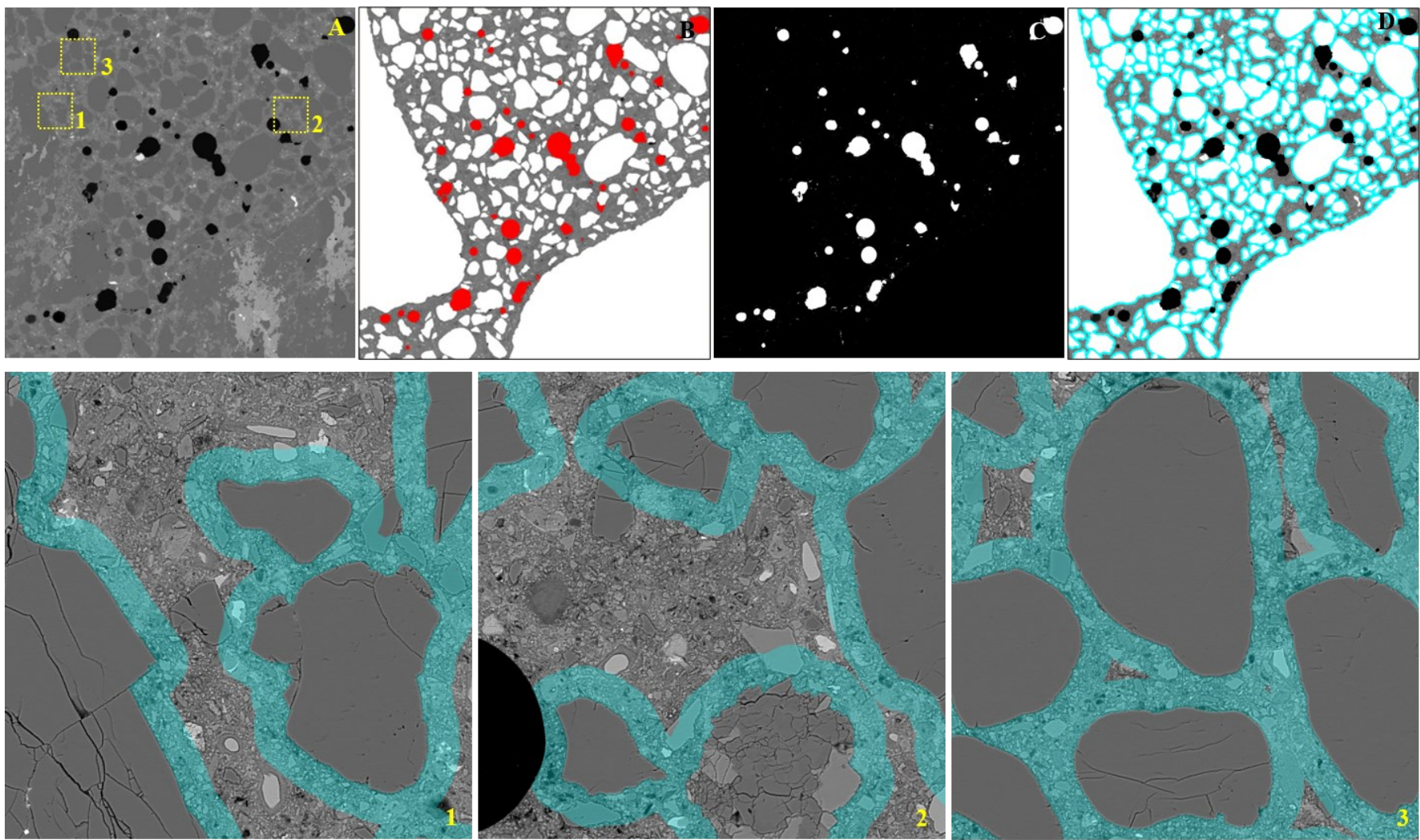


Figura 254 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 36% de filler LEAP - área 1. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366µm. ITZ em azul com 25µm de espessura.

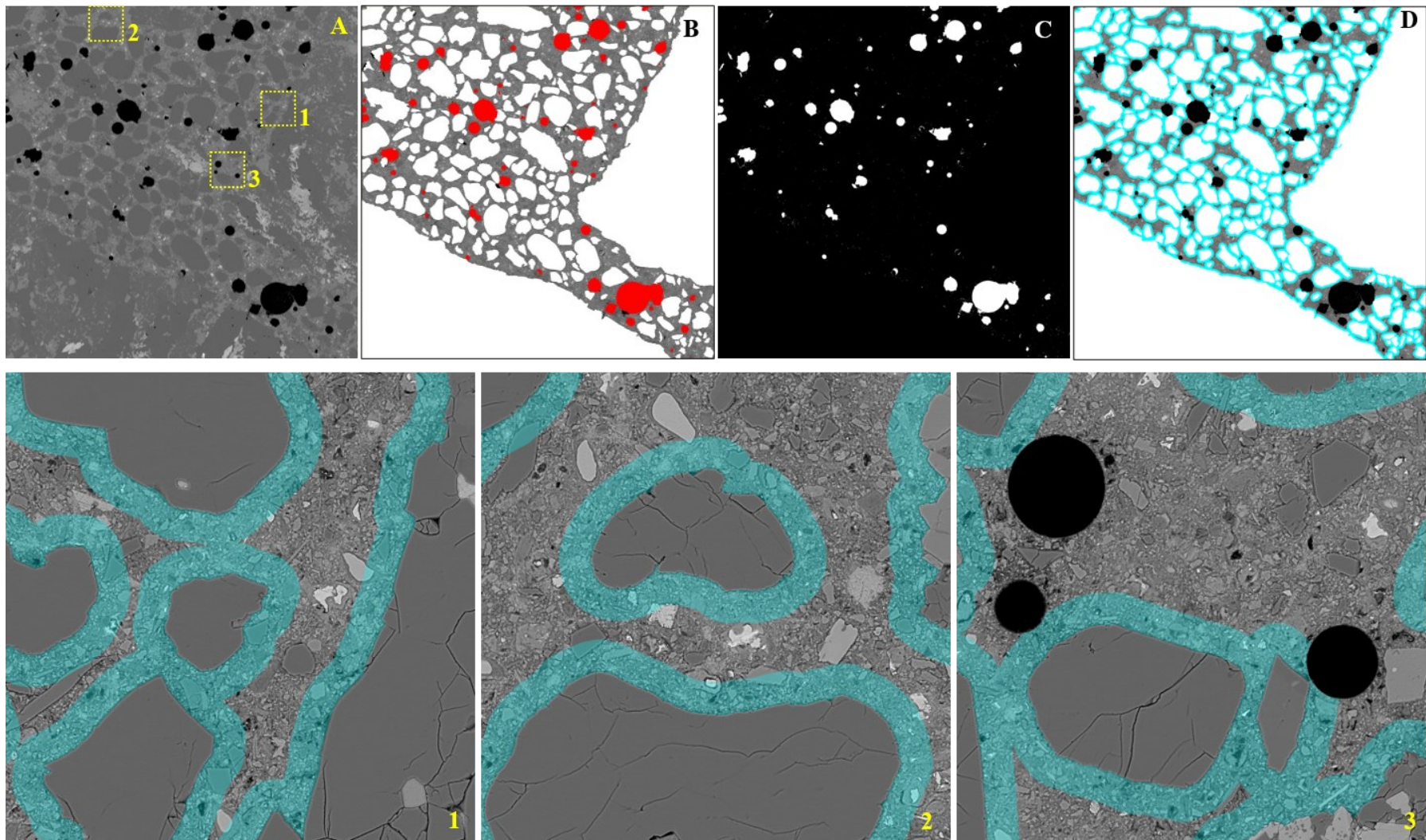


Figura 255 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 36% de filler LEAP - área 2. Linha superior, imagens de $\sim 4 \times 4$ mm. Linha inferior, imagens de $366 \times 366 \mu\text{m}$. ITZ em azul com $25 \mu\text{m}$ de espessura.

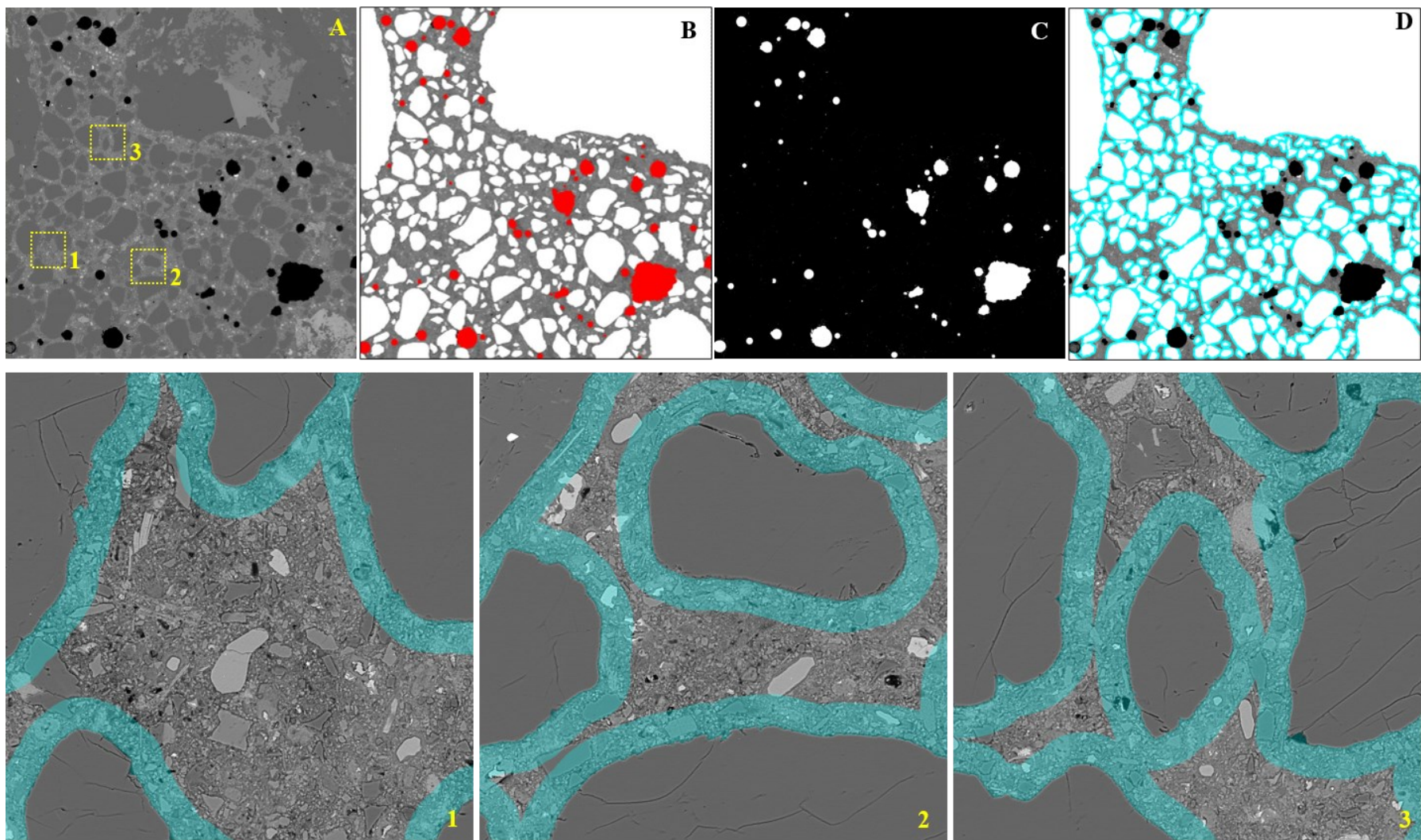


Figura 256 – Imagem de elétrons retroespalhados (A) e respectivas imagens resultantes da análise para estudo da ITZ no concreto com 36% de filler LEAP - área 3. Linha superior, imagens de ~4x4mm. Linha inferior, imagens de 366 x 366 μ m. ITZ em azul com 25 μ m de espessura.

Conforme metodologia para análise das ITZs (item 4.2.7.2.2), foram estimadas as porosidades de cada faixa de 5 μ m, a partir do agregado, até 40 μ m. A Figura 257 compara estas porosidades entre os 4 concretos.

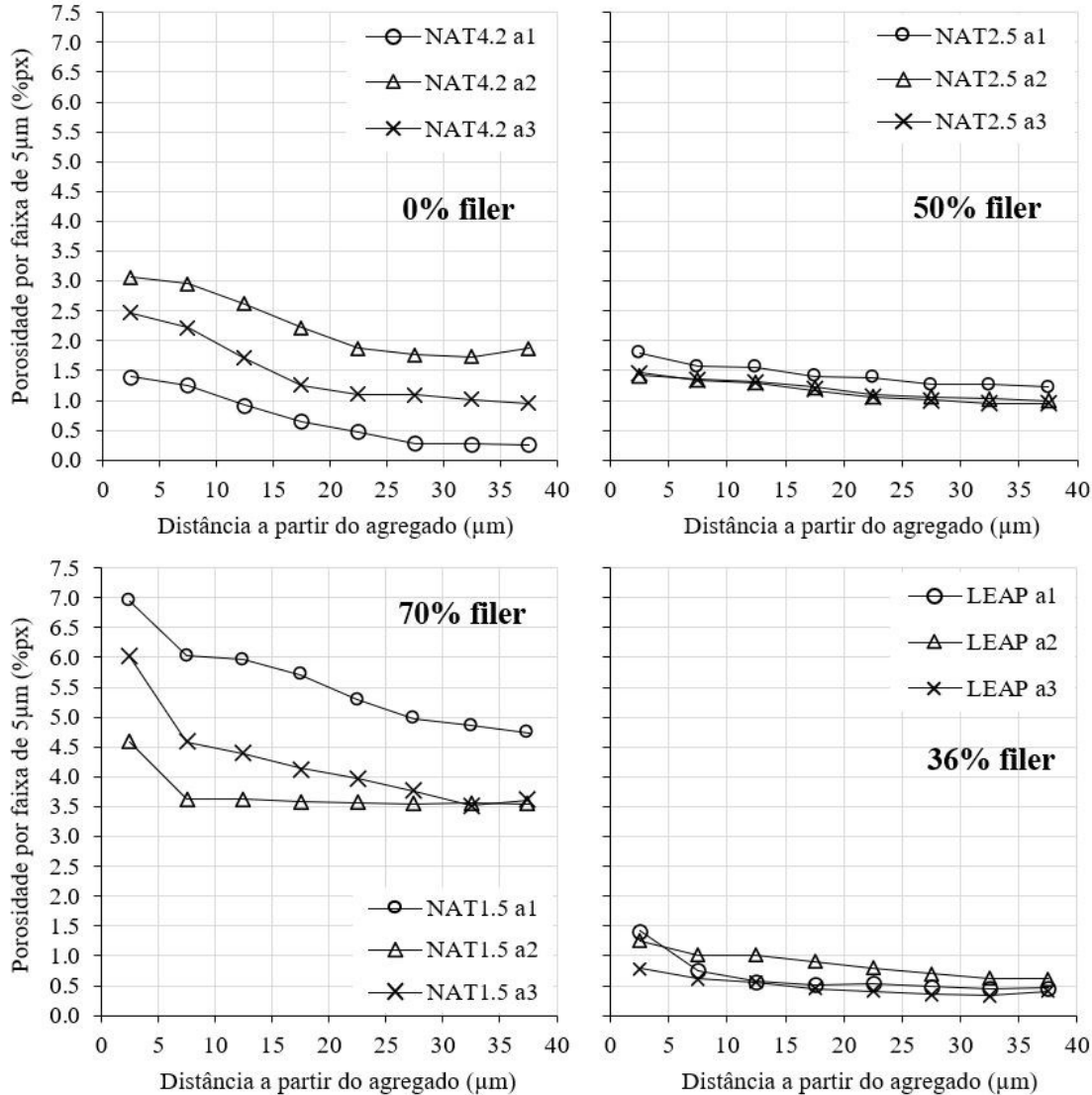


Figura 257 – Porosidades das faixas de 5 μ m em função da distância a partir da borda do agregado. Três áreas (a1, a2 e a3) para cada concreto.

A Figura 258 mostra os valores médios da porosidade de cada faixa de 5 μ m das 3 áreas de cada concreto após a normalização (item 4.2.7.2.2). Com base nesses resultados foi possível estimar as espessuras das ITZs. Para o concreto sem filer (NAT4.2) e com 36% de filer (LEAP) estimou-se ITZ de 25 μ m; para os concretos com 50% de filer (NAT2.5) e 70% de filer (NAT1.5), ITZ de 30 μ m. A substituição do cimento por filer afeta as ITZs agregado - pasta de cimento como se observa nas variações das porosidades. Estimar a espessura em função dessas variações foi mais simples para o concreto sem filer e com teor de filer de 36%: as curvas tenderam a um patamar de estabilização depois de 25 μ m a partir das bordas dos agregados. Já em concretos com teores de filer acima de 50%, estimar a espessura da ITZ foi mais complexo: o concreto com 70% de filer mostrou uma

estabilização das porosidades das faixas após 30 μm a partir do agregado e o concreto com 50% de filer teve porosidades sempre em queda, sem um patamar de estabilização, fazendo com que a delimitação entre ITZ e pasta *bulk* não fosse nítida. Como a variação das porosidades entre as 2 últimas faixas (35 μm e 40 μm) é <5%, para o concreto com 70% de filer, que teve ITZ estimada de 30 μm , assumir o mesmo valor para o concreto com 50% de filer pareceu uma escolha consistente.

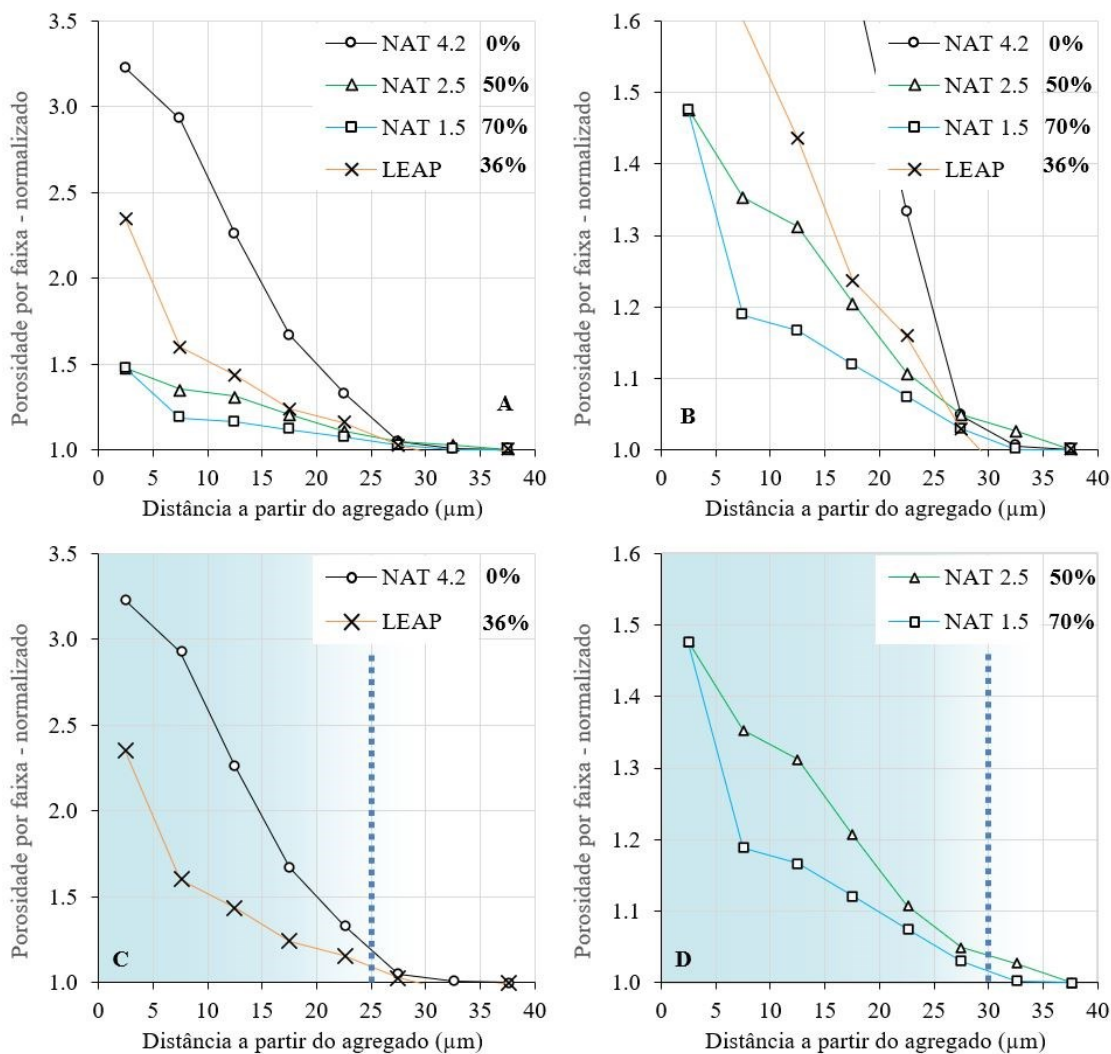


Figura 258 – Porosidades por faixa de 5 μm normalizadas com base no valor correspondente à faixa mais distante do agregado. Para cada concreto, a média das 3 áreas analisadas. (A) comparação entre os 4 concretos. (B) Detalhe de (A). (C) ITZ de 25 μm para concretos NAT 4.2 e LEAP. (D) ITZ de 30 μm para concretos NAT 2.5 e NAT 1.5. Porcentagens indicam teor de filer.

5.3 Porosidade, tamanho de poros e métodos de caracterização

A porosidade das pastas de cimento foi avaliada por 4 técnicas laboratoriais: método da balança hidrostática (BH), intrusão de mercúrio (MIP), microtomografia de raios-X (XRM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O quadro da Figura 259 compara as porosidades das pastas medidas por estas 4 técnicas (contorno vermelho) com os valores estimados das fases presentes nas pastas (gráficos tipo pizza).

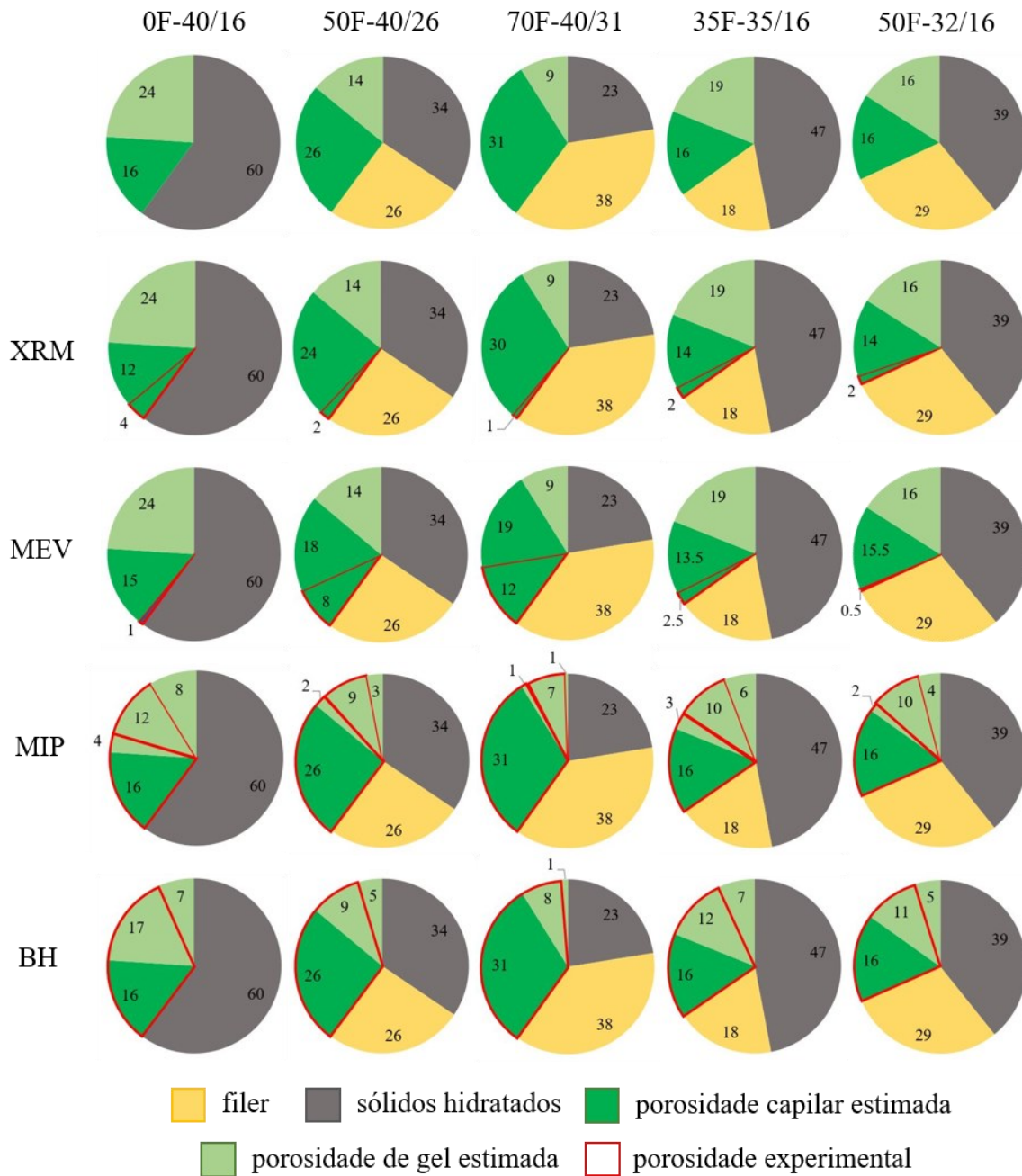


Figura 259 – Porosidade das pastas de cimento avaliada por 4 técnicas laboratoriais (contorno vermelho) comparada com os valores estimados das fases presentes (gráficos tipo pizza).

Duas das 4 técnicas, XRM e MEV, utilizam análise de imagem como procedimento de determinação da porosidade; das outras 2, a técnica mais simples e barata é a do método da balança hidrostática (BH). A intrusão por mercúrio vem se tornando cada vez mais difícil de ser executada em função da dificuldade de obtenção de mercúrio e dos procedimentos para seu uso/descarte/reciclagem serem realizados com segurança. As técnicas BH e MIP foram as que proporcionaram os melhores resultados, ou seja, valores mais próximos dos estimados. Apesar das técnicas de análise de imagens terem apresentado resultados aquém dos estimados, são bastante importantes para melhoria da interpretação dos demais resultados, complementando-os.

A técnica MIP permite obter resultados de porosidade total da pasta e distinguir porosidade capilar e de gel. Por este motivo, no quadro da Figura 259, é a única técnica que apresenta 2 áreas contornadas em vermelho em cada pasta, indicando, justamente, estas 2 porosidades. Nota-se que a porosidade capilar resultou, para todas as pastas, maior que a estimada: o contorno vermelho ultrapassa a fatia verde escura (porosidade capilar estimada) e invade parte da fatia verde clara (porosidade de gel estimada). Provavelmente, estes valores superestimados devem-se ao critério adotado para diferenciar as porosidades capilar e de gel: se considerarmos poros capilares aqueles maiores de 10nm, consideramos a porosidade capilar como aquela acumulada até este diâmetro (Figura 171). A diferença entre a porosidade total e a capilar é a porosidade de gel. Entende-se assim, que a porosidade capilar é função do diâmetro definido como limite entre poros capilares e de gel. Muitos autores, como visto no quadro da Figura 49, propõem diversas classes de poros em função do tamanho; aqui, concordamos com a classificação de alguns autores como MORO; BÖHNI, 2002; SORELLI et al., 2008; MEHTA; MONTEIRO, 2008; SUN; DAI; NG, 2014; JENNINGS; KUMAR; SANT, 2015; MORETTI et al., 2018. A Figura 260 mostra como a porosidade capilar pode variar em função do diâmetro de poro escolhido como limite entre as 2 porosidades.

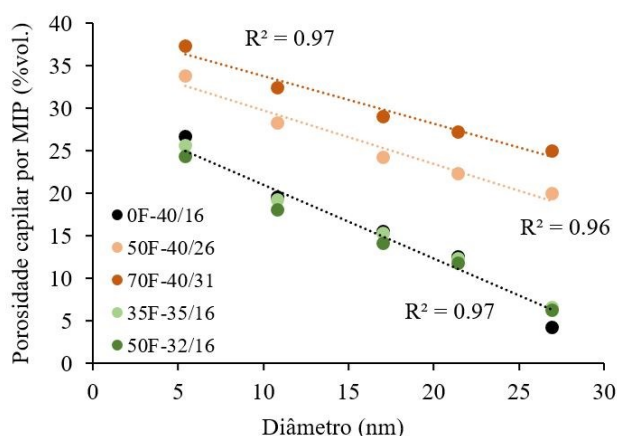
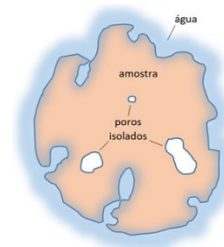


Figura 260 – Porosidade capilar por MIP em função do diâmetro de poro escolhido como limite entre poros de gel e capilar.

A partir do gráfico da Figura 260, pôde-se avaliar qual seria o diâmetro de poro que corresponderia à porosidade capilar estimada das pastas e seria o limite mais adequado a ser escolhido como limite entre porosidade capilar e de gel: $\sim 17\text{nm}$.

A técnica BH, assim como a MIP, proporcionou resultados de porosidade total da pasta bastante próximos dos estimados (Figura 259). Neste ensaio não há possibilidade de distinção entre porosidade capilar e de gel e a porosidade total seria aquela correspondente aos poros preenchidos pela água (esquema ao lado). Assim, os poros não conectados ou aqueles que não foram secos durante a etapa de secagem das amostras (item 4.2.3) não foram medidos, sendo, provavelmente, a justificativa para os resultados medidos serem menores que os valores estimados.



Vale lembrar que os valores estimados de porosidade são baseados nos cálculos de Powers, que consideram 100% de hidratação do cimento e quantidade de água combinada de $\sim 23\%$ da massa do cimento anidro (item 3.2.3). Sabemos que, na realidade, amostras não apresentam 100% de hidratação do cimento e que a quantidade de água combinada pode variar em função da mistura e seus componentes. Assim, valores estimados serão sempre maiores que os medidos.

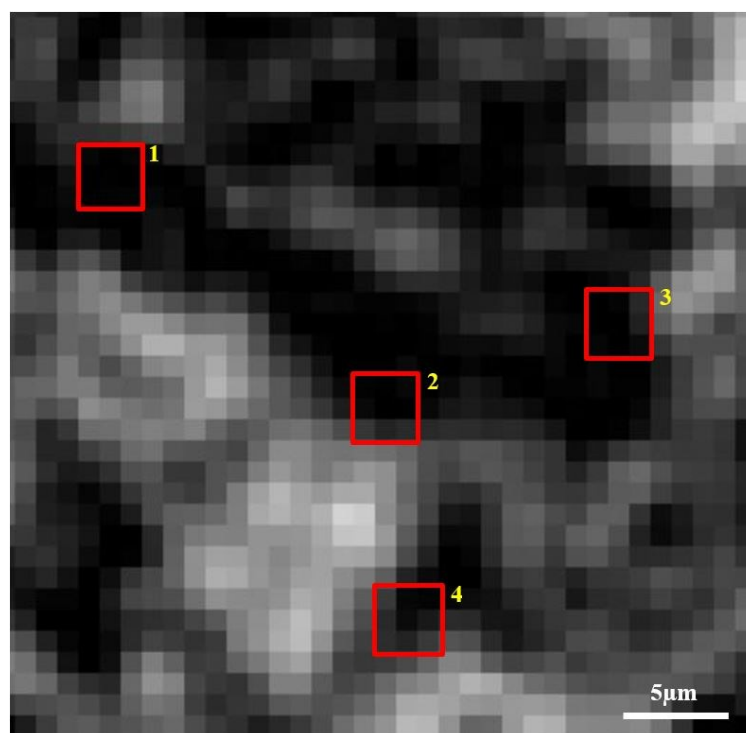
As técnicas que utilizam análise de imagem como procedimento de determinação da porosidade (XRM e MEV) mostraram resultados bem menores que os estimados. A primeira justificativa é a resolução das imagens. As geradas por MEV (1 pixel = $0,138\mu\text{m}$) permitiram avaliar feições maiores que $0,019\mu\text{m}^2$ e as geradas por XRM (1 voxel: $\sim 0,013\mu\text{m}^3$), permitiram identificar feições maiores que $\sim 0,226\mu\text{m}^2$ em imagens 2D (4 pixels) e maiores que $\sim 0,107\mu\text{m}^3$ em imagens 3D (8 voxels). Ou seja, grande parte dos poros das pastas (aqueles menores que estes limites) não foram visualizados pelas técnicas.

Além da resolução, a determinação do *threshold* durante o processamento de imagens para segmentação de poros é crítica e influencia relevantemente os resultados obtidos. Para ilustrar esse impacto é necessário, antes, que se compreenda:

- a) a variação dos níveis de cinza dos pixels de uma imagem e a relação com os pixels vizinhos
- b) a relação direta entre qualidade do polimento das amostras e qualidade da imagem de BSE e das microanálises químicas adquiridas por EDS.

A Figura 261 apresenta uma imagem qualquer, em tons de cinza, onde é possível identificar seus pixels. As áreas em vermelho são 4 exemplos selecionados aleatoriamente com a ferramenta *pixel inspector* do software ImageJ e os respectivos níveis de cinza de cada pixel de cada área (matriz de 3x3 pixels) estão apresentados logo abaixo da figura. Nota-se que não há um contorno bem definido entre as áreas escuras e claras. Supondo que as escuras indicassem vazios/poros e as claras o sólido que contém estes poros, é difícil determinar os limites entre as 2 fases, uma vez que

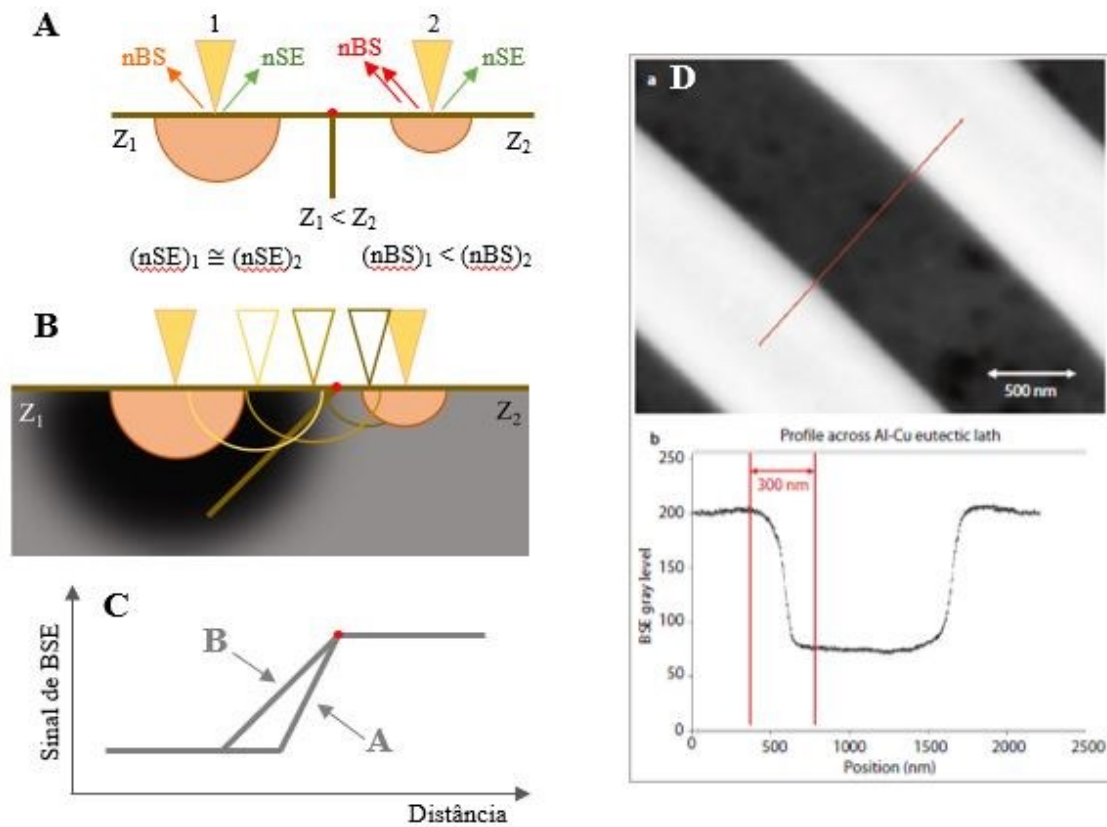
existem pixels de tons de cinza intermediários que representam uma transição entre os prováveis poro e sólido.



Área 1	Área 2	Área 3	Área 4
7 0 5	3 1 8	0 4 40	57 7 4
0 1 0	9 0 0	0 0 32	41 11 25
1 3 4	54 35 42	6 0 10	45 35 57

Figura 261 –Imagem em tons de cinza. Em vermelho, áreas onde foram avaliados os níveis de cinza dos pixels (matriz 3x3). Tabela com valores correspondentes aos níveis de cinza de cada pixel.

Entendendo este cenário, fica clara a necessidade de uma superfície a mais lisa/plana possível quando se trata de imagens de BSE. Para se explicar esta necessidade, primeiro observa-se o esquema da Figura 262 que mostra o que acontece com a interação feixe de elétrons - amostra quando há uma transição perpendicular e não perpendicular à superfície da amostra entre fases de diferentes números atômicos (que é o caso das pastas de cimento e seus poros).



Legenda de A e B:

- superfície da amostra e interface hipotética entre fases Z_1 e Z_2 ▼ Feixe de elétrons incidente
- volume de interação feixe - amostra nSE sinal de e^- secundários nBS sinal de e^- retroespalhados
- pasta de cimento hidratada ■ poros da pasta de cimento

Esquemas ilustrando como o número atômico (Z) influencia o volume de interação feixe – amostra e o sinal de e^- retroespalhados quando a interface entre 2 fases é perpendicular (A) e quando é inclinada (B). Em (B) supõe-se que a interface seja entre pasta de cimento (Z_2) e poro (Z_1). (C) variação do sinal de e^- retroespalhados para os 2 casos (A e B). (D) exemplo de imagem de e^- retroespalhados (a) de liga Al-Cu com uma fase rica em Al e outra em Cu, com interfaces perpendiculares (como em A); o gráfico (b) mostra que a interface entre as fases fica maior que 1 ordem de grandeza (~300nm) em relação ao feixe incidente (~10nm) em função do espalhamento do sinal de BSE pela diferença de números atômicos.

Figura 262 –Esquemas ilustrando o volume de interação feixe - amostra em função dos números atômicos (Z) das fases presentes na amostra e suas interfaces. Modificado de GOLDSTEIN *et al.*, 2003, 2018; WONG; HEAD; BUENFELD, 2006.

Com base na Figura 262-D observou-se a variação do nível de cinza de imagens de BSE ao longo de um segmento entre as bordas de poros das pastas de cimento, como ilustrado na Figura 263. Nota-se que apenas a pasta referência 0F-40/16 e a 50F-32/16 mostraram poros com uma variação de nível de cinza esperada, com níveis próximos de 0 ao longo de todo o segmento.

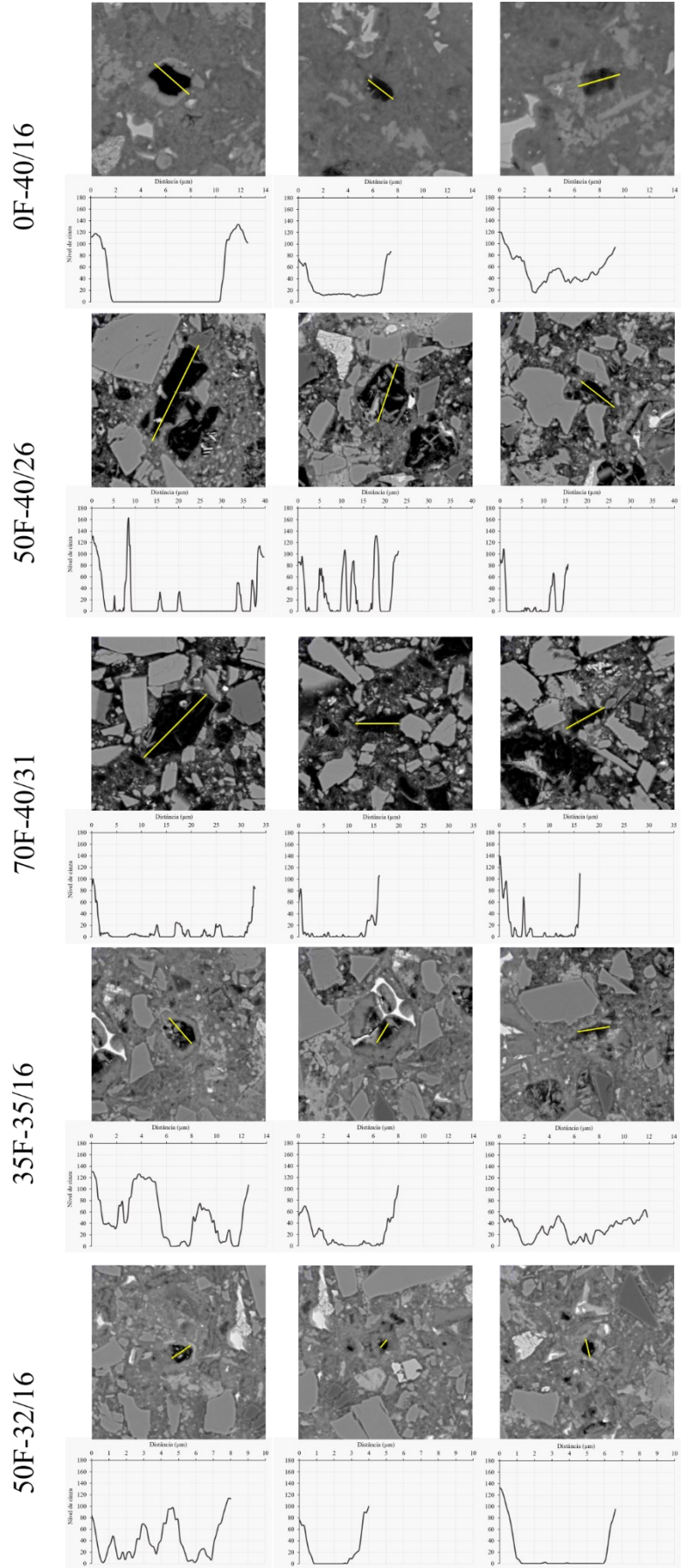


Figura 263 – Variação do nível de cinza de imagens de BSE ao longo de um segmento entre as bordas de poros das pastas de cimento.

Os demais poros apresentaram picos de níveis de cinza mais altos ao longo do segmento escolhido, às vezes até próximos dos níveis correspondentes às fases das bordas dos poros. Essas variações de cinza indicam a presença de cristais internos, resultado do processo de hidratação dos grãos de cimento. Atribuiu-se à boa qualidade de preparação das amostras (polimento – itens 4.2.7.1 e 5.1.5.1) a possibilidade de detecção desses cristais.

O esquema da Figura 264 complementa a explicação da necessidade de uma superfície o mais lisa/plana possível quando se trata de imagens de BSE: ele mostra como a superfície de uma amostra mal polida influencia na qualidade das microanálises químicas por EDS e, neste mesmo raciocínio, na qualidade das imagens de BSE.

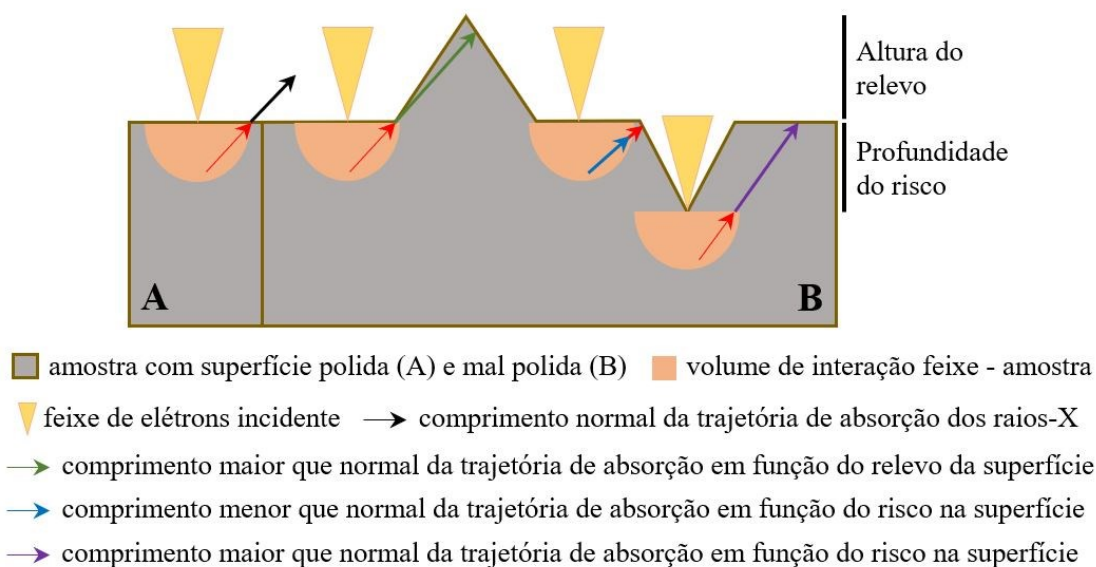


Figura 264 – Esquema ilustrando o efeito da superfície mal polida no comprimento da trajetória de absorção de raios-X para alcançar o detector. *Modificado de GOLDSTEIN et al., 2018.*

Neste estudo, a influência da superfície de amostras mal polidas nas imagens de BSE e nas microanálises químicas por EDS foi praticamente eliminada através do estudo realizado para se determinar a melhor condição de polimento das amostras (item 4.2.7.1), que foi comprovada com imagens de BSE e, principalmente, de SE que forneceram detalhes da textura da superfície (item 5.1.5.1).

É importante notar que a avaliação das ITZs dos concretos e a determinação da porosidade por XRM das pastas de cimento também foram baseadas na determinação manual do *threshold* das imagens de BSE (item 4.2.7.2.2) e tomogramas (item 4.2.8), respeitando-se a microestrutura de cada material.

Para avaliação do método manual, aplicou-se, somente nas imagens de BSE das pastas de cimento, um método proposto por WONG; HEAD; BUENFELD, 2006. Os autores, em um estudo de 2 argamassas com relações água/cimento 0,7 e 0,35, propõem definir o *threshold* para

segmentação de poros em imagens de BSE usando a intersecção de 2 tangentes da curva acumulada da área de pixels da imagem em função do nível de cinza (Figura 265). Após eliminarem da imagem as áreas representadas pelos agregados da argamassa (Figura 265-A), os autores puderam identificar as fases presentes com os picos do histograma dos níveis de cinza da imagem (Figura 265-B) e, depois de definirem o *threshold* ideal pela intersecção das tangentes (Figura 265-C), aplicam na imagem de BSE e segmentam os poros (Figura 265-D). Por fim, calculam a porosidade da pasta daquela imagem somando-se as áreas de todos os pixels até aquele nível de cinza determinado (por exemplo, de 0 a 90). As amostras analisadas pelos autores foram secas em estufa a 50C por 3 dias, impregnadas com resina epóxi e polidas usando pasta de diamante até 1/4 μ m. As imagens de BSE, com 1024 x 768px e tamanho do pixel 0,26 μ m, foram adquiridas com 20kV de energia de aceleração do feixe de elétrons (WONG; HEAD; BUENFELD, 2006).

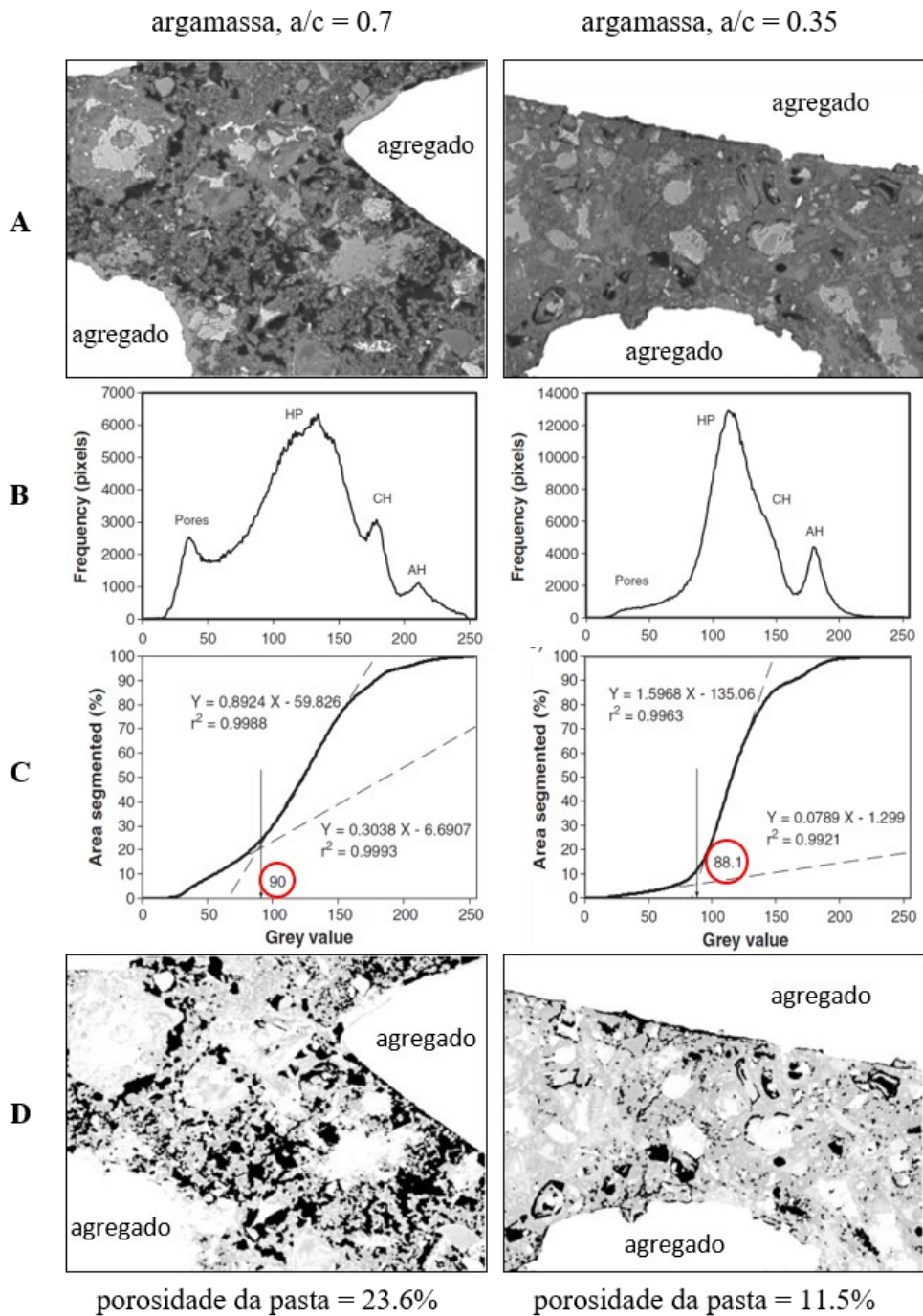


Figura 265 – Imagens de BSE e gráficos que ilustram o método proposto por WONG; HEAD; BUENFELD, 2006 para definição do *threshold* ideal em imagens de BSE para segmentação de poros em argamassas (HP - produto hidratado; CH - portlandita; AH - anidros; dimensão das imagens: 267 x 200 μ m).

A Figura 266 mostra a curva acumulada da área dos pixels em função do nível de cinza das imagens matriz (formadas por 64 imagens) de cada pasta de cimento, onde foi aplicado o método de WONG; HEAD; BUENFELD, 2006. A intersecção das 2 tangentes da curva está representada pelo ponto vermelho, indicando o valor do *threshold* ideal pelo método dos autores. Mostra também os histogramas dos níveis de cinza e a faixa correspondente ao *threshold* determinado pelo método manual - faixa azul - e pelo método dos autores citados - faixas azul e laranja, somadas.

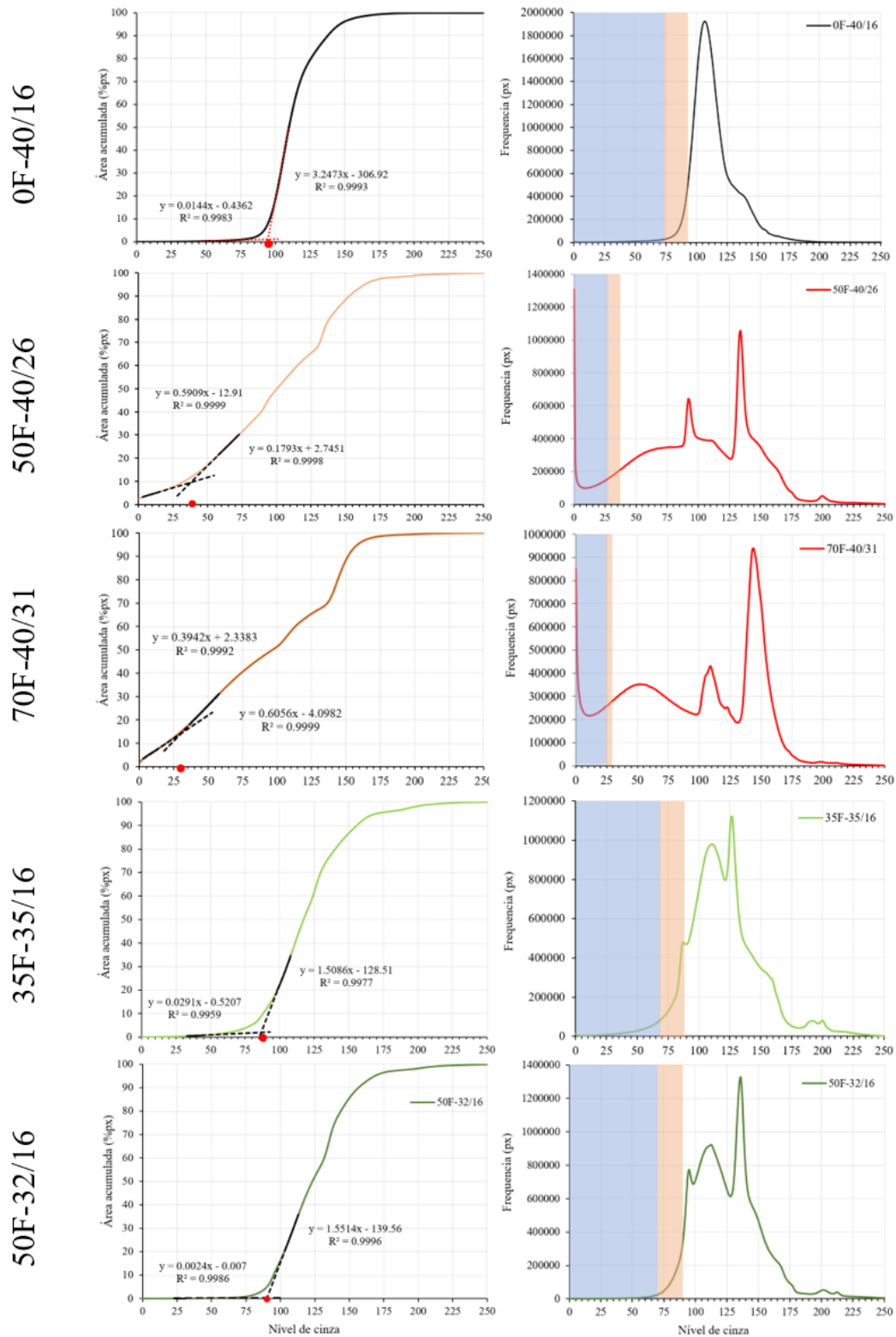


Figura 266 – Curvas acumuladas das áreas dos pixels em função do nível de cinza das imagens de BSE matriz (formadas por 64 imagens) de cada pasta de cimento e os respectivos histogramas. Faixa azul: *threshold* pelo método manual; faixas azul e laranja somadas: *threshold* pelo método de WONG; HEAD; BUENFELD, 2006.

A Figura 267 compara a aplicação do *threshold* (áreas em vermelho) definido pelo método manual (B) e pelo método de WONG; HEAD; BUENFELD, 2006 (C) nas imagens de BSE das pastas de cimento (detalhes de 86x86µm).

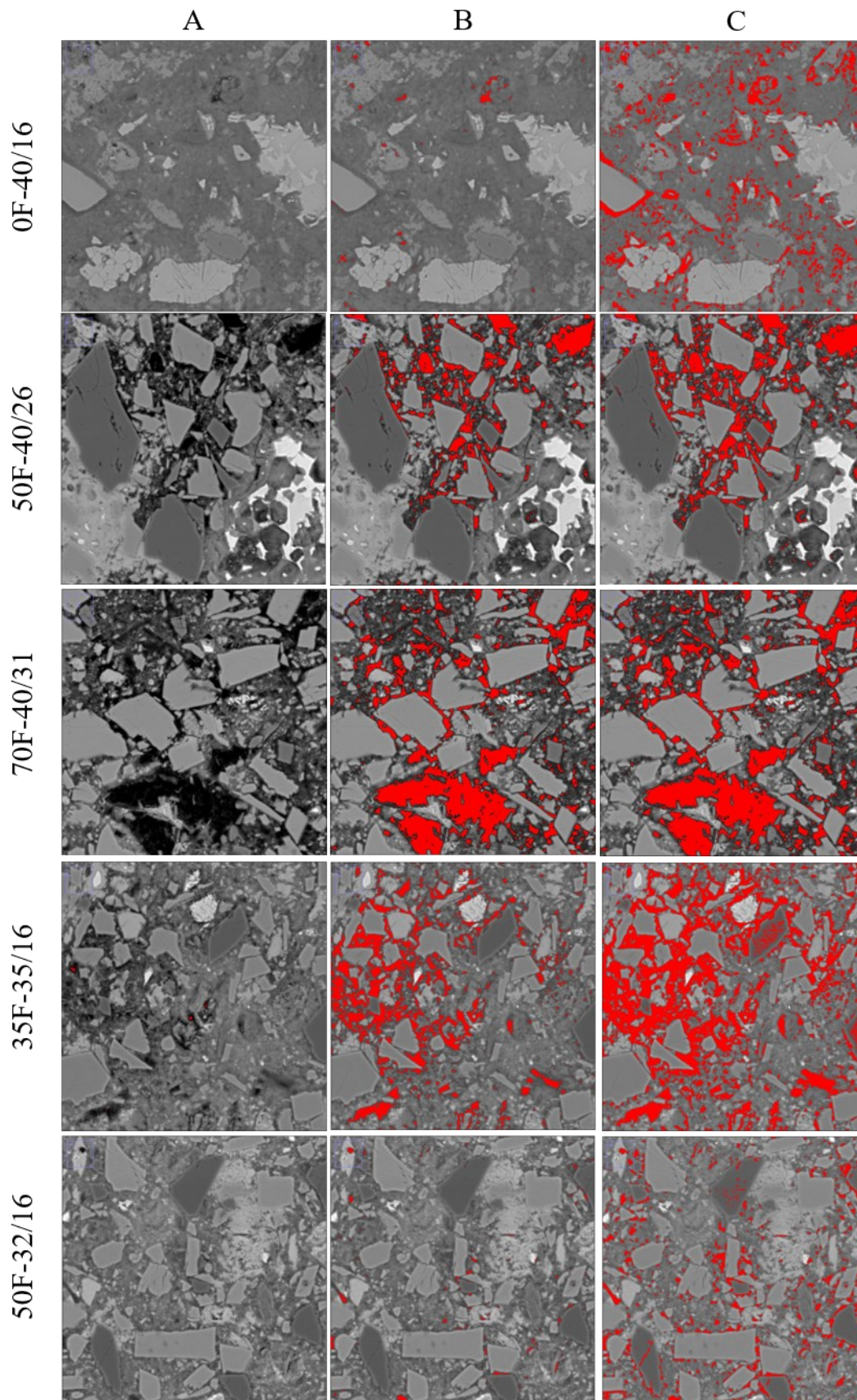


Figura 267 – Imagens de BSE das pastas de cimento (A) com *threshold* em vermelho definido pelo método manual (B) e pelo método de WONG; HEAD; BUENFELD, 2006 (C). Dimensão das imagens: 86x86 μ m.

Os autores afirmam que, aplicando-se este método, a porosidade média acumulada atinge um valor estável após análise de, no mínimo, 15 imagens e apresentam dados com análise de 30 imagens. Assim, este método foi aplicado a 30 imagens de BSE, escolhidas aleatoriamente através do uso do software Excel, dentro do conjunto de 64 imagens (item 4.2.7.2.1) de cada pasta de cimento. O gráfico da Figura 268 mostra que a porosidade média acumulada de 30 imagens é muito próxima da calculada aplicando-se o método na imagem matriz, aquela formada por 64 imagens.

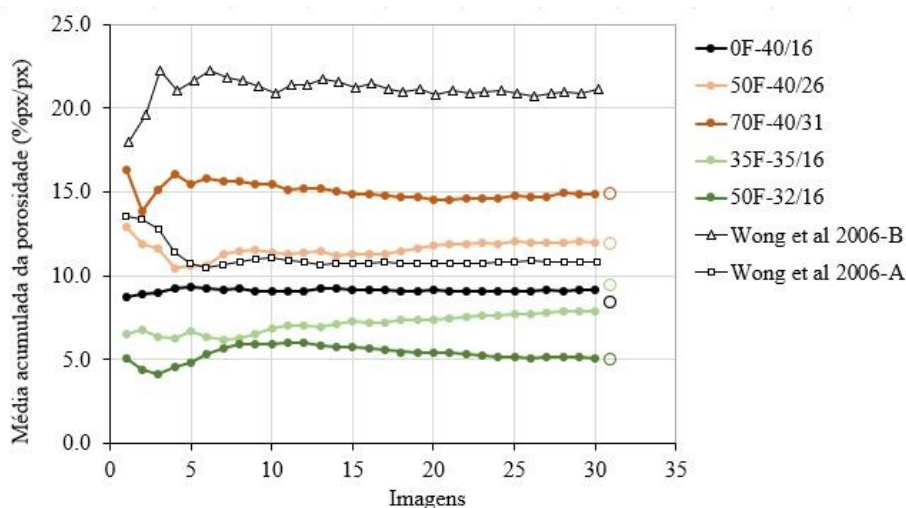


Figura 268 – Média acumulada da porosidade em função do número de imagens de BSE das pastas de cimento analisadas pelo método de *WONG; HEAD; BUENFELD, 2006*. (A) argamassas com $a/c = 0,7$ (B) $a/c = 0,35$. Marcadores vazios indicam porosidade calculada com o método em 1 única imagem formada por 64 imagens.

Assim, o método de *WONG; HEAD; BUENFELD, 2006* foi aplicado nas imagens matriz de BSE (aquelas formadas por 64 imagens) de cada pasta de cimento e o *threshold* e a porosidade resultantes foram comparados com os resultados obtidos através do método manual, escolhido para este estudo. O gráfico da Figura 269 mostra que, para todas as amostras, o método manual apresentou resultados de porosidade sempre menores.

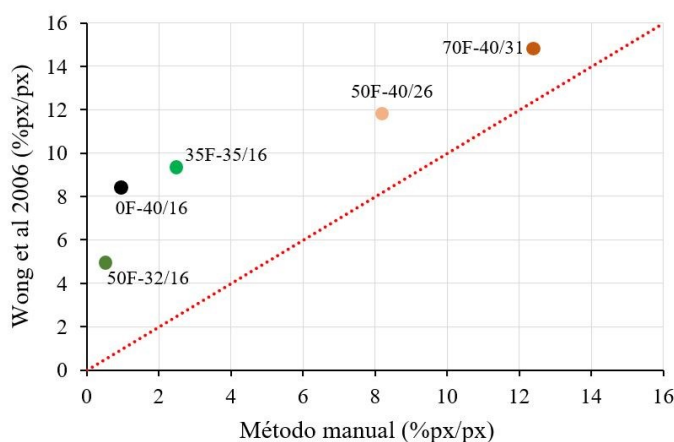


Figura 269 – Porosidade das pastas de cimento calculada pelo método de *WONG; HEAD; BUENFELD, 2006* e pelo método manual aplicados nas imagens de BSE formadas por 64 imagens cada.

Frente a este estudo comparativo dos métodos para definição do *threshold* nas imagens de BSE, concluiu-se que o método manual, escolhido aqui para definir a porosidade das pastas de cimento (imagens de BSE e tomogramas de XRM) e para analisar as ITZs dos concretos foi um método adequado. O método manual, ao contrário do comparado, gera resultados mais confiáveis pois a microestrutura das pastas (inéditas) pôde ser respeitada (Figura 267) e a importância de uma preparação adequada de amostras, confirmada.

O tamanho dos poros das pastas de cimento foi avaliado por 3 técnicas laboratoriais: intrusão de mercúrio (MIP), microtomografia de raios-X (XRM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). O quadro da Figura 270 apresenta os intervalos de tamanho de poros (considerando o diâmetro equivalente calculado) detectados pelas 3 técnicas.

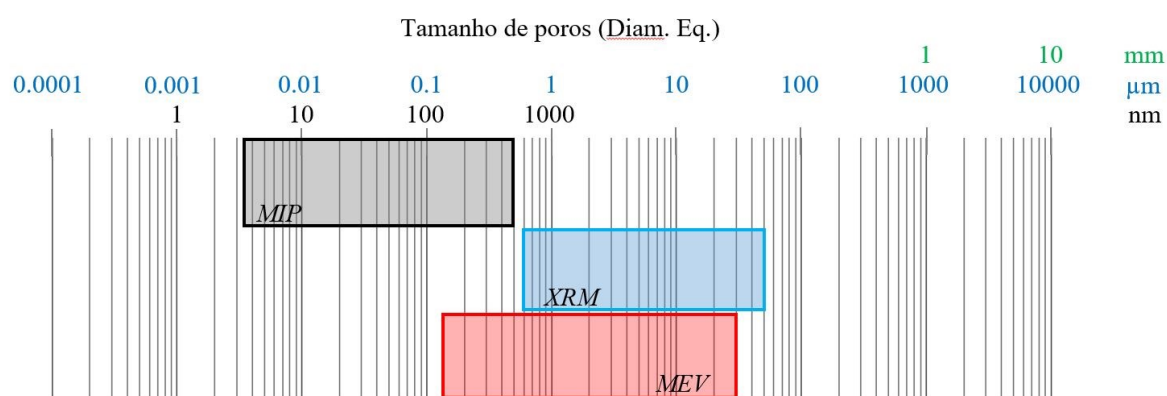


Figura 270 – Intervalos de tamanho de poros das pastas de cimento detectados pelas técnicas MIP, XRM e MEV.

Os limites dos intervalos detectados pelas técnicas foram **a)** MIP: 3,4nm o diâmetro mínimo apresentado pela técnica com intrusão de Hg para todas as pastas de cimento e 0,5 μ m o diâmetro máximo onde a curva de porosidade acumulada da pasta 70F-40/31 mostrou início da intrusão de Hg (Figura 168-B); **b)** XRM: 0,58 μ m o diâmetro equivalente à menor feição identificada pela técnica (8 voxels = 0,107 μ m³) e 50 μ m o maior diâmetro equivalente detectado (Figura 236); **c)** MEV: 0,15 μ m o diâmetro equivalente à menor feição identificada pela técnica (1px = 0,019 μ m²) e 30 μ m o maior diâmetro equivalente detectado (Figura 225). É importante lembrar que os cálculos de diâmetro equivalente para MEV foram feitos utilizando-se dados resultantes de imagens 2D. Para as outras 2 técnicas, foram considerados dados de volume, sendo que para XRM os dados resultaram de imagens 3D.

O intervalo de tamanho de poros por MIP não se sobrepõe ao intervalo por XRM e entre 0,15 μ m e 0,50 μ m se sobrepõe ao intervalo por MEV. Em uma faixa maior, de 0,58 μ m a 30 μ m, os intervalos de tamanhos de poros por XRM e MEV coincidem. Nestas faixas de sobreposição, as porosidades das pastas de cimento variaram como mostra a Tabela 21.

Tabela 21. Porosidades das pastas de cimento nos intervalos de tamanhos de poros (diâmetro equivalente) que são comuns entre as técnicas MIP, XRM e MEV.

Pastas	Porosidades (% vol.)			
	0,15 μ m - 0,50 μ m		0,58 μ m a 30 μ m	
	MIP	MEV*	MEV*	XRM
0F-40/16	0,28	0,05	0,94	3,69
50F-40/26	1,45	0,24	8,12	1,92
70F-40/31	3,48	0,22	12,48	1,05
35F-35/16	0,31	0,12	2,43	1,98
50F-32/16	0,20	0,05	0,50	1,62

* % em área

Observando-se as porosidades da Tabela 21, independente do intervalo de tamanho de poros, os valores para uma mesma pasta não são próximos e nem comparáveis. Apesar dessas diferenças nos resultados, a técnica MIP, no intervalo entre 0,15 μ m - 0,50 μ m, mostrou porosidades próximas das pastas 0F-40/16, 35F-35/16 e 50F-32/16 (mesma porosidade capilar estimada) e porosidades maiores das pastas 50F-40/26 e 70F-40/31 (porosidades capilares estimadas maiores), como era esperado. As porosidades da Tabela 21 e da Figura 259, para estas 3 técnicas, devem ser consideradas dentro do seguinte cenário:

- *moldagem dos corpos de prova*: as amostras estudadas por MIP e MEV foram retiradas do mesmo CP e foram secas segundo mesmo método de troca de solvente (Figura 90), diferente das amostras analisadas por XRM, que foram moldadas posteriormente, em tubos de polipropileno (\varnothing 1,7mm) específicos para este ensaio (Figura 153).

- *representatividade considerando a moldagem*: para o ensaio de MIP, no máximo 1g de amostra foi analisada e para o ensaio de MEV, os dados foram coletados em uma área de 1mm². Em ambos os casos as amostras foram retiradas de 1 fatia de 40x40x2mm de um CP de 160x40x40mm (Figura 90). Depois de seca, a fatia foi dividida em 4 pedaços e ¼ foi embutido em resina epóxi, para as análises de MEV (Figura 119), ou foi delicadamente fraturado e colocado no penetrômetro para as análises de MIP (Figura 95).

- *representatividade considerando volume ou área da amostra analisada*: a amostra analisada por MEV tinha 1mm², imagem matriz resultante da união de 64 imagens (Figura 130); a amostra analisada por XRM era um sólido cilíndrico que foi reconstruído virtualmente pela união de fatias virtuais (Tabela 19 e Figura 233). Conhecendo-se a altura e o diâmetro do cilindro digital e a espessura de cada fatia (1 pixel = 0,238 μ m), a área total analisada por XRM foi, no mínimo, 238 e, no máximo, 293 vezes a área analisada por MEV. Mesmo assim, com uma quantidade de amostra muito maior analisada por XRM, os resultados são pouco consistentes. Uma das justificativas deve ser o tamanho do pixel alcançado: 0,238 μ m. Apesar de ser um ótimo valor considerando que o

microtomógrafo utilizado é um equipamento de laboratório (Figura 145 e Figura 146) e não de linha de luz síncrotron, para a microestrutura de pastas de cimento o valor é alto. Como a grande maioria dos poros é menor (vide intervalo detectado por MIP), a XRM conseguiu detectar apenas uma pequena parcela de poros grandes das pastas. Além disso, conseguir este tamanho de pixel implicou em trabalhar no limite do equipamento, utilizando todos os recursos possíveis para a melhor resolução possível (Tabela 16) o que também gerou artefatos nas imagens adquiridas (Figura 271).

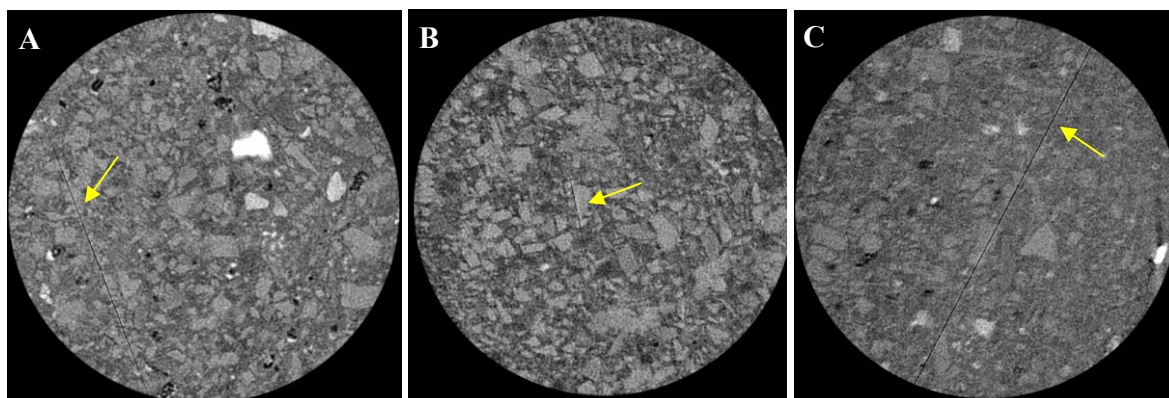


Figura 271 – Artefatos (setas amarelas) em seções (fatias) de tomogramas por XRM de 3 pastas de cimento. (A) pasta 70F-40/31; (B) pasta 50F-32/16; (C) pasta 35F-35/16. Diâmetro médio $\varnothing \sim 430\mu\text{m}$.

Estes artefatos não foram totalmente eliminados durante o processamento de dados e tratamento das imagens (exemplo na Figura 242 -0,0 a 0,2) e podem ter sobrestimado o cálculo da porosidade.

- *técnicas analíticas de princípios diferentes*: para o cálculo de porosidade e tamanho de poros, MIP considera o volume de mercúrio intrudido na amostra em cada estágio de pressão aplicada; MEV considera imagens 2D de elétrons retroespalhados e XRM considera imagens 3D (sólidos virtuais reconstruídos de tomogramas).

- *uso dos equipamentos*: importante ressaltar que para este estudo o microscópio eletrônico de varredura e o microtomógrafo de raios-X foram utilizados mediante agendamento e pagamento das horas de uso, o que determinou a quantidade de ensaios realizados. Talvez, com mais áreas de 1mm^2 analisadas por MEV e mais amostras da mesma pasta de cimento analisadas por XRM, os resultados mostrassem um cenário mais conclusivo.

Por fim, deve-se considerar a energia do feixe de elétrons incidente na geração das imagens de elétrons retroespalhados e nas microanálises químicas por EDS (raios-X característicos). Quando são previstas microanálises, a energia do feixe incidente vai depender da composição química da amostra, sendo aconselhável que se utilize 2 a 3 vezes a energia crítica de excitação do elemento de maior peso atômico (GOLDSTEIN et al., 2003; WONG; BUENFELD, 2006). Como no caso das pastas de cimento o Fe é o elemento mais pesado presente na assembleia de fases, e sua energia para linha $K\alpha$ é 6,405keV, a energia do feixe incidente utilizada foi 15kV.

No caso das imagens de elétrons retroespalhados, elas são função da profundidade de penetração do feixe na amostra e da quantidade de elétrons que retorna da amostra e atinge o detector. WONG; BUENFELD, 2006 mostram que estes elétrons retroespalhados que retornam, emergem de uma profundidade de cerca de 30% daquela do volume de interação com a amostra; e que a área da superfície da amostra por onde os elétrons afloram, equivale à profundidade do volume de interação. Um grande volume de interação e um grande espalhamento lateral reduzem a sensibilidade para imagens de BSE de superfícies com detalhes mínimos, como exemplificado na Figura 272: na linha superior, a mesma área de um concreto (fíler calcário acumulado na superfície de agregado) com feixe incidente a 20kV, 15kV e 10kV, a última com *beam deceleration* acionado (*landing energy* = 6kV). Os detalhes da microestrutura aparecem cada vez mais com a diminuição da energia do feixe incidente. Na linha inferior, exemplos dos detalhes mínimos da microestrutura observados por H.S.Wong (Figura 272-A) - em “*Pore structure analysis using backscattered electron microscopy, Imperial College, London*” e pela autora (a 15kV).

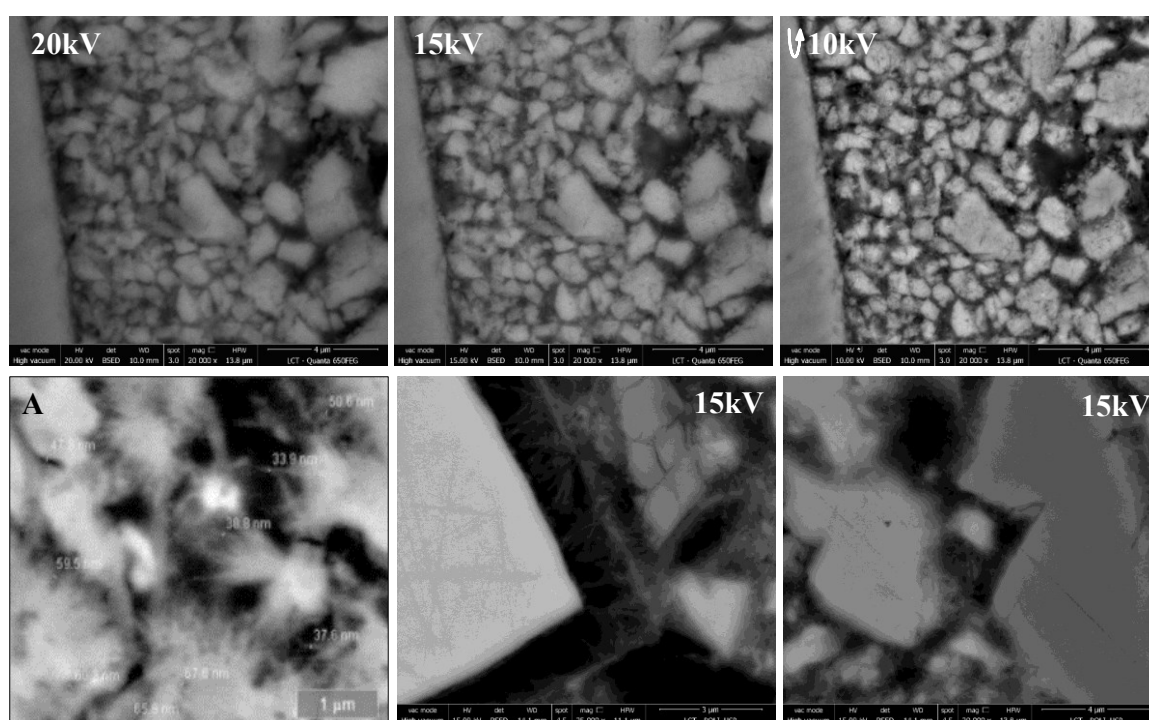


Figura 272 – Efeito da energia do feixe incidente em imagens de elétrons retroespalhados que retratam microestrutura de materiais cimentícios. Linha superior, concreto com adição de fíler. (A) Fonte: <https://www.imperial.ac.uk/concrete-durability/research/pore-structure-analysis/>.

Segundo WONG; BUENFELD, 2006 o intervalo de profundidade de penetração do feixe para fases anidras e hidratadas do cimento é de 0,75 a 1,5μm para 10kV e 2,5 a 5,0μm para 20kV (Figura 273).

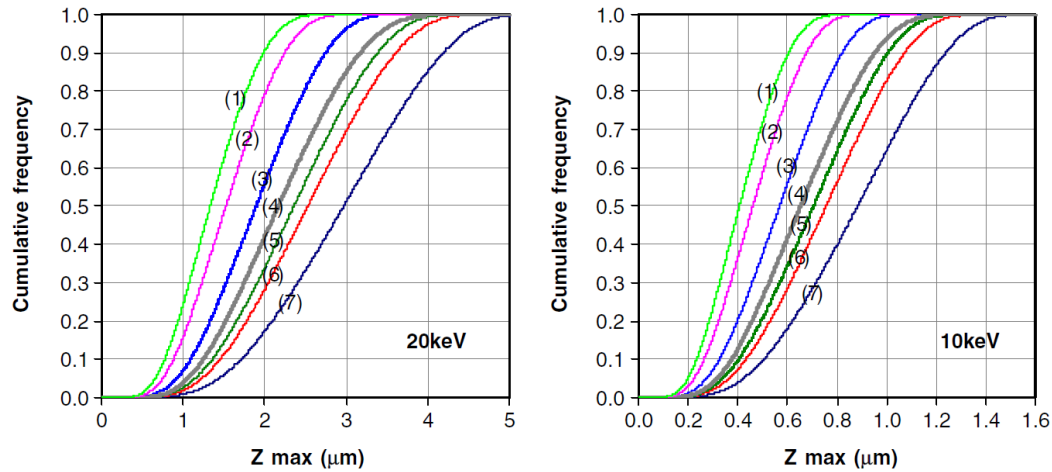


Figura 273 – Distribuição acumulada da profundidade de penetração do feixe de elétrons em 20kV e 10kV para as fases 1) C_4AF , 2) C_3S , 3) $CaCO_3$, 4) CH , 5) $C-S-H$, 6) AFm monossulfato e 7) AFt etringita. *Fonte: WONG; BUENFELD, 2006.*

Assim, as profundidades máximas de interação para as principais fases das pastas de cimento foram recalculadas para 15kV (Figura 274) através da fórmula de Kanaya-Okayama (item 4.2.7 e Figura 115) que simplifica o cálculo do volume de interação. A linha laranja indica 30% da profundidade, marcando, aproximadamente, de onde os elétrons retroespalhados emergem para alcançar o detector.

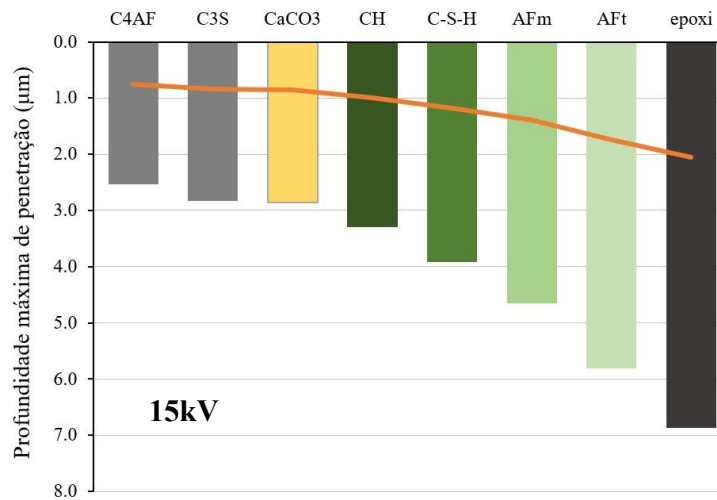
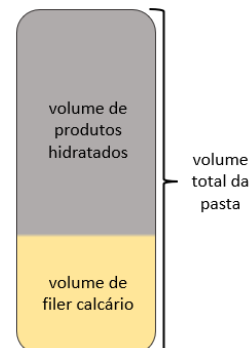


Figura 274 – Profundidade máxima de penetração do feixe incidente a 15kV nas principais fases anidras (cinza) e hidratadas (verde) nas pastas de cimento, filler (amarelo) e resina epóxi (preto). Linha laranja indica profundidade de onde os elétrons retroespalhados emergem para alcançar o detector.

5.4 Efeito da adição de filer calcário nas pastas de cimento

Na medida em que se aumenta o teor de filer calcário em substituição ao ligante, mantendo-se a porosidade total estimada constante, a porosidade capilar aumenta; mantendo-se a porosidade capilar estimada constante, a porosidade total diminui (Figura 82).

A porosidade total estimada da pasta considera o volume total de poros e o volume total da pasta, levando em conta a porção de filer quando adicionado. Sabe-se que somente os produtos hidratados são porosos, uma vez que o filer calcário não é; ou seja, todos os poros estão concentrados no volume de produtos hidratados, que diminui com o aumento da fração de filer.



Assim, mantendo-se constante a porosidade total da pasta – incluindo o filer quando há – as porosidades (total e capilar) somente dos produtos hidratados (P_{ph}) aumentam com o aumento do teor de filer (Tabela 22). Nota-se que a porosidade capilar dos produtos hidratados pode ultrapassar a porosidade total da pasta com 70% de adição de filer (Figura 275).

Tabela 22. Porosidades (total e capilar) das pastas de mesma porosidade total estimada e dos produtos hidratados.

Amostras	Filer (%g/g)	Porosidades da pasta (%vol.)*		Porosidades dos produtos hidratados (%vol.)**	
		P_{tp}	P_{capp}	P_{tph}	P_{capph}
0F-40/16	0	40	16	40	16
50F-40/26	50	40	26	54	35
70F-40/31	70	40	31	64	50

* $P = V_{poros} / (V_{poros} + V_{pasta})$

** $P = V_{poros} / (V_{poros} + V_{produto\ hidratado})$

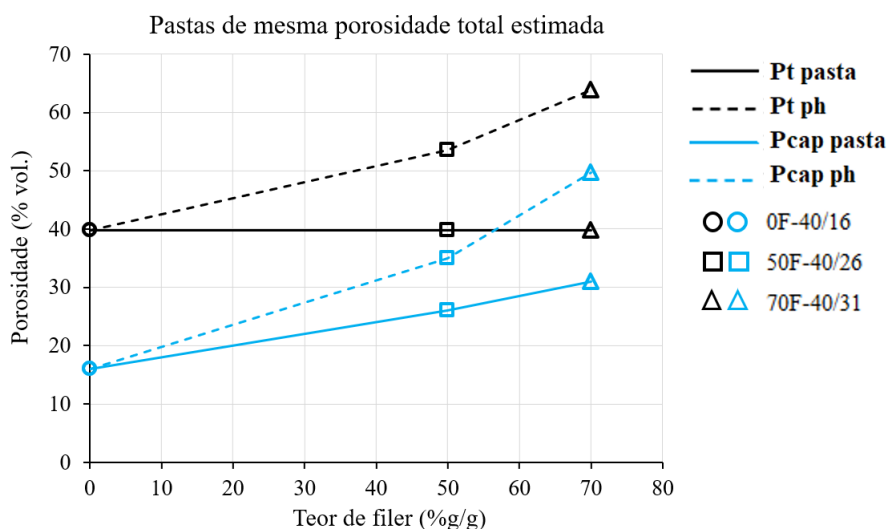


Figura 275 – Influência do filer na estrutura de poros de pastas com porosidade total estimada constante. Em preto a porosidade total e em azul, porosidade capilar. Linhas cheias indicam porosidades da pasta e tracejadas, porosidades somente de produtos hidratados.

Igualmente, a Tabela 23 mostra as porosidades (total e capilar) das 3 pastas de porosidade capilar estimada constante. Neste caso, à medida que se aumenta o teor de filer, a porosidade total é reduzida. As porosidades dos produtos hidratados (total e capilar), no entanto, aumentam, mas de maneira menos acentuada que no grupo de pastas anterior (Figura 276). Esse comportamento pode ser justificado pela proporção dos materiais constituintes das pastas, que foi adequada para se manter a porosidade capilar constante (Tabela 8).

Tabela 23. Porosidades (total e capilar) das pastas de mesma porosidade capilar estimada e dos produtos hidratados.

Amostras	Filer (%g/g)	Porosidades da pasta (%vol.)*		Porosidades dos produtos hidratados (%vol.)**	
		Pt _p	Pcap _p	Pt _{ph}	Pcap _{ph}
0F-40/16	0	40	16	40	16
35F-35/16	35	35	16	42	20
50F-32/16	50	32	16	45	23

*P = $V_{\text{poros}} / (V_{\text{poros}} + V_{\text{pasta}})$

**P = $V_{\text{poros}} / (V_{\text{poros}} + V_{\text{produto hidratado}})$

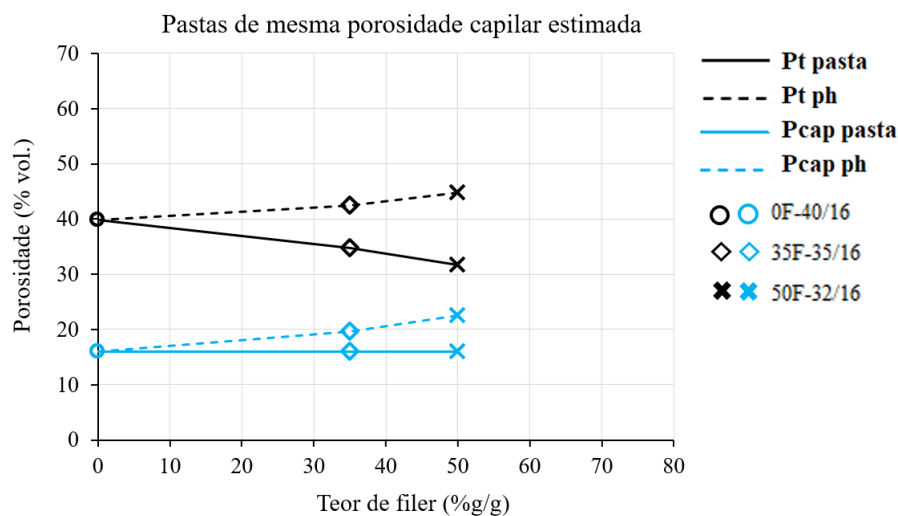


Figura 276 – Influência do filer na estrutura de poros de pastas com porosidade capilar estimada constante. Em preto a porosidade total e em azul, porosidade capilar. Linhas cheias indicam porosidades da pasta e tracejadas, porosidades somente de produtos hidratados.

As imagens de MEV da Figura 277, adquiridas com as mesmas condições de operação do microscópio eletrônico de varredura (6kV e tamanho horizontal de 27,6 μ m), e as do item 5.1.5.2, ilustram esta influência do filer nas pastas estudadas.

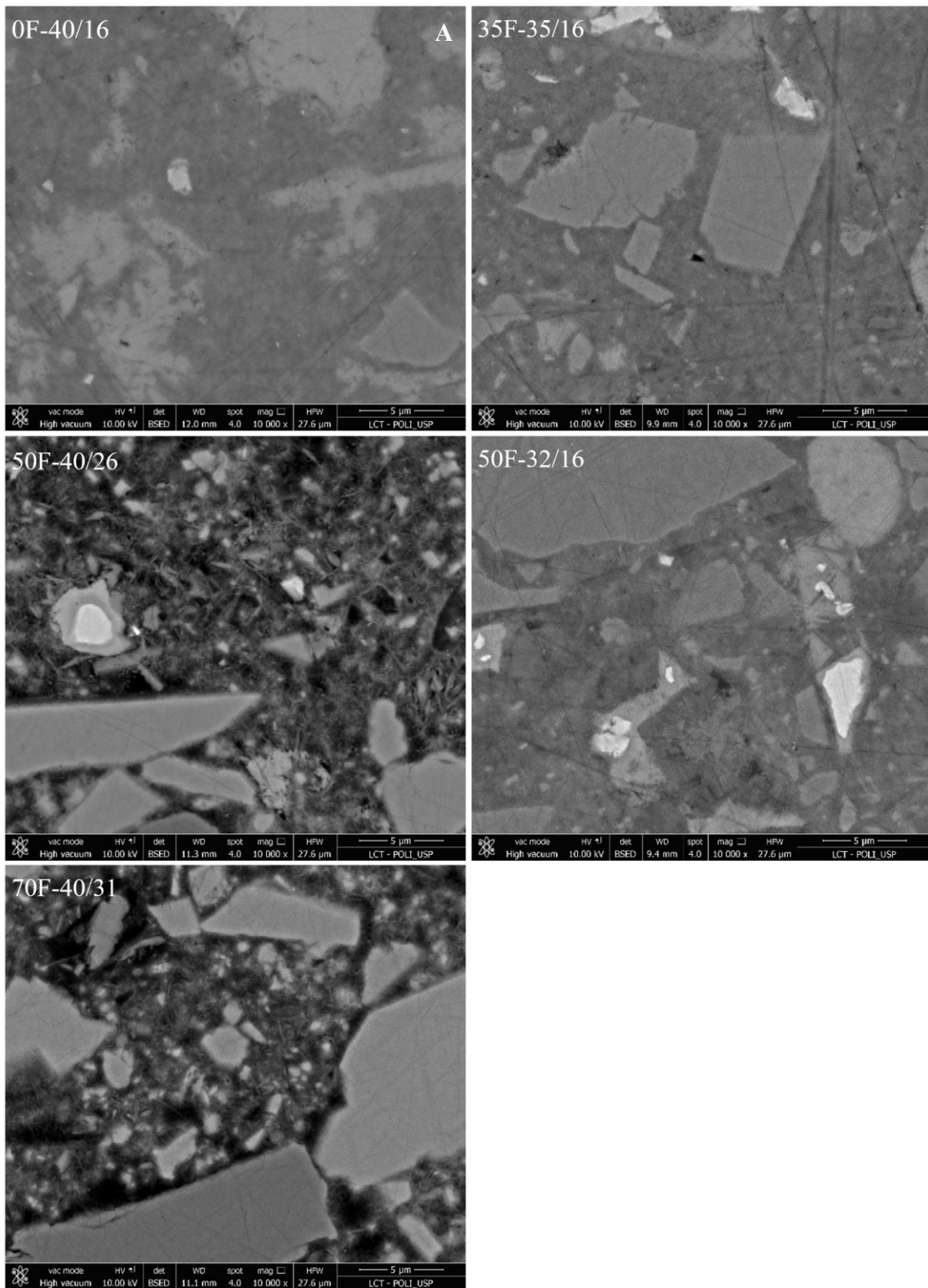


Figura 277 – Imagens de BSE comparando as 5 pastas estudadas e ilustrando a influência do filler na microestrutura. (A) pasta referência, com 0% de filler. Coluna da esquerda, pastas de mesma porosidade total estimada. Primeira linha e coluna da direita, pastas de mesma porosidade capilar estimada. Segunda linha, pastas com 50% de filler.

6 CONCLUSÕES

Desde o início desta pesquisa – 2015 - até o momento da conclusão dos trabalhos – meados de 2020 - o tema continua atual e pouco estudado. A análise da microestrutura de pastas de cimento e concretos com adições de filer calcário, algumas de alto teor, através de 4 técnicas laboratoriais (MEV, XRM, MIP e determinação das isothermas de sorção) é inédita. Além disso, a forma como foi proposta a análise por MEV destes dois materiais e a construção da câmara de umidade relativa para o ensaio de determinação das isothermas de sorção também são inéditas. A metanálise dos dados que formam o banco de dados construído com base em 272 artigos científicos relacionados ao tema mostra raros estudos parecidos com este desenvolvido aqui.

Sobre os resultados de resistência à compressão das pastas de cimento e dos concretos:

Os resultados obtidos no ensaio de determinação da resistência à compressão das pastas de cimento mostraram que a resistência é totalmente influenciada pela porosidade capilar das pastas e não pela porosidade total: quanto maior a porosidade capilar, menor será a resistência, independentemente do teor de filer calcário adicionado (Figura 155-D). A mesma correlação observou-se entre a relação água/cimento (ligante) e a resistência: maior a relação a/c, menor a resistência à compressão das pastas (Figura 155-A). Os resultados de resistência à compressão dos concretos mostraram correlação com a porosidade total e uma correlação mais discreta com a quantidade de filer: o concreto LEAP, com 36% de filer adicionado, baixa porosidade e alto grau de empacotamento entre as partículas mostrou a maior RC, inclusive maior que a do concreto sem filer (Figura 243).

Sobre determinação da porosidade total das pastas pelo método da balança hidrostática:

Através do método da balança hidrostática, verificou-se que os resultados de porosidade total experimentais ficam mais próximos dos estimados quanto maior a porosidade capilar da pasta de cimento. O método, utilizado nos laboratórios de caracterização e desenvolvimento de materiais cimentícios, é de fácil execução e por isso, muito utilizado. As pastas com porosidade total igual da referência, maiores porosidades capilares e maiores teores de filer (50F-40/26 e 70F-40/31) tiveram os resultados experimentais mais próximos dos estimados (Figura 156), talvez pela quantidade maior de poros acessíveis que as outras pastas com porosidades capilares menores.

Esse comportamento também reflete as consequências da escolha do método de secagem das amostras, através da troca de solvente. Apesar da vantagem em preservar a microestrutura, o método tem a desvantagem de não ser totalmente eficiente na retirada de toda a água presente na estrutura de poros das pastas. As pastas com porosidades capilares maiores devem responder melhor a este método de secagem (poros mais acessíveis).

A inexistência de correlação entre porosidade total das pastas e teor de filer adicionado dá sustentação para formulação de pastas com porosidades variáveis modificando simultaneamente o teor de filer e de água.

Sobre ensaio de determinação das isotermas de sorção:

Durante o ensaio para determinação das isotermas de sorção por gravimetria, constatou-se que as pastas com maior porosidade capilar (e altos teores de filer - 50F-40/26 e 70F-40/31) foram as mais rápidas a alcançarem o equilíbrio com a umidade relativa na câmara. Além disso, em baixas umidades (<35% nas etapas de dessorção e adsorção) suas massas ficaram constantes (Figura 158).

As pastas com altos teores de filer (50% e 70%), independentemente da porosidade capilar, possuem pequenos volumes de sólidos hidratados e mostraram as menores áreas de histerese, confirmando a relação entre área de histerese e volume de sólidos hidratados: menor o volume de sólidos, menor a área de histerese (Figura 162).

Sobre o teor de umidade das pastas no início do ensaio (etapa de dessorção – estado saturado), aquelas com mesma porosidade total iniciaram praticamente com mesmo teor: 0,25 g/g; aquelas com mesma porosidade capilar (diferentes porosidades totais) iniciaram com teores menores: 35F-35/16 com 0,20 g/g e 50F-32/16 com 0,18 g/g (Figura 161).

A pasta de cimento puro (referência) mostrou teor de umidade de 0,16 g/g na umidade relativa de 75%. De acordo com a literatura, a taxa de corrosão de armaduras em concretos é desprezível quando a umidade relativa do ambiente está abaixo de 75%. Nas pastas com filer, o mesmo teor de umidade foi alcançado em ambiente com 85% a 90% de umidade relativa (Figura 165), podendo ser um indicativo de que estas pastas poderiam oferecer menor risco de corrosão às armaduras. Trabalhos futuros neste tema devem considerar medidas experimentais diretas de corrosão para confirmarem essa indicação.

Novamente quanto à rapidez com que as pastas se equilibraram em relação à umidade do ambiente na etapa de dessorção (considerando o teor de umidade crítico de 0,15g/g citado), constatou-se que aquelas com os maiores teores de filer alcançam 0,15g/g de umidade muito antes da pasta referência. Aquela com maior teor de filer (70%) e maior porosidade capilar (31% - o dobro da porosidade capilar da pasta referência) é a mais rápida em alcançar a umidade de 0,15g/g: 18 dias (Figura 166). O filer adicionado aumenta a velocidade de secagem e de adsorção das pastas e, com isso, respondem rapidamente às variações ambientais.

Vale ressaltar que as isotermas das pastas com 50% de filer (independentemente da porosidade) mostraram mesmo comportamento entre 17 e 85% de umidade relativa se destacando somente entre 85 e 100% de umidade (Figura 163), o que poderia indicar uma microestrutura similar entre elas. Este resultado é oposto a todos os outros obtidos pelas outras técnicas aqui empregadas, especialmente MEV, MIP e RC.

Estudos futuros com este ensaio poderiam considerar o cálculo de determinação de tamanho de poros das pastas de cimento pelas isotermas (ZENG et al., 2014). Poderiam também propor MEV das pastas no início e no fim da etapa de dessorção.

Sobre a porosimetria por intrusão de mercúrio das pastas de cimento:

O ensaio de porosimetria por intrusão de mercúrio retratou de forma bastante coerente as pastas estudadas se compararmos os resultados com os valores estimados. As curvas de porosidade por MIP dividem as pastas em 2 grupos, referentes à porosidade capilar: as 3 pastas com mesma porosidade capilar, independentemente do teor de filer tiveram comportamento muito parecido (curvas quase coincidentes), indicando microestruturas parecidas. Já as pastas com mesma porosidade total e porosidades capilares mais altas, com adição de filer (50% e 70%), se destacam, podendo ser agrupadas em um segundo grupo (Figura 168-B) indicando microestruturas diferentes. O que rege esta diferença é a relação água/cimento, ou seja, a quantidade de água dos sistemas, propositalmente variada para se manter constante a porosidade capilar em um grupo de pastas e a porosidade total em outro.

É importante ressaltar que o cálculo das porosidades capilar e de gel por MIP é totalmente influenciado pela escolha do diâmetro limite entre poros capilares e de gel. Neste estudo escolheu-se 10nm (Figura 49 e item 5.1.4) resultando em porosidade de gel menor e porosidade capilar maior que as estimadas para todas as pastas de cimento. A pasta com 70% de filer (e maior porosidade capilar, 31%) mostrou os valores de porosidade mais próximos dos estimados (Figura 259).

O diâmetro de *threshold* é praticamente o mesmo para as pastas com mesma porosidade capilar estimada (independentemente do teor de filer) e para as pastas com filer e mesma porosidade total estimada, o *threshold* aumenta com o aumento do teor de filer (Figura 169).

Estudos futuros poderiam considerar o monitoramento da descompressão do mercúrio. A hipótese é que conhecendo-se o volume de mercúrio na etapa de descompressão controlada poderia se confirmar a presença de *hollow-shells* identificados por MEV e por XRM, principalmente nas pastas com porosidade total igual à da referência (com 50% e 70% de filer). Os *hollow-shells* responderiam à técnica como se fossem poros grandes que têm como entrada um poro pequeno, o que causa o efeito *ink-bottle* (item 4.2.5 e Figura 98).

Sobre a microscopia eletrônica de varredura de pastas de cimento e concretos:

Até o momento de conclusão desta pesquisa, a autora não constatou outro estudo disponível para a comunidade científica que considerasse o mesmo método adotado aqui para a observação da microestrutura de pastas de cimento e concretos por microscopia eletrônica de varredura. O método proposto proporcionou a análise de áreas de 1mm² nas pastas de cimento e 16mm² nos concretos, com objetivo de minimizar a influência da heterogeneidade dos materiais na análise microestrutural.

A visualização de detalhes da microestrutura das pastas de cimento e dos concretos na escala nanométrica e a possibilidade de gerar *dotmaps* por EDS das pastas na escala milimétrica só foram possíveis devido ao sucesso na etapa de preparação das amostras, principalmente a etapa de polimento (itens 4.2.7.1 e 4.2.7.2). O sucesso desta etapa teve influência direta também no cálculo das porosidades das pastas e das zonas de interface pasta-agregado nos concretos, uma vez que os cálculos dependem do *threshold* aplicado nas imagens de elétrons retroespalhados (item 5.3) e o *threshold* é fortemente influenciado pela qualidade da imagem (níveis de cinza disponíveis e tamanho de pixel).

As imagens de MEV das pastas de cimento, principalmente daquelas com maior teor de filer e maior porosidade capilar, 50F-40/26 e 70F-40/31, proporcionaram uma melhor visualização e entendimento dos efeitos na microestrutura de altos teores de filer adicionado (50% e 70%), altas relações água/cimento (ligante) (0,74 e 1,05) e, por consequência, altas porosidades capilares (26% e 31%). Nestas condições, os grãos de filer são base para o crescimento/desenvolvimento dos produtos hidratados, que crescem como agulhas sobre a superfície do grão e se conectam a outras agulhas que se desenvolveram sobre o grão vizinho formando uma rede delicada de agulhas imbricadas de sólidos hidratados (Figura 209 a Figura 214).

Com a alta relação água/cimento, as partículas de cimento e filer ficam mais distanciadas entre si e proporcionaram a formação de *hollow-shells*, visualizados por MEV e por XRM. O maior espaço entre partículas também proporcionou a visualização do mecanismo de dissolução/hidratação das fases anidras do cimento, feições raras em pastas com relações água/cimento baixas (0,5 – 0,6: representam a grande maioria dos estudos de pastas de cimento – item 3.3.2 e Figura 65). Constatou-se que algumas fases anidras, como escória e belita, por exemplo, se dissolvem/hidratam apresentando feições padrão de cada fase (Figura 198 e Figura 194, respectivamente).

A técnica *beam deceleration* utilizada na microscopia eletrônica de varredura proporcionou a geração de imagens ilustrativas e esclarecedoras principalmente da rede de agulhas imbricadas de sólidos hidratados mencionada anteriormente. Possibilitou também que fossem feitas medidas de poros nanométricos (~200nm de diâmetro – mesmo em imagens 2D), que seriam poros capilares, com maior precisão (Figura 209 a Figura 214).

Apesar dos resultados de MEV serem imagens e *dotmaps* de EDS em 2D, a microscopia eletrônica ainda é a técnica mais esclarecedora quando se trata de análises da microestrutura qualitativa de materiais cimentícios. Uma vez que a preparação e o polimento das amostras são realizados de forma correta, os resultados podem ser muito elucidativos e confiáveis.

Devido ao elevado número de níveis de cinza disponíveis nas imagens de elétrons retroespalhados e tamanho de pixel de 138nm, foi possível, através de análise de imagens, calcular

a porosidade das pastas na área analisada de 1mm^2 . Os resultados são coerentes com os resultados de MIP e isothermas de sorção: as pastas com porosidade total igual da referência, maiores porosidades capilares e maiores teores de filer (50F-40/26 e 70F-40/31) apresentaram as maiores porosidades. Mesmo assim, observando-se o quadro da Figura 259, os valores calculados de porosidade por MEV foram bem menores que os estimados, sinalizando que a técnica não é indicada para este tipo de cálculo.

No estudo dos concretos, na avaliação das zonas de transição pasta – agregado, a mesma alta resolução adquirida (tamanho de pixel 183nm) e o elevado número de níveis de cinza disponíveis nas imagens de elétrons retroespalhados possibilitaram uma visão multiescala inédita por MEV em áreas de 16mm^2 e uma avaliação da porosidade da ITZ mais fiel.

Os concretos da família NAT (item 4.1.3 e Tabela 9) – mesma densidade de empacotamento, volume constante de pasta e de agregados – mostraram alguma correlação entre as porosidades das ITZs e as relações água/cimento. Para o concreto com 70% de filer e relação a/c 1,06, as porosidades das faixas de $5\mu\text{m}$ da ITZ foram as mais altas (de 3,5 a 7%). O concreto referência, sem filer e com relação a/c 0,45, mostrou porosidades das faixas de ITZs menores, variando de 0,5 a 3%. Se essa correlação se confirmasse, as porosidades das faixas de $5\mu\text{m}$ da ITZ do concreto com 50% seriam intermediárias entre os 2 outros concretos, uma vez que a relação a/c é de 0,64, mas as porosidades variaram entre 1 e 2%. Já o concreto LEAP - baixa porosidade e alto grau de empacotamento entre as partículas (Tabela 10) – mostrou as menores porosidades das faixas de ITZ (entre 0,5 e 1,5%), não indicando a correlação com a relação a/c, neste caso, 0,62.

Uma vez que não há correlação entre as porosidades das ITZs por análise de imagens e alguma característica dos concretos, o método de avaliação da porosidade das ITZs utilizando-se imagens de BSE deve ser novamente ponderado.

A porosidade das ITZs foi calculada através da determinação do *threshold* no processamento de imagens de BSE para segmentação de poros para níveis de cinza tendendo ao preto, uma vez que áreas pretas em imagens de elétrons retroespalhados indicam poros/vazios. Mas uma feição não considerada nesta avaliação foi a portlandita, que apresenta nível de cinza bem mais alto, muito próximo ao do filer calcário. A hipótese aqui proposta é que porções das ITZs preenchidas por portlandita indicariam também uma porosidade da ITZ e, uma vez não contabilizadas, estaríamos subestimando as porosidades.

A portlandita cristaliza, preferencialmente, em regiões da mistura onde há espaço (item 3.2.1) representado por água ou ar e, assim, regiões da microestrutura onde se observa acúmulo desta fase podem ser consideradas poros/vazios anteriores que foram preenchidos durante a cura da mistura. Um exemplo da portlandita aproveitando os espaços ocupados por bolhas de ar para se cristalizar está na Figura 278.

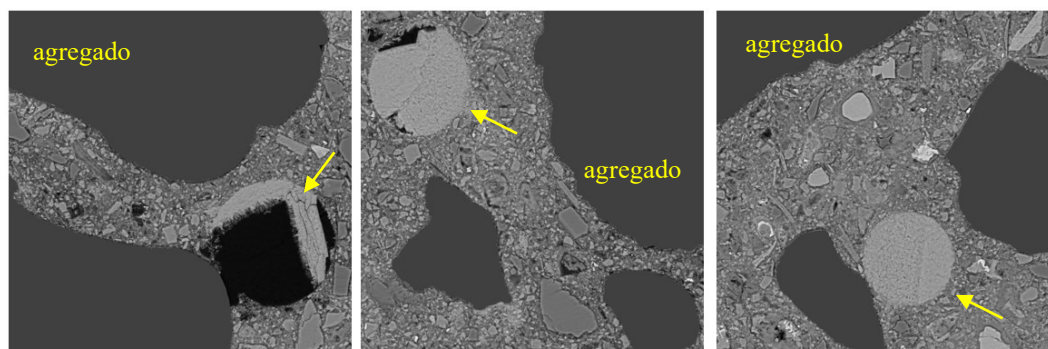


Figura 278 – Imagens de elétrons retroespalhados. Detalhes da microestrutura do concreto LEAP. Setas indicam portlandita preenchendo bolhas de ar incorporadas à mistura.

Quando o espaço é representado pela água, espera-se que misturas com alta relação água/finos (finos = cimento + filer) e baixo grau de empacotamento entre as partículas tenham mais chance de apresentar acúmulos de portlandita, preferencialmente nas ITZs. Essa possibilidade também é influenciada por outros fatores como procedimento de mistura, de moldagem e de cura dos CPs. Assim, considerando a relação água/finos dos concretos da família NAT, aquele sem adição de filer tem a maior relação: 0,45 e, nas imagens de elétrons retroespalhados, observa-se muitas áreas das ITZs preenchidas por portlandita. Os outros 2 concretos da mesma família, com relação água/finos 0,33, mostram acúmulos de portlandita, mas aparentemente, em menor quantidade (Figura 279).

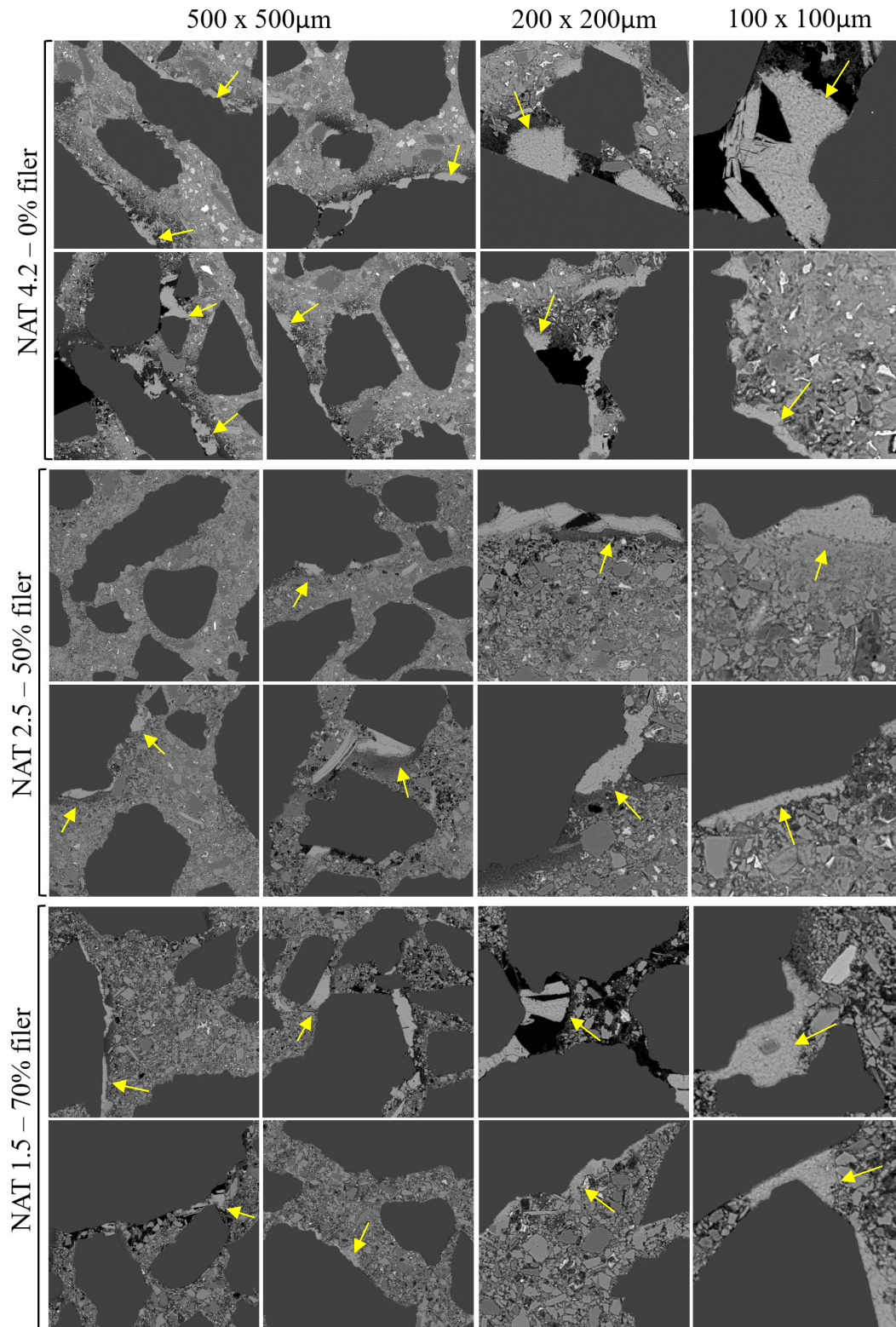


Figura 279 – Imagens de elétrons retroespalhados. Detalhes da microestrutura dos concretos da família NAT. Setas indicam portlandita preenchendo vazios nas ITZs. Áreas em cinza escuro são agregados.

Diferentemente dos concretos da família NAT, o concreto LEAP, com relação água/finos muito próxima do concreto NAT sem filer, 0,40, mostra algumas raras regiões das ITZs com acúmulo de portlandita. Esta fase se cristaliza na matriz cimentícia e nas bolhas de ar incorporado

à mistura (Figura 278). Neste caso, é muito provável que os procedimentos de mistura e a distribuição granulométrica dos constituintes determinem a alta homogeneidade da mistura, independentemente da quantidade de água, evitando vazios (Figura 280) e resultando na alta resistência à compressão aos 28 dias - 60MPa - mesmo com 36% de filer calcário adicionado.

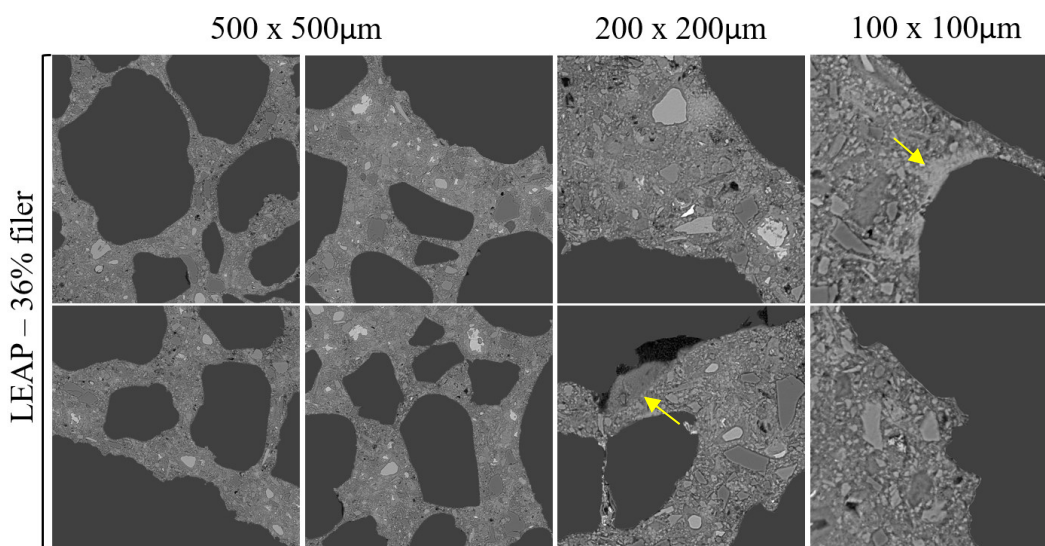


Figura 280 – Imagens de elétrons retroespalhados. Detalhes da microestrutura do concreto LEAP. Setas indicam portlandita preenchendo vazios nas ITZs. Áreas em cinza escuro são agregados.

Trabalhos futuros poderiam enriquecer este estudo avaliando amostras orientadas em relação ao CP, retiradas de diferentes pontos. Seria interessante também avaliar mais áreas de 16mm^2 destes diversos pontos amostrados ao longo do CP ao contrário do que foi feito aqui, avaliando-se apenas 1 seção polida de cada concreto. Por fim, novos métodos de processamento de imagens devem ser adotados e aprimorados a fim de se evitar o moroso trabalho manual de corrigir imperfeições das imagens segmentadas (item 4.2.7.2.2).

Para trabalhos futuros com pastas de cimento, um complemento interessante seria estudar as microestruturas das pastas de cimento e dos concretos em amostras também orientadas, ou seja, conhecendo-se a localização da amostra no CP de pasta. Essa conexão entre amostra analisada por MEV e local do CP amostrado, além da sua orientação (topo e base do CP durante a cura) poderia fornecer dados de quão heterogêneos podem ser os materiais ao longo do CP, mesmo respeitando-se todos os protocolos de moldagem para que o CP seja o mais homogêneo e com o menor número de defeitos de moldagem possível.

Sobre a microtomografia de raios-X de pastas de cimento:

A análise por XRM tinha por objetivo complementar o estudo multiescala desta pesquisa. Para caracterizar a microestrutura de argamassas, por exemplo, a técnica foi aplicada de forma bastante satisfatória, proporcionando resultados esclarecedores e ilustrativos. A preparação das amostras de argamassa que foi proposta se mostrou adequada e de fácil replicabilidade (item 4.2.8.1).

Quando as feições do material cimentício ficam menores, caso da pasta de cimento, a técnica inicia a não ser mais tão satisfatória. A dificuldade inicial está na preparação de CPs que sejam representativos e, ao mesmo tempo, que sejam do tamanho ideal para obtenção de imagens com resolução suficiente para retratar de forma fiel as feições da microestrutura: CPs de diâmetro menor que 2mm.

Observou-se que mesmo em CPs finos e pequenos, pode ocorrer segregação de fases da pasta de cimento durante a cura (Figura 238) e os protocolos de moldagem adotados para CPs de 16x4x4cm não se aplicam para estes diminutos CPs.

Considerando-se o tamanho do pixel de 238nm das imagens de XRM foi possível, através de análise de imagens, calcular a porosidade das pastas em um sólido de aproximadamente 400µm de altura x 400µm de diâmetro (Tabela 19). Importante ressaltar que feições com diâmetro equivalente menor que 8 voxels, ou seja, 0,58µm, não foram resolvidas. Os resultados de porosidade não foram coerentes com os resultados de MIP e MEV, uma vez que as pastas com porosidade total igual da referência, maiores porosidades capilares e maiores teores de filer (50F-40/26 e 70F-40/31) apresentaram as menores porosidades (Figura 232 e Figura 259). Estes resultados evidenciam as limitações da técnica para estimar porosidade de pastas de cimento apesar da alta resolução alcançada neste estudo (Figura 235). Além disso, os valores de porosidade obtidos por XRM foram bem menores que os estimados, assim como o ocorrido com os cálculos por MEV. Deve-se considerar que apenas 1 CP de cada pasta de cimento foi avaliado: talvez um número maior de amostras de cada pasta pudesse fornecer dados para um quadro diferente do obtido aqui. Estas mesmas limitações afetaram os cálculos para determinação da distribuição de tamanho e forma dos poros.

Para trabalhos futuros, a XRM poderia ser realizada em pastas de cimento amostradas com instrumentos *Dual Beam*: microscópios eletrônicos de varredura que possuem 2 colunas de feixes: 1 feixe de elétrons e 1 feixe de íons. Em inglês são conhecidos como *FIB-SEM - focused ion beam scanning electron microscopy*. A amostra gerada (Figura 281) seria ~50 vezes menor que a analisada nesta pesquisa e teria grande potencial para gerar resultados com maiores resoluções. Deve-se salientar a representatividade das amostras geradas por FIB-SEM: quão homogêneo teria que ser o CP de dimensões centimétricas para que 1 amostra de 35µm de diâmetro o representasse? Evidente que as reações de hidratação e a rede de sólidos hidratados formada são da escala micro-nanométrica, mas a representatividade do CP deve ser levada em conta.

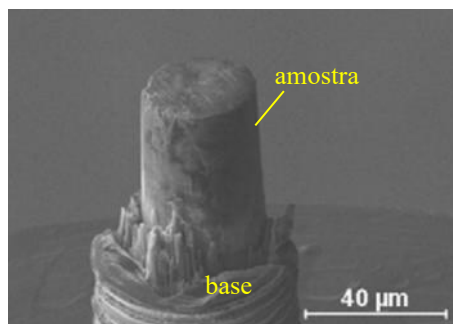


Figura 281 – Amostra de pasta de cimento pronta para análise por *Ptychographic X-ray computed tomography (PXCT)* preparada com FIB-SEM. Modificado de TRTIK et al., 2013.

Para alcançar a resolução das imagens adquiridas neste estudo, o tempo de varredura de cada amostra foi de 24 horas, tempo bastante grande considerando que, quanto maior o tempo de varredura:

- maior a chance da amostra se movimentar durante a coleta, impossibilitando a reconstrução 3D das imagens e invalidando a leitura da amostra;
- maior a chance de ocorrer o chamado *beam damage*: degradação das fases mais sensíveis à exposição prolongada ao feixe de raios-X;
- maior o custo das análises, uma vez que a técnica ainda é rara em laboratórios de universidades e cara, sendo o uso do equipamento cobrado por hora de utilização.

Mesmo com todas as dificuldades enfrentadas com a técnica, as imagens adquiridas foram bastante satisfatórias, apresentando similaridade às imagens adquiridas por MEV (Figura 233). As maiores feições como os *hollow-shells* e os grãos de filer puderam ser identificados visualmente, mostrando que os esforços para a diminuição do tamanho da amostra e, conseqüentemente, a obtenção de uma maior resolução das imagens geradas (Figura 68), foram profícuos (Figura 282).

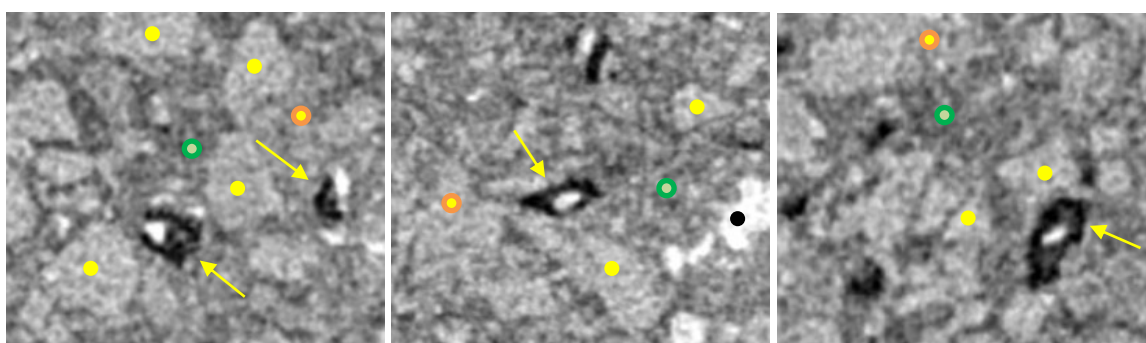


Figura 282 – Exemplos da microestrutura da pasta 70F-40/31 por XRM – são detalhes da Figura 233. Setas indicam *hollow-shells*; ● anidro de cimento, ● sólido hidratado (C-S-H), ● portlandita (CH), ● filer calcário. Largura das imagens: 100µm.

Com as diferentes técnicas laboratoriais utilizadas pôde-se avaliar o potencial e as limitações de cada uma para caracterizar a microestrutura de diferentes pastas de cimento e concretos. A análise multiescala permitiu a visualização e, quando possível, a quantificação do efeito da adição de filer calcário nestes materiais cimentícios na escala macro, quando observamos por MEV áreas

de pastas de cimento de 1mm^2 e de concreto de 16mm^2 , e na escala micro-nano, quando observamos e medimos detalhes dos produtos hidratados se desenvolvendo sobre grãos de filer.

Espera-se que este estudo seja inspirador para futuras pesquisas no tema e que os procedimentos aqui realizados e propostos possam ser aprimorados e se tornem base para novas análises.

REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 5733 Cimento Portland de alta resistência inicial** Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1991.
- ABNT. **NBR 7211 Agregados para concreto - especificação** Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2009.
- ABNT. **NBR 16697 Cimento Portland - Requisitos** Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2018.
- ABRAMS, D. A. Design of concrete mixtures. **Structural Materials Research Laboratory**, v. Bulletin 1, 1918.
- AGOPYAN, V.; JOHN, V. M. **O desafio da sustentabilidade na construção civil**. [s.l.] José Goldemberg, 2011. v. 5
- AIERKEN, Y. et al. Portlandite crystal: Bulk, bilayer, and monolayer structures. **Physical Review B**, v. 91, n. 24, 12 jun. 2015.
- ASTM. **ASTM C 128 - Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Fine Aggregate** ASTM C09 Committee, 2007.
- ASTM. **ASTM C127:2012 - Test Method for Density, Relative Density (Specific Gravity), and Absorption of Coarse Aggregate** ASTM C09 Committee, 2012.
- BARNES, B. D.; DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. Hollow shell hydration of cement particles in bulk cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 8, p. 263–272, 1978.
- BAROGHEL-BOUNY, V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. **Cement and Concrete Research**, Cementitious Materials as model porous media: Nanostructure and Transport processes. v. 37, n. 3, p. 414–437, 1 mar. 2007.
- BAZZONI, A. **Study of early hydration mechanisms of cement by means of electron microscopy**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.
- BENSTED, J.; BARNES, P. **Structure and performance of cements**. London; New York: Spon Press, 2008.
- BERNARDES, E. E. et al. X-ray microtomography (μ -CT) to analyze the pore structure of a Portland cement composite based on the selection of different regions of interest. **Construction and Building Materials**, v. 95, p. 703–709, 2015.
- BERODIER, E. M. J. **Impact of the supplementary cementitious materials on the kinetics and microstructural development of cement hydration**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2015.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 97, n. 12, p. 3764–3773, dez. 2014.

BERODIER, E.; SCRIVENER, K. Evolution of pore structure in blended systems. **Cement and Concrete Research**, v. 73, p. 25–35, jul. 2015.

BRAND, A. S.; ROESLER, J. R. Interfacial transition zone of cement composites with steel furnace slag aggregates. **Cement and Concrete Composites**, v. 86, p. 117–129, fev. 2018.

BRISARD, S.; SERDAR, M.; MONTEIRO, P. J. M. Multiscale X-ray tomography of cementitious materials: A review. **Cement and Concrete Research**, v. 128, p. 105824, fev. 2020.

BROUGH, A. R.; ATKINSON, A. Automated identification of the aggregate–paste interfacial transition zone in mortars of silica sand with Portland or alkali-activated slag cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 849–854, 2000.

BRUKER NANO GMBH. **Quantax EDS Slim-line Technology for SEM an TEM**, 2019. Disponível em: <https://www.bruker.com/fileadmin/user_upload/8-PDF-Docs/X-rayDiffraction_ElementalAnalysis/Microanalysis_EBSD/Brochures/Bro_quantax_6th_20p_en_rev2_1_lores.pdf>

BRUNDLE, C. R.; EVANS, C. A.; WILSON, S. (EDS.). **Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films**. Boston : Greenwich, CT: Butterworth-Heinemann ; Manning, 1992.

BURLION, N.; BERNARD, D.; CHEN, D. X-ray microtomography: Application to microstructure analysis of a cementitious material during leaching process. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 346–357, fev. 2006.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach**. 5th edition ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2015.

CAMPBELL, D. H. **Microscopical examination and interpretation of portland cement and clinker**. Skokie, Ill: Construction Technology Laboratories, 1986.

Cold Mounting. Disponível em: <<https://publications.struers.com/brochures/english/cold-mounting/?page=1>>. Acesso em: 3 mar. 2020.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. **Cement and Concrete Research**, v. 34, n. 1, p. 67–80, jan. 2004.

COOK, R. A.; HOVER, K. C. Mercury porosimetry of hardened cement pastes. **Cement and Concrete research**, v. 29, n. 6, p. 933–943, 1999.

COSTOYA FERNANDEZ, M. M. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.

DAIMON, M. et al. Pore Structure of Calcium Silicate Hydrate in Hydrated Tricalcium Silicate. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 60, n. 3–4, p. 110–114, mar. 1977.

DAMINELI, B. L. et al. Measuring the eco-efficiency of cement use. **Cement and Concrete Composites**, v. 32, n. 8, p. 555–562, set. 2010.

DAMINELI, B. L. **Conceitos para formulação de concretos com baixo consumo de ligantes: controle reológico, empacotamento e dispersão de partículas**. Doutorado—Escola Politécnica: Universidade de São Paulo, 2013.

DAMINELI, B. L. et al. Viscosity prediction of cement-filler suspensions using interference model: A route for binder efficiency enhancement. **Cement and Concrete Research**, v. 84, p. 8–19, jun. 2016.

DE BELIE, N.; KRATKY, J.; VAN VLIERBERGHE, S. Influence of pozzolans and slag on the microstructure of partially carbonated cement paste by means of water vapour and nitrogen sorption experiments and BET calculations. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1723–1733, dez. 2010.

DE BOER, G. B. J. et al. Laser Diffraction Spectrometry: Fraunhofer Diffraction Versus Mie Scattering. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 4, n. 1–4, p. 14–19, 1987.

DE BURGH, J. M.; FOSTER, S. J. Influence of temperature on water vapour sorption isotherms and kinetics of hardened cement paste and concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 92, p. 37–55, 2017.

DIAMOND, S. Mercury porosimetry: an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and concrete research**, v. 30, n. 10, p. 1517–1525, 2000.

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

DIAMOND, S.; HUANG, J. The ITZ in concrete—a different view based on image analysis and SEM observations. **Cement and Concrete Composites**, v. 23, n. 2, p. 179–188, 2001.

DIAMOND, S.; KJELLEN, K. O. Resolution of fine fibrous C-S-H in backscatter SEM examination. **Cement and Concrete Composites**, v. 28, n. 2, p. 130–132, fev. 2006.

DIAMOND, S.; LANDIS, E. Microstructural features of a mortar as seen by computed microtomography. **Materials and Structures**, v. 40, n. 9, p. 989–993, 9 out. 2007.

ESPINOSA, R. M.; FRANKE, L. Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1969–1984, 2006.

FAGERLUND, G. Determination of specific surface by the BET method. **Matériaux et Constructions**, v. 6, n. 3, p. 239–245, maio 1973.

FEI. **Quanta 3D FEG Beam Deceleration Mode - Module 14**, [s.d.]. Disponível em: <<http://www.nanophys.kth.se/nanophys/facilities/nfl/secret-kth/quanta-3D-feg-pres/mod14-beam-decel-mode.pdf>>

FELDMAN, R. F.; SEREDA, P. J. A new model for hydrated Portland cement and its practical implications. **Engineering Journal (Canada)**, v. 53, p. 53–59, 1970.

FRANUS, W.; PANEK, R.; WDOWN, M. **SEM investigation of microstructures in hydration products of portland cement**. 2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress. **Anais...Springer**, 2015 Disponível em: <http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-16919-4_14>. Acesso em: 23 ago. 2016

GALLUCCI, E. et al. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μ CT). **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 360–368, mar. 2007.

GALLUCCI, E.; MATHUR, P.; SCRIVENER, K. Microstructural development of early age hydration shells around cement grains. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 1, p. 4–13, jan. 2010.

GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. Crystallisation of calcium hydroxide in early age model and ordinary cementitious systems. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 492–501, abr. 2007.

GAO, Y. et al. Characterization of ITZ in ternary blended cementitious composites: Experiment and simulation. **Construction and Building Materials**, v. 41, p. 742–750, abr. 2013.

GAO, Y. et al. The ITZ microstructure, thickness and porosity in blended cementitious composite: Effects of curing age, water to binder ratio and aggregate content. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, p. 1–13, abr. 2014.

GOBBO, L. DE A. **Aplicacao da difracao de raios-X e método de rietveld no estudo de cimento portland**. Doutorado—Instituto de Geociências: Universidade de São Paulo, 2009.

GOLDSTEIN, J. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. 3a. ed. New York, NY: Springer New York, 2003.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. New York, NY: Springer New York, 2018.

HADLEY, D. **The Nature of the Past-Aggregate Interface**. West Lafayette, IN: Purdue University, 1972.

HADLEY, D. W.; DOLCH, W. L.; DIAMOND, S. On the occurrence of hollow-shell hydration grains in hydrated cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 1, p. 1–6, jan. 2000.

HAGYMASSY, J.; BRUNAUER, S.; MIKHAIL, R. S. Pore structure analysis by water vapor adsorption. I t-curves for water vapor. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 3, p. 485–491, 1969.

HAMBLIN, W. K.; CHRISTIANSEN, E. H. **Earth's dynamic systems**. 10th ed ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, Pearson Education, 2003.

HAN, J. et al. Monitoring the evolution of accelerated carbonation of hardened cement pastes by X-ray computed tomography. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 25, n. 3, p. 347–354, 2013.

HARTMAN, M. R.; BERLINER, R. Investigation of the structure of ettringite by time-of-flight neutron powder diffraction techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 2, p. 364–370, fev. 2006.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l: s.n.].

HEWLETT, P. C.; LIŠKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l: s.n.].

<http://www.cemtec.org/>. Disponível em: <<http://www.cemtec.org/>>. Acesso em: 22 maio. 2019.

HUANG, W. et al. Effect of cement substitution by limestone on the hydration and microstructural development of ultra-high performance concrete (UHPC). **Cement and Concrete Composites**, v. 77, p. 86–101, 2017.

IEA; WBCSD. **Cement Technology Roadmap 2009: Carbon Emissions Reductions up to 2050**. Paris e Genebra: IEA-International Energy Agency e WBCSD-World Business Council for Sustainable Development, 2009. Disponível em: <<https://www.iea.org/publications/freepublications/>>. Acesso em: 21 maio. 2019.

ImageJ User Guide - IJ 1.46r. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/index.html>>. Acesso em: 4 nov. 2017.

IPAVEC, A. et al. Carboaluminate Phases Formation During the Hydration of Calcite-Containing Portland Cement: Carboaluminate Phase Formation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 4, p. 1238–1242, abr. 2011.

IPCC (ED.). **Climate change 2014: mitigation of climate change: Working Group III contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change**. New York, NY: Cambridge University Press, 2014.

JENKINS, R. **X-Ray fluorescence spectrometry**. [s.l: s.n.].

JENNINGS, H. M. et al. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 329–336, mar. 2007.

JENNINGS, H. M. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 3, p. 275–289, mar. 2008.

JENNINGS, H. M.; BULLARD, J. W. From electrons to infrastructure: Engineering concrete from the bottom up. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 7, p. 727–735, jul. 2011.

JENNINGS, H. M.; KUMAR, A.; SANT, G. Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 27–36, out. 2015.

JOHN, V. M. et al. **Cimento Portland e sua hidratação - Materiais de Construção II**. . In: AULA DA DISCIPLINA DE GRADUAÇÃO DO CURSO DE ENGENHARIA CIVIL. Escola Politécnica da USP: 2015

JOHN, V. M. et al. Fillers in cementitious materials — Experience, recent advances and future potential. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 65–78, dez. 2018.

JUENGER, M. C. G.; JENNINGS, H. M. New insights into the effects of sugar on the hydration and microstructure of cement pastes. **Cement and concrete research**, v. 32, n. 3, p. 393–399, 2002.

JUILLAND, P. et al. Dissolution theory applied to the induction period in alite hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 6, p. 831–844, jun. 2010.

JUILLAND, P. et al. Effect of mixing on the early hydration of alite and OPC systems. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 9, p. 1175–1188, set. 2012.

KAKALI, G. et al. Hydration products of C3A C3S and Portland cement in the presence of CaCO₃. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1073–1077, 2000.

KJELLSSEN, K. O.; ATLISSI, E. H. X-ray microanalysis of hydrated cement: Is the analysis total related to porosity? **Cement and concrete research**, v. 28, n. 2, p. 161–165, 1998.

KJELLSSEN, K. O.; ATLISSI, E. H. Pore structure of cement silica fume systems Presence of hollow-shell pores. **Cement and Concrete Research**, p. 10, 1999.

KJELLSSEN, K. O.; JENNINGS, H. M.; LAGERBLAD, B. Evidence of hollow shells in the microstructure of cement paste. **Cement and concrete research**, v. 26, n. 4, p. 593–599, 1996.

KJELLSSEN, K. O.; JUSTNES, H. Revisiting the microstructure of hydrated tricalcium silicate—a comparison to Portland cement. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 947–956, nov. 2004.

KJELLSSEN, K. O.; LAGERBLAD, B. Microstructure of tricalcium silicate and Portland cement systems at middle periods of hydration-development of Hadley grains. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 1, p. 13–20, jan. 2007.

KJELLSSEN, K. O.; LAGERBLAD, B.; JENNINGS, H. M. Hollow-shell formation—an important mode in the hydration of Portland cement. **Journal of Materials Science**, v. 32, n. 11, p. 2921–2927, 1997.

KLOBES, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. **Porosity and specific surface area measurements for solid materials - practice guide**. [s.l.] NIST, 2006. v. 960–17 Special Publication

KOCABA, V.; GALLUCCI, E.; SCRIVENER, K. L. Methods for determination of degree of reaction of slag in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 42, n. 3, p. 511–525, mar. 2012.

KOSMATKA, S. H.; WILSON, M. L. **Design and control of concrete mixtures: the guide to applications, methods, and materials**. 15th ed ed. Skokie, Ill: Portland Cement Association, 2011.

KUMAR, A. et al. Water Vapor Sorption in Cementitious Materials—Measurement, Modeling and Interpretation. **Transport in Porous Media**, v. 103, n. 1, p. 69–98, maio 2014.

LAFARGE-WWF. **Sustainability Report 2008**. [s.l: s.n.].

LAFARGE-WWF. **Sustainability Report 2014**. [s.l: s.n.].

LARBI, B. et al. Link between microstructure and tritiated water diffusivity in mortars: Impact of aggregates. **Cement and Concrete Research**, v. 82, p. 92–99, abr. 2016.

LCT - Infraestrutura / Microtomografia. Disponível em: <<http://www.lct.poli.usp.br/infraestrutura/microtomografia>>. Acesso em: 8 mar. 2020.

LEITE, M. B.; MONTEIRO, P. J. M. Microstructural analysis of recycled concrete using X-ray microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 81, p. 38–48, mar. 2016.

LOCHER, F. Die Festigkeit des Zements. I. **Beton**, v. 7, p. 247–249, 1976.

LOTHENBACH, B. et al. Influence of limestone on the hydration of Portland cements. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 6, p. 848–860, jun. 2008.

LOTHENBACH, B.; NONAT, A. Calcium silicate hydrates: Solid and liquid phase composition. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 57–70, dez. 2015.

LYU, K. et al. The effect of rough vs. smooth aggregate surfaces on the characteristics of the interfacial transition zone. **Cement and Concrete Composites**, v. 99, p. 49–61, maio 2019.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. End of the Induction Period in Ordinary Portland Cement as Examined by High-Resolution Scanning Electron Microscopy. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 4, p. 1292–1299, abr. 2008.

MATHUR, P. C. **Study of cementitious materials using transmission electron microscopy**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2007.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The AFm phase in Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 2, p. 118–130, fev. 2007a.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. The role of calcium carbonate in cement hydration. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 4, p. 551–558, abr. 2007b.

MATSCHER, T.; LOTHENBACH, B.; GLASSER, F. P. Thermodynamic properties of Portland cement hydrates in the system CaO–Al₂O₃–SiO₂–CaSO₄–CaCO₃–H₂O. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1379–1410, out. 2007c.

MCCARTHY, M. J. et al. Influence of Portland cement characteristics on air-entrainment in fly ash concrete. **Magazine of Concrete Research**, v. 67, n. 14, p. 786–797, jul. 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2^a ed. [s.l.] Nicole Pagan Hasparyk, 2008.

MICROMERITICS INSTRUMENT CORPORATION. **Mercury Intrusion Porosimetry Theory**, [s.d.].

MINDESS, S. Tests to determine the mechanical properties of the interfacial zone. In: **Interfacial transition zone in concrete: state-of-the-art report**. RILEM report. London: [s.n.]. p. 52–71.

MONTEIRO, P. J. M.; MILLER, S. A.; HORVATH, A. Towards sustainable concrete. **Nature Materials**, v. 16, n. 7, p. 698–699, jul. 2017.

MORETTI, J. P. et al. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 473–484, jun. 2018.

MORO, F.; BÖHNI, H. Ink-Bottle Effect in Mercury Intrusion Porosimetry of Cement-Based Materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 1, p. 135–149, fev. 2002.

MULLER, A. C. A. **Characterization of porosity & C-S-H in cement pastes by ¹H NMR**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.

MULLER, N.; HARNISCH, J. **A Blueprint for a Climate Friendly Cement Industry**. Suíça: WWF-Lafarge Conservation Partnership, 2008.

NEVILLE, A. M. **Properties of concrete**. 5th ed ed. Harlow, England ; New York: Pearson, 2011.

NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete technology**. 2. ed ed. Harlow: Prentice Hall, 2010.

OBARA, Y. et al. Evaluation of micro-damage of concrete specimens under cyclic uniaxial loading by X-ray CT method. **Journal of Advanced Concrete Technology**, v. 14, p. 433–443, 2016.

ODLER, I. et al. Pore structure analysis by water vapor adsorption. IV analysis of hydrated Portland cement pastes of low porosity. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 38, p. 265–276, 1972.

OLIVEIRA, I. R. DE et al. **Dispersão e empacotamento de partículas: princípios e aplicações em processamento cerâmico**. São Paulo: Fazenda Arte, 2000.

OXFORD INSTRUMENTS. **Scan coils and rastering**INCA software, , [s.d.].

PATEL, R. A. et al. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 833–845, mar. 2018.

PHIFER, D. et al. Improving SEM Imaging Performance Using Beam Deceleration. **Microscopy Today**, v. 17, n. 04, p. 40, jul. 2009.

PIPILIKAKI, P.; BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1966–1970, maio 2009.

Pore structure analysis using backscattered electron microscopy | Research groups | Imperial College London. Disponível em: <<https://www.imperial.ac.uk/concrete-durability/research/pore-structure-analysis/>>. Acesso em: 29 jun. 2020.

POWERS, T. C. Structure and Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 41, n. 1, p. 1–6, jan. 1958.

POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. In nine parts. **Journal of the American Concrete Institute**, v. 18, 1947.

PROMENTILLA, M. A. B. et al. Quantification of tortuosity in hardened cement pastes using synchrotron-based X-ray computed microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 39, n. 6, p. 548–557, jun. 2009.

PROSKE, T. et al. Eco-friendly concretes with reduced water and cement contents — Mix design principles and laboratory tests. **Cement and Concrete Research**, v. 51, p. 38–46, set. 2013.

QUATTRONE, M. et al. Measuring the water absorption of recycled aggregates, what is the best practice for concrete production? **Construction and Building Materials**, v. 123, p. 690–703, out. 2016.

RATTANASAK, U.; KENDALL, K. Pore structure of cement/pozzolan composites by X-ray microtomography. **Cement and Concrete Research**, v. 35, n. 4, p. 637–640, abr. 2005.

RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137–158, fev. 2008.

ROSSEN, J. E. **Composition and morphology of C-A-S-H in pastes of alite and cement blended with supplementary cementitious materials.** Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2014.

ROSSEN, J. E.; SCRIVENER, K. L. Optimization of SEM-EDS to determine the C–A–S–H composition in matured cement paste samples. **Materials Characterization**, v. 123, p. 294–306, 2017.

RÖSSLER, C.; MÖSER, B.; HORST-MICHAEL LUDWIG. **Characterization of cement microstructure by calculation of phase distribution maps from SEM-EDX mappings** Unpublished, , 2016. Disponível em: <<http://rgdoi.net/10.13140/RG.2.1.3808.0242>>. Acesso em: 21 mar. 2019

SCRIVENER, K. Backscattered electron imaging of cementitious microstructures: understanding and quantification. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 935–945, nov. 2004.

SCRIVENER, K. L. **The development of microstructure during the hydration of Portland cement**. Imperial College of Science and Technology: University of London, 1984.

SCRIVENER, K. L. **Characterisation of the ITZ and its quantification by test methods**. Engineering and Transport Properties of the Interfacial Transition Zone in Cementitious Composites - State-of-the-Art Report of RILEM TC 159-ETC e 163-TPZ. **Anais...** In: RILEM. RILEM Publications SARL, 1999

SCRIVENER, K. L.; CRUMBIE, A. K.; LAUGESSEN, P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. **Interface Science**, v. 12, n. 4, p. 411–421, 2004.

SCRIVENER, K. L.; GARTNER, E. M. **Microstructural gradients in cement paste around aggregate particles**. MRS Proceedings. **Anais...** Cambridge Univ Press, 1988 Disponível em: <http://journals.cambridge.org/abstract_S1946427400416830>. Acesso em: 30 abr. 2017

SCRIVENER, K. L.; JOHN, V. M.; GARTNER, E. M. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. **Cement and Concrete Research**, v. 114, p. 2–26, dez. 2018.

SCRIVENER, K. L.; JUILLAND, P.; MONTEIRO, P. J. M. Advances in understanding hydration of Portland cement. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 38–56, dez. 2015.

SCRIVENER, K. L.; PRATT, P. L. Characterisation of interfacial microstructure. In: **Interfacial transition zone in concrete: state-of-the-art report**. RILEM report. London: [s.n.]. p. 3–17.

SCRIVENER, K.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. [s.l.] CRC Press, 2016.

SERGI, G.; DUNSTER, A.; BUILDING RESEARCH ESTABLISHMENT. Corrosion of steel in concrete: a review of the effect of humidity. **Building Research Establishment Centre for Concrete Construction**, v. 491, 2004.

SNIC. **Relatório Anual do SNIC 2013**. [s.l.] Sindicato Nacional da Indústria do Cimento, 2014.

SORELLI, L. et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1447–1456, dez. 2008.

STOCK, S. R. et al. X-ray microtomography (microCT) of the progression of sulfate attack of cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 32, n. 10, p. 1673–1675, 2002.

SUGIYAMA, T. et al. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 8, p. 1265–1270, ago. 2010.

SUN, X. et al. Investigation of internal curing effects on microstructure and permeability of interface transition zones in cement mortar with SEM imaging, transport simulation and hydration modeling techniques. **Construction and Building Materials**, v. 76, p. 366–379, fev. 2015.

SUN, X.; DAI, Q.; NG, K. Computational investigation of pore permeability and connectivity from transmission X-ray microscope images of a cement paste specimen. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 240–251, out. 2014.

TAYLOR, H. F. **Cement chemistry**. London: Academic Pr, 1990.

TAYLOR, H. F. W. Proposed Structure for Calcium Silicate Hydrate Gel. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 6, p. 464–467, jun. 1986.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Avizo Software 9 User's Guide**, 2018.

THONGSANITGARN, P. et al. Heat of hydration of Portland high-calcium fly ash cement incorporating limestone powder: Effect of limestone particle size. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 410–417, set. 2014.

TRTIK, P. et al. Density mapping of hardened cement paste using ptychographic X-ray computed tomography. **Cement and Concrete Composites**, v. 36, p. 71–77, fev. 2013.

ULM, F.-J.; CONSTANTINIDES, G.; HEUKAMP, F. H. Is concrete a poromechanics material? - A multiscale investigation of poroelastic properties. **Materials and Structures**, v. 37, n. 265, p. 43–58, 2004.

US EPA, O. **Global Greenhouse Gas Emissions Data**. Overviews and Factsheets. Disponível em: <<https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>>. Acesso em: 5 set. 2017.

VALENCIA, G. A. **Estudo das características de dispersão de suspensões de carbonato de cálcio**. Dissertação—Escola Politécnica da USP: Universidade de São Paulo, 2017.

VANCE, K. et al. Hydration and strength development in ternary portland cement blends containing limestone and fly ash or metakaolin. **Cement and Concrete Composites**, v. 39, p. 93–103, maio 2013.

VISEDO, G.; PECCHIO, M. **ROADMAP tecnológico do cimento: potencial de redução das emissões de carbono da indústria do cimento brasileira até 2050**. Rio de Janeiro: SNIC-Sindicato Nacional da Indústria do Cimento e ABCP-Associação Brasileira de Cimento Portland, 2019.

WANG, D. et al. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. **Construction and Building Materials**, v. 181, p. 659–672, ago. 2018.

WEBB, P. A. **Volume and density determinations for particle technologists** Micromeritics Inst. Corp., , 2001. Disponível em: <http://www.anime.micrx.com/Repository/Files/Volume_and_Density_determinations_for_Particle_Technologists.pdf>. Acesso em: 6 mar. 2017

WESTMAN, A. E. R.; HUGILL, H. R. The packing of particles 1. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 13, n. 10, p. 767–779, out. 1930.

WINTER, N. **Understanding Cement**. [s.l.: s.n.].

WONG, H. S.; BUENFELD, N. R. Monte Carlo simulation of electron–solid interactions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1076–1082, jun. 2006.

WONG, H. S.; HEAD, M. K.; BUENFELD, N. R. Pore segmentation of cement-based materials from backscattered electron images. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 6, p. 1083–1090, jun. 2006.

WU, K. et al. Microstructural characterization of ITZ in blended cement concretes and its relation to transport properties. **Cement and Concrete Research**, v. 79, p. 243–256, jan. 2016.

WU, M.; JOHANNESSON, B.; GEIKER, M. A study of the water vapor sorption isotherms of hardened cement pastes: Possible pore structure changes at low relative humidity and the

impact of temperature on isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 56, p. 97–105, fev. 2014.

www.globalcarbonatlas.org. Disponível em: <<http://www.globalcarbonatlas.org/en/content/welcome-carbon-atlas>>. Acesso em: 14 ago. 2017.

XIE, Y. et al. Experimental study of the interfacial transition zone (ITZ) of model rock-filled concrete (RFC). **Cement and Concrete Composites**, v. 55, p. 223–231, 2015.

XRADIA, Z. **Submicron X-ray Imaging: Maintain High Resolution Even at Large Working Distances**, [s.d.].

YUN, T. S. et al. Quantifying the distribution of paste-void spacing of hardened cement paste using X-ray computed tomography. **Materials Characterization**, v. 73, p. 137–143, nov. 2012.

ZENG, Q. et al. Characterizing pore structure of cement blend pastes using water vapor sorption analysis. **Materials Characterization**, v. 95, p. 72–84, set. 2014.

ZHANG, J.; SCHERER, G. W. Comparison of methods for arresting hydration of cement. **Cement and Concrete Research**, v. 41, n. 10, p. 1024–1036, out. 2011.

Referencias citadas na Figura 49

BAROGHEL-BOUNY, V. **Caractérisation microstructurale et hydrique des pâtes de ciment et des bétons ordinaires et à très hautes performances**. Doutorado—França: Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 1994.

BAROGHEL-BOUNY, V. Water vapour sorption experiments on hardened cementitious materials: Part I: Essential tool for analysis of hygral behaviour and its relation to pore structure. **Cement and Concrete Research**, Cementitious Materials as model porous media: Nanostructure and Transport processes. v. 37, n. 3, p. 414–437, 1 mar. 2007.

BEJAOU, S.; BARY, B. Modeling of the link between microstructure and effective diffusivity of cement pastes using a simplified composite model. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 469–480, mar. 2007.

BOSSA, N. et al. Micro- and nano-X-ray computed-tomography: A step forward in the characterization of the pore network of a leached cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 67, p. 138–147, jan. 2015.

BURWELL JR., R. L. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units - Appendix II. Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part II: Heterogeneous Catalysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 71–90, 1976.

COSTOYA FERNANDEZ, M. M. **Effect of Particle Size on the Hydration Kinetics and Microstructural Development of Tricalcium Silicate**. Doutorado—Suíça: École Polytechnique Fédérale de Lausanne, 2008.

ELSEN, J. Microscopy of historic mortars—a review. **Cement and Concrete Research**, v. 36, n. 8, p. 1416–1424, ago. 2006.

ESPINOSA, R. M.; FRANKE, L. Influence of the age and drying process on pore structure and sorption isotherms of hardened cement paste. **Cement and Concrete Research**, v. 36, p. 1969–1984, 2006.

GAJEWICZ, A. M. et al. A ^1H NMR relaxometry investigation of gel-pore drying shrinkage in cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 86, p. 12–19, ago. 2016.

GALLUCCI, E. et al. 3D experimental investigation of the microstructure of cement pastes using synchrotron X-ray microtomography (μCT). **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 360–368, mar. 2007.

HERVE, E.; CARE, S.; SEGUIN, J. P. Influence of the porosity gradient in cement paste matrix on the mechanical behavior of mortar. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1060–1071, jul. 2010.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. [s.l.: s.n.].

IGARASHI, S.; KAWAMURA, M.; WATANABE, A. Analysis of cement pastes and mortars by a combination of backscatter-based SEM image analysis and calculations based on the Powers model. **Cement and Concrete Composites**, v. 26, n. 8, p. 977–985, nov. 2004.

JENNINGS, H. M.; KUMAR, A.; SANT, G. Quantitative discrimination of the nano-pore-structure of cement paste during drying: New insights from water sorption isotherms. **Cement and Concrete Research**, v. 76, p. 27–36, out. 2015.

KEIL, F. **Zement: Herstellung und Eigenschaften**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1971.

KLOBES, P.; MEYER, K.; MUNRO, R. **Porosity and specific surface area measurements for solid materials - practice guide**. [s.l.] NIST, 2006. v. 960–17 Special Publication

MCDONALD, P. J.; RODIN, V.; VALORI, A. Characterisation of intra- and inter-C–S–H gel pore water in white cement based on an analysis of NMR signal amplitudes as a function of water content. **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 12, p. 1656–1663, dez. 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materias**. 2^a ed. [s.l.] Nicole Pagan Hasparyk, 2008.

MORETTI, J. P. et al. Pore size distribution of mortars produced with agroindustrial waste. **Journal of Cleaner Production**, v. 187, p. 473–484, jun. 2018.

MORO, F.; BÖHNI, H. Ink-Bottle Effect in Mercury Intrusion Porosimetry of Cement-Based Materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 246, n. 1, p. 135–149, fev. 2002.

MULLER, A. C. A. et al. Densification of C–S–H Measured by ¹H NMR Relaxometry. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 1, p. 403–412, 10 jan. 2013.

MULLER, A. C. A.; SCRIVENER, K. L. A reassessment of mercury intrusion porosimetry by comparison with ¹H NMR relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 100, p. 350–360, out. 2017.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do concreto**. São Paulo: PINI, 1982.

PATEL, R. A. et al. Effective diffusivity of cement pastes from virtual microstructures: Role of gel porosity and capillary pore percolation. **Construction and Building Materials**, v. 165, p. 833–845, mar. 2018.

PIPILIKAKI, P.; BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 23, n. 5, p. 1966–1970, maio 2009.

POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. Part 9 - General summary of findings on the properties of hardened Portland cement paste. **Journal of the American Concrete Institute**, v. 18, 1947.

SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603–619, 1985.

SORELLI, L. et al. The nano-mechanical signature of Ultra High Performance Concrete by statistical nanoindentation techniques. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 12, p. 1447–1456, dez. 2008.

STEINHAUSER, M. O.; HIERMAIER, S. A Review of Computational Methods in Materials Science: Examples from Shock-Wave and Polymer Physics. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 10, n. 12, p. 5135–5216, 1 dez. 2009.

SUN, X.; DAI, Q.; NG, K. Computational investigation of pore permeability and connectivity from transmission X-ray microscope images of a cement paste specimen. **Construction and Building Materials**, v. 68, p. 240–251, out. 2014.

TAYLOR, H. F. **Cement chemistry**. London: Academic Pr, 1990.

VOCKA, R. et al. Mercury intrusion porosimetry and hierarchical structure of cement pastes: Theory and experiment. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 521–527, 2000.

ZHOU, J.; YE, G.; VAN BREUGEL, K. Characterization of pore structure in cement-based materials using pressurization–depressurization cycling mercury intrusion porosimetry (PDC-MIP). **Cement and Concrete Research**, v. 40, n. 7, p. 1120–1128, jul. 2010.

ANEXO I - Preparação da infraestrutura do LME-POLI-USP

Para que o laboratório LME pudesse atender às análises de microscopia óptica e todas as etapas envolvidas no preparo de amostras para microscopia eletrônica de varredura e microtomografia de raios-X, foram realizadas as seguintes atividades:

- manutenção e recuperação dos equipamentos da Struers para embutimento à vácuo (Epovac) e polimento de amostras (Rotopol 15);
- aquisição de compressor de ar para atender à politriz e à embutidora à vácuo;
- definição do local adequado para a instalação de toda a linha de preparo de amostras, o que incluiu politriz, embutidora à vácuo, compressor de ar, serra, balança, banho de ultrassom e estufa, além de mesas de trabalho e de apoio e armários;
- instalação e adequação da rede elétrica para servir os equipamentos de preparação;
- aquisição da maioria dos materiais de consumo para preparação de amostras como lixas, discos de corte, líquidos e elementos polidores e moldes plásticos especiais;
- manutenção e recuperação dos microscópios óptico e estereoscópico da Zeiss e definição de local adequado para sua instalação;
- definição, aquisição e instalação de sistemas de iluminação e de aquisição de imagem digital para os microscópios óptico e estereoscópico;
- adequação de mesas antivibratórias para microscópio digital Hirox, além de definição de local adequado para a instalação.

ANEXO II - Projeto FAPESP de auxílio à pesquisa

Com o objetivo de obter auxílio financeiro para esta pesquisa, foi submetido em março de 2016 à FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, um projeto de auxílio à pesquisa. O projeto, de aproximadamente R\$200 mil, que levou o mesmo título deste doutorado, proporcionou a aquisição de:

- materiais permanentes: computador de alto desempenho, acessórios para equipamentos de preparo de amostras para microscopia, software para processamento de imagens;

- vários materiais de consumo para o preparo de amostras para microscopia e serviços de terceiros, neste caso o LCT - Laboratório de Caracterização Tecnológica da POLI USP e o LEAR- Laboratório de Espectroscopia de Alta Resolução por RMN do IFSC USP, para a realização de algumas das análises laboratoriais previstas.

A equipe do projeto foi coordenada pelo Prof. Vanderley John e formada pela Profa. Maria Alba Cincotto e pelos pesquisadores Prof. Bruno Damineli, Dr. Marco Quattrone, e pela autora Msc. Liz Zanchetta. Em agosto/2016 o projeto foi aprovado pela FAPESP tendo vigência de 01/09/2016 a 28/02/2019.

ANEXO III - Cronograma do doutorado e disciplinas cursadas

A Tabela 24 mostra as atividades realizadas durante o período do doutorado.

Tabela 24. Cronograma das atividades realizadas para o desenvolvimento da pesquisa.

Atividades	Período de execução											
	2015		2016		2017		2018		2019		2020	
	2ºS	1ºS	2ºS	1ºS	2ºS	1ºS	2ºS	1ºS	2ºS	1ºS	2ºS	
Revisão bibliográfica												
Preparação infra-lab.												
Projeto Fapesp												
Preparo de amostras												
Ensaaios												
Análise dos resultados												
1º Artigo												
Exame de qualificação												
Redação da tese												
2º Artigo												
Defesa												
Disciplinas												

Legenda: cinza – atividade prevista; verde – atividade realizada.

O cronograma para o curso das disciplinas oferecidas para obtenção dos 40 créditos mínimos exigidos para o depósito da tese está apresentado na Tabela 25.

Tabela 25. Disciplinas cursadas e em curso para obtenção dos créditos exigidos para o depósito da tese, seus créditos correspondentes e o conceito recebido.

Disciplinas	Semestre	Créditos	Conceito
PCC5101-Reologia de Suspensões Reativas Aplicadas à Construção Civil	2º/2015	8	B
GMG5855-Mineralogia Fundamental (IGc-USP)	1º/2016	8	A
PMT5783-Fundamentos da Ciência e a Engenharia dos Materiais	1º/2016	8	C
PCC6002-Cimentos de baixa pegada de CO ₂	1º/2016	2	A
PCC5863-Inovação e Ecoeficiência em Materiais de Construção	2º/2016	8	B
PCC5100-Sustentabilidade no Ambiente Construído	2º/2017	8	B

ANEXO IV - Súmula curricular

Liz de Mello Zanchetta, Msc.

<http://lattes.cnpq.br/1658341277838582>

Formação

Ano	Título ou atividade	Instituição
1996-2000	Graduação em Geologia	Instituto de Geociências – USP
2001-2004	Mestrado em Engenharia Mineral	Escola Politécnica – PMI - USP
2015-2021	Doutorado em Eng. de Construção Civil e Urbana	Escola Politécnica – PCC - USP

Histórico profissional

Ano	Título ou atividade	Instituição
2001-2003	Geóloga	Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais - CPRM
2004-2014	Pesquisadora	Laboratório de Caracterização Tecnológica - LCT – USP
2015-atual	Pesquisadora	Laboratório de Microestrutura e Ecoeficiência - LME – USP

Resultados de pesquisa mais relevantes

Artigos em periódicos

Zanchetta, L. M.; Soares, L. O uso de finos de pedreira de rocha granítico-gnáissica em substituição às areias naturais na elaboração de argamassas. **Geociências**, São Paulo, v. 22, n.1, p. 65-73, 2003.

Zanchetta et al. Microstructures of Building Materials from Huaca De La Luna, Peru. **International Journal of Architectural Heritage**, v.12, p.1-18, 2018. doi:10.1080/15583058.2018.1531181.

Morais et al. Filtration efficiency of a large set of COVID-19 face masks commonly used in Brazil. **Aerosol Science & Technology**. (*aceito para publicação*).

Artigos em Congressos

Zanchetta, L. M.; Soares, L.; D'Agostino, L. F. Image analysis for the determination of roundness and sphericity grades of sandy grains. In: 8th International Congress on Applied Mineralogy, 2004, Águas de Lindóia, SP. Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology. São Paulo: International Council for Applied Mineralogy do Brasil, 2004. v. 2. p. 673-676.

Zanchetta, L. M.; Soares, L.; D'Agostino, L. F. Emprego de Finos de Pedreira em Argamassas de Assentamento. In: IV Congresso Uruguaio de Geologia, 2004, Montevidéo. Montevidéo, 2004.

Zanchetta, L. M.; Soares, L. Diferentes tipos de areia no preparo de argamassas: principais características. In: X Congresso Brasileiro de Geologia de Engenharia e Ambiental, 2002, Ouro Preto, MG. Associação Brasileira de Geologia de Engenharia e Ambiental, 2002. p. 142IG.

Zanchetta, L. M.; Soares, L. Preparo de argamassas com emprego de finos de pedra. In: IV Seminário Desenvolvimento Sustentável e a Reciclagem na Construção Civil: Materiais Reciclados e suas Aplicações, 2001, SP. Instituto Brasileiro de Concreto. Comitê 206 Meio Ambiente; p. 375-386.

Livros publicados, organizados ou edições

Pecchio, M. (Org.); Andrade, F. R. D. (Org.); Zanchetta, L. M. (Org.); Kahn, H. (Org.); Sant'Agostino, L. M. (Org.); Tassinari, M. M. M. L. (Org.). Applied Mineralogy: Developments in Science and Technology. 1ª ed. SP. International Council for Applied Mineralogy do Brasil, 2004. v. 2. 1062p.

Link

ResearcherID: <http://www.researcherid.com/rid/A-9828-2016>

Google Scholar: <https://scholar.google.com.br/citations?user=jkLfc2gAAAAJ&hl=pt-BR>

Outras informações

- Especialista em Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálises Químicas, com vasta experiência na técnica, incluindo a operação dos equipamentos e a análise de diversos tipos de materiais.
- Membro constituinte e secretária do "GT - Finos de pedra - grupo de estudos e pesquisa de finos de pedra" desde sua primeira reunião oficial em set/2002 até jan/2004.
- Membro do Comitê Organizador do ICAM2004 - 8th International Congress on Applied Mineralogy realizado em Águas de Lindóia, SP de 19 a 22 de setembro de 2004.