

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOTECNIA, ESTRUTURAS
E CONSTRUÇÃO CIVIL

**ANÁLISE DA ESTRUTURA POROSA DE MATERIAIS
CIMENTÍCIOS POR MEIO DA INTERAÇÃO E
ASSOCIAÇÃO DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE
CARACTERIZAÇÃO**

HANAELLY GARCIA DO CARMO HILÁRIO

D0224C19
GOIÂNIA
2019

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: Dissertação Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

Nome completo do autor: Hanaelly Garcia do Carmo Hilário

Título do trabalho: ANÁLISE DA ESTRUTURA POROSA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS POR MEIO DA INTERAÇÃO E ASSOCIAÇÃO DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.

Hanaelly Garcia do Carmo Hilário

Assinatura do(a) autor(a)

Ciente e de acordo:

Osvaldo Casado

Assinatura do(a) orientador

Data: 04 / 12 / 2019

HANAELLY GARCIA DO CARMO HILÁRIO

**ANÁLISE DA ESTRUTURA POROSA DE MATERIAIS
CIMENTÍCIOS POR MEIO DA INTERAÇÃO E ASSOCIAÇÃO
DE TÉCNICAS AVANÇADAS DE CARACTERIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil da Universidade Federal de Goiás como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Construção Civil

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Cascudo

Coorientadora: Prof. Dr^a. Helena Carasek

D0224C19

GOIÂNIA

2019

**Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG**

Hilário, Hanaelly Garcia do Carmo.

Análise da estrutura porosa de materiais cimentícios por meio da interação e associação de técnicas avançadas de caracterização [manuscrito] / Hanaelly Garcia do Carmo Hilário. - 2019.

xv, 122 f.: il., figs, tabs.

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo Cascudo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Escola de Engenharia Civil, 2019.

Bibliografia.

Inclui lista de figuras, abreviaturas, siglas e tabelas.

Apêndices.

1. Concreto 2. Porosidade 3. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM) 4. Adsorção de Nitrogênio (BET) 5. Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT) 6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 224 da sessão de Defesa de Dissertação de **Hanaelly Garcia Carmo Hilário** que confere o título de Mestre(a) em **Geotecnia, Estruturas e Construção Civil**, na área de concentração em **Construção Civil**.

Ao/s vinte dias do mês de dezembro do ano de dois mil e dezenove, a partir da(s) 14:30, no(a) **Auditório Biolkino Pereira da Universidade Federal de Goiás**, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada "**Análise da estrutura porosa de materiais cimentícios por meio da interação e associação de técnicas avançadas de caracterização**". Os trabalhos foram instalados pelo(a) Orientador(a), Professor(a) Doutor(a) **Oswaldo Cascudo Matos (GECON/UFG)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor(a) Doutor(a) **Andrielli Moraes de Oliveira (GECON/UFG)**, membro titular interno; Professor(a) Doutor(a) **Janine Domingos Vieira (UFF)**, membro titular externo. Durante a arguição os membros da banca **não fizeram** sugestão de alteração do título do **trabalho**. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação tendo sido(a) o(a) candidato(a) **aprovado(a)** pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo(a) Professor(a) Doutor(a) **Oswaldo Cascudo Matos**, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, aos **vinte dias do mês de dezembro do ano de dois mil e dezenove**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **Oswaldo Cascudo Matos, Professor do Magistério Superior**, em 20/12/2019, às 17:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Andrielli Moraes de Oliveira, Professor do Magistério Superior**, em 20/12/2019, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Janine Domingos Vieira, Usuário Externo**, em 20/12/2019, às 17:59, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **HANAELLY GARCIA CARMO, Discente**, em 20/12/2019, às 20:08, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **1042725** e o código CRC **DBFE6970**.

Dedicado aos meus pais, por uma vida de cuidados e concessões.

Ao meu marido, pelo amor, compreensão e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, gostaria de agradecer a Universidade Federal de Goiás (UFG), que, por intermédio do Programa de Pós-Graduação em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil (PPGGECON) me abriu novas portas de carreira e vida. Agradeço ainda o fato de ter participado do Grupo de Estudos de Durabilidade (GEDUR), onde tive a oportunidade de trabalhar em equipe e felizmente, transformá-los em grandes amigos, os quais levarei para a vida. Ao Laboratório de Inovação Tecnológica em Construção Civil (LABITECC) e seus técnicos, por cederem seus equipamentos, espaço e tempo a minha pesquisa.

Ao meu orientador, Oswaldo Cascudo, pela oportunidade de aprender com uma pessoa que admiro; agradeço o acolhimento, mentoria e conselhos, sempre tão acertados. Muito obrigada pela leveza e amizade com que conduziu as orientações. À coorientadora, Helena Carasek, por ser minha principal referência profissional; à parte, agradeço pelos elogios sobre as minhas apresentações, eles me incentivaram a seguir a carreira acadêmica. À professora Andrielli, pelo auxílio indispensável para com as parcerias externas estabelecidas e, de forma geral, a todos os professores do GECON, os quais considero os melhores professores que já passaram pela minha vida.

À CAPES pelo apoio financeiro indispensável na forma de concessão de bolsa e à Furnas Centrais Elétrica S.A., em conjunto com a Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL), pelo projeto de fomento que subsidiou toda a pesquisa.

À Gerência de Pesquisa, Serviços e Inovação Tecnológica de Furnas Centrais Elétricas S.A., em especial aos colaboradores de Furnas, que me deram todo o suporte técnico para a execução do programa experimental e sempre me receberam com muito carinho. Agradeço ao Alexandre, Elizabeth, Alfredo, Edson, Aloísio, Alcício e Wander. Agradeço especialmente ao Renato Batista, por todas as horas que me foram cedidas, pelas longas explicações cheias de paciência, pelo apoio e amizade.

Aos professores: Janine Domingues Vieira e Rodrigo Bagueira, ambos da Universidade Federal Fluminense (UFF), agradeço a parceria externa que me permitiu utilizar os serviços do Laboratório para Aplicações da RMN e Petrofísica (LAR) e da Plataforma Multiusuária do micro-CTScan. Muito obrigada por terem aberto as portas da UFF e por todo o carinho com que me receberam.

Agradeço aos amigos e colegas que andaram comigo durante a trajetória do mestrado, que a tornaram mais leve, em especial: Sara, Ana Paula, Mônica, Nayara, Paulo e Raquel. Muito obrigada por toda a ajuda.

Por fim, agradeço as pessoas mais especiais da minha vida; meus pais Katia e Onisio, que por uma vida de concessões, me proporcionaram estar onde estou hoje. Ao meu marido, Augusto, por ser meu melhor amigo, ser a pessoa que está ao meu lado todos os dias, com amor, carinho, companheirismo, respeito, me auxiliando e passando por cada etapa e obstáculo da vida juntos. Amo vocês por tudo e com tudo que sou.

RESUMO

Materiais cimentícios como concretos, argamassas e pastas são naturalmente porosos e apresentam uma complexa estrutura interna de poros. Tal porosidade tem efeitos determinantes sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade das estruturas. Requerem, portanto, um melhor entendimento acerca da estrutura porosa. Entendimento este que parte da utilização de técnicas para a medição da porosidade de materiais cimentícios e posterior análise e interpretação dos resultados e das próprias técnicas. Assim, o objetivo do presente trabalho foi o de analisar se há correlação, paralelismo e complementação entre as seguintes técnicas avançadas de caracterização: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Adsorção de Nitrogênio (BET), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT) quando utilizadas para a medição de porosidade em matrizes cimentícias. Bem como avaliar a responsividade e sensibilidade dessas técnicas por meio dos seus resultados e variáveis de saída em relação às diversas situações propostas na dosagem. Os passos metodológicos percorridos para alcançar o objetivo englobam: a caracterização completa dos materiais utilizados, a dosagem de cinco traços distintos (REF 0,40, REF 0,55, 0,55/10MK, 0,55/9SA1NS e REF 0,70), ensaios com concretos, como: abatimento do tronco de cone, teor de ar incorporado, resistência à compressão e módulo de elasticidade, ensaios em pastas, como: DRX; e ensaios em argamassas: PIM, BET, RMN e μ CT, para estudos de porosidade. Os resultados mostram que, dependendo da faixa e da estrutura dos poros, os resultados de BET, PIM, RMN e μ CT podem ser mais ou menos representativos. Os testes de RMN, majoritariamente, captaram uma maior porosidade total para as argamassas estudadas. Os resultados de RMN apresentam, ainda, boas correlações com todas as outras técnicas estudadas, seja com todo o escopo amostral ou levando em consideração apenas as argamassas de referência. A mesma afirmação pode ser feita para a técnica de BET. As técnicas de RMN e μ CT ocupam, juntas, a maior faixa de diâmetro de poros e apresentam uma série de similaridades, por esses motivos, conclui-se que a combinação das duas é a mais viável.

Palavras-chave: Concreto. Porosidade. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM). Adsorção de Nitrogênio (BET). Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT). Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

ABSTRACT

Cementitious materials such as concretes, mortars and pastes are naturally porous and they have a complex internal pore structure. This porosity has determining effects on the mechanical properties and durability of structures. Therefore it's required a better understanding of the porous structure. This understanding is based on the use of techniques for measuring the porosity of cementitious materials, further analysis and interpretation of results and techniques. Thus, the objective of the present work was to analyze whether there is correlation, parallelism and complementation between the following advanced characterization techniques: Mercury Intrusion Porosimetry (MIP), Nitrogen Adsorption (BET), Nuclear Magnetic Resonance (NMR) and X-ray Computed Microtomography (μ CT) when used for porosity measurement in cementitious matrices. As well as assess the responsiveness and sensitivity of these techniques through their results and output variables in relation to the various situations proposed in the dosage. The methodological steps taken to reach the objective include: the complete characterization of the materials used, the dosage of five different concretes (REF 0.40, REF 0.55, 0.55/10MK, 0.55/9SA1NS and REF 0.70), tests with concretes, such as: slump test, incorporated air content, compressive strength and modulus of elasticity, tests on pastes, such as: DRX; and tests on mortars: MIP, BET, NMR and μ CT, for porosity studies. The results show that, depending on the range and structure of the pores, the results of BET, MIP, NMR and μ CT may be more or less representative. The NMR tests captured a higher total porosity for the studied mortars. The NMR results also have good correlations with all other techniques studied, either with the whole sample scope or considering only the reference mortars. The same statement can be made for the BET technique. NMR and μ CT techniques together occupy the largest pore diameter range and they have a number of similarities, in this way it is concluded that the combination of the two is the most viable.

Keywords: Concrete. Porosity. Mercury Intrusion Porosimetry (MIP). Nitrogen Adsorption (BET). X-ray Computed Microtomography (μ CT). Nuclear Magnetic Resonance (NMR).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Descrição esquemática de um material poroso (OLLIVIER; VICHOT, 2014) ..	24
Figura 2.2 – A) Evolução do estado da água na pasta de cimento ($a/c=0,4$). Em azul, água nos poros capilares; em verde, água nos poros de gel; em vermelho, água entre as lamelas de C-S-H; em laranja, água nos hidratos cristalinos (portlandita e etringita) (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). B) Representação esquemática dos tipos de água encontrados em poros (BEDE; SCURTU; ARDELEAN, 2016)	26
Figura 2.3 - Faixa dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada (adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2006)	27
Figura 2.4 – A) Distribuição do tamanho de poros de pastas de cimento hidratadas com diferentes relações a/c , aos 28 dias. B) Distribuição do tamanho de poros com diferentes graus de hidratação, pasta de cimento hidratada com relação a/c : 0,7 (MEHTA; MANMOHAN, 1980 <i>apud</i> MEHTA; MMONTEIRO, 2006)	29
Figura 2.5 - Ilustração esquemática da zona de transição entre agregado e pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2006)	30
Figura 2.6 – A) Concentração de etringita na zona de transição entre agregado e pasta de cimento hidratada, em função da substituição de sílica ativa (GRANDET; OLLIVIER, 1980 <i>apud</i> OLLIVIER; MASO; BOUDETTE, 1995). B) Distribuição de hidróxido de cálcio ao longo da zona de transição (SCRIVENER; PRATT, 1994 <i>apud</i> OLLIVIER; MASO; BOURDETTE, 1995)	30
Figura 2.7 – A) Relação entre resistência à compressão e porosidade total (LIAN; ZHUGE; BEECHAM, 2011). B) Relação entre a porosidade contributiva e o coeficiente de difusão de cloretos em amostras de concreto (ZHANG <i>et al.</i> , 2017)	31
Figura 2.8 – A) Curvas TG-DSC de pastas de cimento aos 28 dias, com adição de 3% de nanossílica. B) Perda de massa de CH ao longo do tempo (WHANG <i>et al.</i> , 2016)	32
Figura 2.9 – Distribuição do tamanho de poros em concretos e a influência das adições minerais na porosidade total e no diâmetro de poros (DUAN; ZHOU, 2014)	32
Figura 2.10 – Microdureza da zona de transição e a influência das adições minerais, aos 28 dias (DUAN <i>et al.</i> , 2013b)	33
Figura 2.11 – Efeitos das adições minerais na morfologia da zona de transição entre agregado e pasta de cimento Portland aos 28 dias (DUAN <i>et al.</i> , 2013c)	33
Figura 2.12 – Métodos usados para a caracterização da porosidade em matrizes cimentícias, incluindo o espectro de poros em que são aplicáveis (ALIGIZAKI, 1995 <i>apud</i> ALIGIZAKI, 2006)	34
Figura 2.13 – A) Ilustração esquemática da intrusão do mercúrio nos poros de sólidos porosos. B) Ilustração esquemática do penetrômetro	35
Figura 2.14 – A) Ilustração esquemática e gráfica da pressão aplicada à amostra x a intrusão acumulativa de Hg. B) Ilustração esquemática e gráfica do diâmetro dos poros x a intrusão acumulativa de Hg (do fabricante)	36

Figura 2.15 – Representação gráfica dos possíveis resultados da técnica de PIM (CHEN; WU; ZHOU, 2014)37
Figura 2.16 - Representação esquemática de adsorção multicamadas, condensação de poros e histerese em um único poro cilíndrico TOMMES (2002 <i>apud</i> LOWELL <i>et al.</i> , 2004).....	.39
Figura 2.17 - Representação esquemática do equipamento de Adsorção de Nitrogênio (ALIGIZAKI, 2006)41
Figura 2.18 – A) Isotermas de nitrogênio em amostras diversas. B) Tratamento das isotermas por meio de BJH, mostrando a distribuição do diâmetro dos poros (RAGAI <i>et al.</i> , 2002)..	.41
Figura 2.19 – Ilustração esquemática do momento angular dos núcleos ou Spin (a). Aplicação do campo magnético longitudinal B0 e o comportamento dos núcleos (b, c). Aplicação do campo magnético transversal oscilante B1 e o comportamento dos núcleos (d) (adaptado de SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016)42
Figura 2.20 – Ilustração esquemática dos pulsos magnéticos e o tempo de relaxação impostos medidos por CPMG (VALORI; MCDONALD; SCRIVNER, 2013)43
Figura 2.21 – Distribuição do tempo de relaxação em pastas de cimento hidratadas com diferentes níveis de saturação (água) (BEDE; SCURTU; ARDELEAN, 2016).....	.44
Figura 2.22 – Representação esquemática de um aparelho de RMN (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016)45
Figura 2.23 – Resultados esperados para a técnica de RMN. A) Curva distribuída do tempo de relaxação T2 x a intensidade de sinal da amostra. B) Curva acumulada da distribuição dos poros (GE <i>et al.</i> , 2017).....	.46
Figura 2.24 – A) Representação esquemática da captação de imagens da técnica de μ CT (SILVA; BALDO, 2014) B) Segmentação da amostra em diversas camadas para formação da imagem 3D (JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995)48
Figura 2.25 – Imagem 2D extraída do volume de interesse (VDI), transformação em 3D por segmentação da amostra e tratamento de dados (SUGIYAMA <i>et al.</i> , 2010).....	.49
Figura 2.26 – Microestrutura e estrutura de poros do VDI, após tratamento de imagem e segmentação de poros (ZHANG <i>et al.</i> , 2012)49
Figura 2.27 - Visualização em 3D de duas amostras distintas (a/c 0,4 e 0,7), quanto à distribuição dos vazios internos, ao longo do tempo de hidratação (adaptada de MORADIAN <i>et al.</i> , 2017).....	.50
Figura 2.28 – A) Resultados de PIM e BET em argamassa egípcia (RAGAI <i>et al.</i> , 2002). B) Resultados de PIM e BET em pastas (Z) e argamassas (M) com sucessivas intrusões e extrusões de mercúrio e adaptação do BET (KAUFMANN; LOSER; LEEMANN, 2009).....	.52
Figura 2.29 – Superposição de duas curvas: PIM (cinza) e BET (preto) na parte inferior do gráfico; e correlação com os tempos de relaxação T1 da RMN em pasta (a/c:0,40) aos 28 dias (FAURE <i>et al.</i> , 2012).....	.53
Figura 2.30 – A) Resultados de PIM e RMN em diferentes amostras e diâmetros de maior ocorrência (WHANG <i>et al.</i> , 2017). B) Resultados de PIM e RMN e a área de atuação de cada uma das técnicas (MULLER; SCRIVENER, 2017)54

Figura 2.31 – A) Ilustração esquemática da sobreposição das técnicas de PIM e μ CT. B) Distribuição dos tamanhos dos poros por PIM e μ CT para concretos de relação a/c: 0,42 e substituição em 7% de sílica ativa (CNUUDE <i>et al.</i> , 2009).....	.55
Figura 3.1 – Programa experimental da pesquisa56
Figura 3.2 – Distribuição granulométrica do cimento.....	.59
Figura 3.3 – Distribuição granulométrica do metacaulim60
Figura 3.4 – Difractometria das adições.....	.60
Figura 3.5– A) Distribuição granulométrica do agregado graúdo. B) Distribuição granulométrica do agregado miúdo.....	.61
Figura 3.6 – Resultados gráficos das médias globais de resistência à compressão em função da idade do ensaio, por meio do teste de Duncan65
Figura 3.7 – Resultados gráficos das médias globais de Módulo de elasticidade em função da idade do ensaio, por meio do teste de Duncan66
Figura 3.8 – Difractograma de Raios X das pastas estudadas.....	.66
Figura 3.9 – A) cortes executados por meio da cortadeira de precisão. B) amostra em seu tamanho final para ensaios de PIM.....	.67
Figura 3.10 – Ilustração esquemática dos cortes nos CPs de argamassa para cada um dos métodos utilizados no estudo.....	.67
Figura 3.11 – Porosímetro: MICROMERITICS® Autopore IV 9500.....	.68
Figura 3.12 - Aparelho de BET: autosorb® iQ-MP/XR, fabricado pela Quantachrome®69
Figura 3.13 – Aparelho de Ressonância Magnética Nuclear: Maran Ultra 2MHz, fabricado pela Oxford Instruments69
Figura 3.14 – Microtomógrafo: Versa XRM 510, produzido pela Xradia70
Figura 3.15 – Parte interna do aparelho Versa XRM-510.....	.71
Figura 4.1 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de Hg intrudido para todas as amostras de argamassa74
Figura 4.2 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de Hg intrudido acumulado para todas as amostras de argamassa.....	.74
Figura 4.3 – Distribuição percentual normalizada dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa76
Figura 4.4 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de poros distribuído para todas as amostras de argamassa77
Figura 4.5 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de poros acumulado para todas as amostras de argamassa78
Figura 4.6 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa.....	.79
Figura 4.7 – Curvas de tempo de relaxação pelo volume incremental distribuído para todas as amostras de argamassa80

Figura 4.8 – Curvas de tempo de relaxação pelo volume incremental acumulado para todas as amostras de argamassa.....	.80
Figura 4.9 – Determinação do coeficiente de conversão C entre as curvas de RMN e BET81
Figura 4.10 – Curvas de distribuição do tamanho de poros pelo volume incremental distribuído para todas as amostras de argamassa82
Figura 4.11 – Curvas de distribuição do tamanho de poros pelo volume incremental acumulado para todas as amostras de argamassa83
Figura 4.12 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa.....	.84
Figura 4.13 – Visualização 3D do volume poroso estudado. Resolução/tamanho do voxel de 5 μm , volume amostral igual a 26,5 mm^386
Figura 4.14 – Distribuição de poros e suas frequências para a técnica de μCT . Resolução/tamanho do voxel de 5 μm87
Figura 4.15– Distribuição e volume de poros para a técnica de μCT . Resolução/tamanho do voxel de 5 μm88
Figura 4.16– Evolução da porosidade total em função do diâmetro de poros. Resolução/tamanho do voxel de 5 μm88
Figura 4.17 – Visualização 3D do volume poroso estudado. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm , volume amostral igual a 0,7 mm^389
Figura 4.18 – Distribuição de poros e suas frequências para a técnica de μCT . Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm90
Figura 4.19– Distribuição e volume de poros para a técnica de μCT . Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm90
Figura 4.20– Evolução da porosidade total em função do diâmetro de poros. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm91
Figura 4.21 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa.....	.92
Figura 4.22 – Sobreposição das curvas distribuídas para as quatro técnicas, expressas em diâmetro de poros e seus respectivos volumes de poros captados. A) RMN; B) PIM; C) BET; D) μCT (resolução de 1,5 μm).....	.93
Figura 4.23 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra. A) REF 0,40; B) REF 0,55.....	.95
Figura 4.24 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra. A) 0,55/10MK; B) 0,55/9SA1NS95
Figura 4.25 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra REF 0,70.....	.96

Figura 4.26 – Relação entre a porosidade total medida por μ CT (1,5 μ m) e o teor de ar incorporado à mistura, utilizando toda a amostragem disponível ou apenas os traços de referência.....	98
Figura 4.27 – A) Relação entre a porosidade total medida por RMN e PIM. B) RMN e BET. C) RMN e μ CT (1,5 μ m). D) BET e μ CT (1,5 μ m). E) PIM e BET. Com todas as amostras ou apenas os traços de referência (REF).....	99
Figura 4.28 – Apresentação gráfica da porcentagem de cada classe de tamanho de poro em relação ao volume total de poros, em função dos traços. A) porosidade total (%) e porcentagem relativa. B) Normalizada	101
Figura 4.29 – A) Relação entre a porosidade referente ao volume de grandes capilares medida por RMN e BET. B) Relação entre o volume de poros capilar captados por PIM/BET/RMN e a relação a/lig	102
Figura 4.30 – Relação entre a porosidade referente ao volume de vazios de ar incorporados por RMN e μ CT, com todas as amostras ou apenas os traços de referência.....	103
Figura 4.31 – Comparação entre os diferentes volumes de poros medidos por RMN e a porosidade total medida por PIM, BET e μ CT	104
Figura 4.32 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de RMN e μ CT.....	105
Figura 4.33 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de BET e RMN	106
Figura 4.34 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de BET, RMN e μ CT.....	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Classificação geral dos sólidos porosos de acordo a IUPAC e outras terminologias adaptadas à ciência dos materiais cimentícios (adaptado de ALIGIZAKI, 1995 ¹ <i>apud</i> ALIGIZAKI, 2006).....	.26
Tabela 3.1 – Caracterização física e mecânica do cimento utilizado no programa experimental58
Tabela 3.2 – Caracterização química do cimento utilizado no programa experimental58
Tabela 3.3 – Caracterização física e mineralógica das adições utilizadas no programa experimental59
Tabela 3.4 – Caracterização química das adições utilizadas no programa experimental60
Tabela 3.5 – Caracterização dos agregados utilizados no programa experimental61
Tabela 3.6 - Características do aditivo superplastificante.....	.62
Tabela 3.7 - Dosagem adotada no presente estudo.....	.62
Tabela 3.8 - Distribuição dos CPs e idade dos ensaios63
Tabela 3.9 – Valores médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos concretos estudados.....	.64
Tabela 3.10 Resultado da análise de variância realizado com os valores de resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias64
Tabela 3.11 – Resultado da análise de variância realizado com os valores de módulo de elasticidade aos 7, 28 e 91 dias65
Tabela 3.12 – Calibração dos parâmetros de cada amostra para o ensaio de μ CT71
Tabela 4.1 – Valores de porosidade total encontrados para a técnica de PIM75
Tabela 4.2 – Valores de porosidade total encontrados para a técnica de BET.....	.78
Tabela 4.3 – Valores de C calculados para as amostras de pasta e valores de porosidade total encontrados para a técnica de RMN e pelo método gravimétrico81
Tabela 4.4 – Valores de porosidade total encontrados para a técnica de μ CT.....	.87
Tabela 4.5 – Valores de teor de ar, resistência e porosidade total (%) medidos e calculados para todas as técnicas.....	.97
Tabela 4.6 – Correlações lineares R e R ² entre parâmetros de teor de ar, resistência e todas as porosidades98
Tabela 4.7 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de RMN e μ CT	105

¹ ALIGIZAKI, K. K. **Determination of the pore structure parameters in hardened cementitious materials.** (Tese), Pennsylvania State University, 1995, p. 265.

Tabela 4.8 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de RMN e BET.....	106
Tabela 4.9 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de BET, RMN e μ CT.....	107
Tabela 4.10 – Valores de teor de ar, resistência, porosidade total (%) e porosidade calculada para todas as técnicas e combinações.....	108
Tabela 4.11 – Correlações R e R ² entre parâmetros de teor de ar, resistência e todas as porosidades calculadas e combinadas.....	109

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- a/lig – água/ligante
- a/c – água/cimento
- ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
- ANOVA – Análise de Variância
- ASTM – *American Society for Testing and Materials*
- BET – Brunauer, Emmett e Teller – método de Adsorção de Nitrogênio
- BJH – Barrett, Joyner, Halenda
- CH – Hidróxido de cálcio
- C-S-H – Silicato de cálcio hidratado
- CPMG – *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*
- CPs – Corpo(s) de prova(s)
- DRX – Difractometria de Raios X ou Difração de Raios X
- ES – Escória
- FRX – Fluorescência de Raios X
- Hg – Mercúrio
- IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura ou Microscópio Eletrônico de Varredura
- MK – Metacaulim
- NBR – Norma Brasileira
- NS – Nanossílica
- PIM – Porosimetria por Intrusão de Mercúrio
- REF – Referência
- RMN – Ressonância Magnética Nuclear
- SA – Sílica Ativa
- SANS – *Small angle X-ray scattering* – Dispersão de raios X em pequeno ângulo
- SAXS – *Small angle neutron scattering* – Dispersão de nêutrons em pequeno ângulo
- UEPG – Universidade Estadual de Ponta Grossa
- UFF – Universidade Federal Fluminense
- UFG – Universidade Federal de Goiás
- UR – Umidade Relativa
- VDI – Volume de Interesse
- μCT – Microtomografia Computadorizada de Raios X

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS.....	16
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	22
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA	24
2.1. A ESTRUTURA POROSA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS	24
2.1.1. Fatores que exercem influência na porosidade, propriedades mecânicas e durabilidade	28
2.1.2. A influência das adições minerais	31
2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE	33
2.2.1. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	34
2.2.2. Adsorção de Nitrogênio (BET - <i>Brunauer, Emmett e Teller</i>).....	37
2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	41
2.2.4. Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT).....	46
2.2.5. Outros métodos	50
2.3. COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES MÉTODOS	50
CAPÍTULO 3 PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS.....	56
3.1. DELINEAMENTO DA PESQUISA	57
3.1.1. Variáveis independentes.....	57
3.1.2. Condições fixas	57
3.2. MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO	57
3.2.1. Cimento	58
3.2.2. Metacaulim, sílica ativa e nanossílica	59
3.2.3. Agregados	61
3.2.4. Aditivo.....	61
3.3. DOSAGEM E CORPOS DE PROVA	62
3.4. CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÁSTICAS E MINERALÓGICAS	63
3.4.1 Resistência à compressão e módulo de elasticidade	63
3.4.2 Difratomia de Raios X (DRX)	66
3.5. MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE.....	67
3.5.1. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	68
3.5.2. Adsorção de Nitrogênio (BET)	68

3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	69
3.5.4. Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)	70
CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	73
4.1. ANÁLISE INDIVIDUAL DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS PARA AS CURVAS DE PIM, BET, RMN E μ CT	73
4.1.1 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM).....	73
4.1.2 Adsorção de Nitrogênio (BET)	76
4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	79
4.1.4 Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)	85
4.2. CORRELAÇÕES ENTRE AS TÉCNICAS DE PIM, BET, RMN E μ CT	92
4.2.1 Comparações qualitativas entre as curvas de PIM, BET, RMN e μ CT	92
4.2.2 Porosidade total e correlações quantitativas entre os resultados de PIM, BET, RMN e μ CT.....	96
4.2.3 Complementação entre as técnicas e proposta de porosidade final.....	104
CAPÍTULO 5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	110
5.1. CONCLUSÕES	110
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
REFERÊNCIAS	112
APÊNDICE	120

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Materiais cimentícios como concretos, argamassas e pastas são naturalmente porosos e apresentam uma complexa estrutura interna de poros. Os poros podem ser subdivididos em microporos, mesoporos e macroporos, variando de alguns nanômetros a milímetros; e também pela ciência do concreto, como, por exemplo: poros de gel, poros capilares e vazios de ar incorporados ou aprisionados (ROUQUEIROL *et al.*, 1994; MEHTA; MONTEIRO, 2006; ALIGIZAKI, 2006). Para entender a complexa estrutura porosa desses materiais é necessário compreender parâmetros como o volume total de poros, sua forma, tamanho e distribuição espacial, ou seja, o seu *layout* (SATO, 1998; MA; TANG; LI, 2015), passando, então, por conceitos mais amplos ligados à sua tortuosidade, percolação e conectividade (ROUQUEIROL *et al.*, 1994), com influência direta no transporte de massa em concretos (ALIGIZAKI, 2006).

A estrutura porosa de materiais cimentícios possui efeitos determinantes sobre as propriedades mecânicas e de durabilidade das estruturas (DAY; MARSH, 1988). Mecanismos como resistência, retração e fluência de concretos são fortemente influenciados pela porosidade, do mesmo modo que os mecanismos de deterioração ligados à durabilidade e permeabilidade de agentes agressivos podem desencadear ataques por sulfatos, carbonatação, entrada de cloretos e a própria corrosão das barras de aço em estruturas de concreto armado (KAUFMANN; LOSER; LEEMANN, 2009; PATIL *et al.*, 2018). Os efeitos físicos, os processos químicos de deterioração e as ações mecânicas são capazes de agir na estrutura de forma sinérgica (COUSSY, 2004). Requerem, assim, um melhor entendimento acerca da estrutura porosa.

Esta compreensão parte da utilização de técnicas de medição da porosidade de materiais cimentícios e posterior análise e interpretação, tanto dos resultados quanto das próprias técnicas. As técnicas mais utilizadas e estabelecidas mundialmente para analisar a estrutura de poros, de acordo com um levantamento realizado por Carmo, Carasek e Cascudo (2018), são: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Tomografia Computadorizada de Raios X (μ CT), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Adsorção de Nitrogênio (BET) e métodos criados e adaptados por pesquisadores por meio de formulações matemáticas e simulações computacionais.

Com a utilização de técnicas avançadas² para a medição da porosidade, os resultados revelam, além da porosidade total, informações sobre a conectividade, geometria dos poros, distribuição do espaço poroso e até mesmo perspectivas da amostra em 3D. No entanto, quando apenas uma técnica de medição de porosidade é usada durante um ensaio, a interpretação dos resultados é restrita devido ao método ser baseado em várias premissas subjacentes. Ademais, uma única técnica é incapaz de caracterizar todo o espectro poroso encontrado em materiais cimentícios. Quando mais de um método é usado na análise é possível comparar, contrastar e até mesmo correlacionar os resultados e, assim, obter um maior entendimento sobre as características da estrutura de poros, além de uma comparação crítica entre as técnicas (ROQUEIROL *et al.*, 1994; DAY, 1988; ABELL; WILLIS; LANGE, 1999).

Sendo assim, este estudo investigou a estrutura porosa de argamassas por meio de quatro técnicas distintas de caracterização porosa. São elas: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM); Adsorção de Nitrogênio (BET); Ressonância Magnética Nuclear (RMN); e Tomografia Computadorizada de Raios X (μ CT).

O presente trabalho está inserido no projeto “Modelagem Matemática-Computacional dos Sistemas Eólicos e Hidroelétricos com Avaliação da Durabilidade por Meio de Modelos Preditivos de Vida Útil”, desenvolvido pela Universidade Federal de Goiás (UFG) em conjunto com a Eletrobrás Furnas/Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL).

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi o de analisar se há correlação, paralelismo e combinação entre técnicas sofisticadas para medição da estrutura porosa de sistemas cimentícios, como: Adsorção de Nitrogênio (BET), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Tomografia Computadorizada de Raios X (μ CT), agregando a técnica referencial de Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), esta já mais difundida e consagrada no meio técnico-científico.

Também se objetivou analisar, de modo individual, a estrutura porosa de argamassas por meio das referidas técnicas de caracterização. Pretendeu-se, de forma complementar, avaliar a responsividade e a sensibilidade dessas técnicas por meio dos seus resultados e das variáveis de saída em relação às diversas situações propostas na dosagem, buscando, dessa

² Para o presente estudo, classifica-se os métodos supracitados (PIM, BET, RMN e μ CT) como técnicas avançadas para a caracterização da porosidade de materiais cimentícios, pois, no âmbito da ciência dos materiais de construção, são consideradas técnicas sofisticadas para a avaliação dos materiais em escala micro e nanométrica. No entanto, em outras áreas de conhecimento as técnicas mencionadas podem ter utilização habitual e comum.

forma, uma reflexão em relação à influência das adições minerais e da relação água/ligante proposta no estudo.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

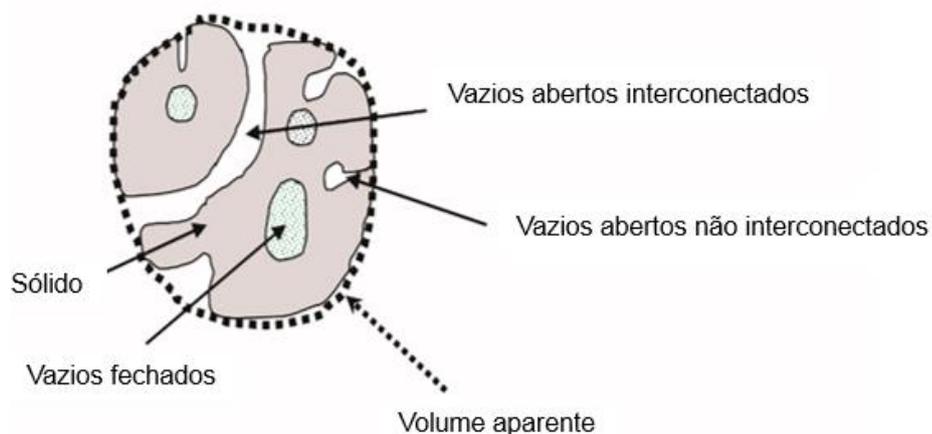
Neste capítulo são apresentadas as características da estrutura porosa de concretos, argamassas e pastas de cimento e como a porosidade pode afetar a durabilidade das estruturas de concreto. A utilização de adições minerais como metacaulim, sílica ativa e nanossílica também é abordada como agente mitigador da porosidade. Em seguida, as técnicas avançadas de caracterização da estrutura porosa são descritas conforme o histórico de utilização, os princípios e aplicações da técnica, a apresentação dos resultados e, finalmente, as vantagens e desvantagens.

2.1. A ESTRUTURA POROSA DE MATERIAIS CIMENTÍCIOS

Os concretos podem ser caracterizados como materiais polifásicos compostos por três fases distintas: a fase sólida – formada pelos agregados, compostos hidratados e anidros da pasta de cimento Portland; a fase líquida – a água em diversas combinações, conforme Figura 2.2; e, por último, a fase gasosa – uma mistura de ar e vapor d’água presente nos poros do concreto, segundo Ollivier e Torrenti (2014).

Em relação à fase sólida, uma ilustração esquemática do volume aparente do concreto pode ser vista na Figura 2.1; a porosidade total é dada pela Equação 2.1.

Figura 2.1 - Descrição esquemática de um material poroso (OLLIVIER; TORRENTI, 2014)



$$P = \frac{V_{ab, i} + V_{ab, ni} + V_f}{V_a} \quad (2.1)$$

Em que:

P = porosidade total

$V_{ab,i}$ = Vazios abertos interconectados

$V_{ab,ni}$ = Vazios abertos não interconectados

V_f = Vazios fechados

V_a = Volume aparente

Roqueirol *et al.* (1994) categorizam os poros em descrições qualitativas e quantitativas de um sólido poroso. Do ponto de vista qualitativo, os autores evidenciam os diferentes tipos de poros, subdividindo-os em: fechados, abertos não interconectados e abertos interconectados, conforme ilustra a Figura 2.1. Poros também podem ser classificados de acordo com a sua forma: cilíndricos, esféricos, funil e em forma de frasco de tinta.

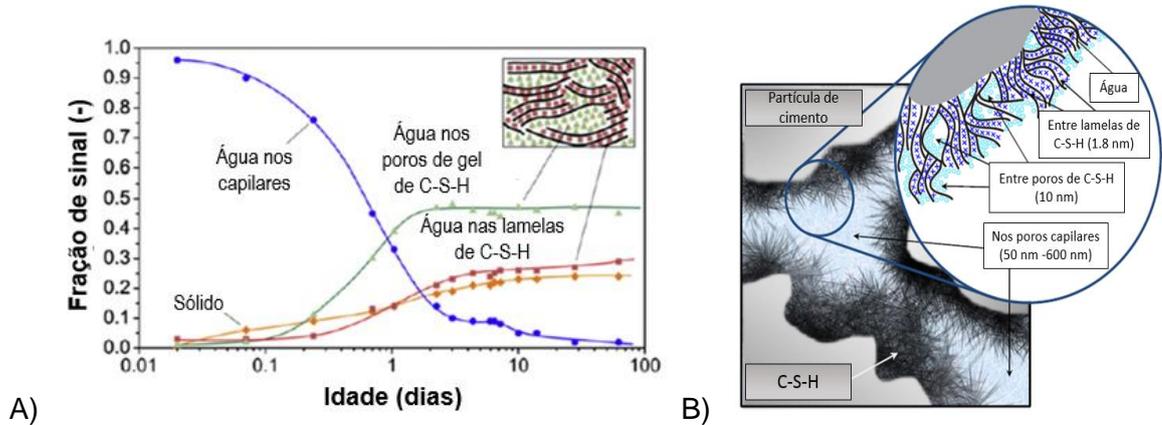
Ainda em uma descrição qualitativa, Aligizaki (2006) aponta que os poros podem ser classificados em função de sua localização: na pasta de cimento (poros de gel, poros capilares e vazios de ar incorporados/aprisionados); nos agregados, com pouca significância para os agregados geralmente utilizados no âmbito da construção civil e na interface entre os agregados e a pasta, chamada de zona de transição.

Em todo caso, a porosidade de maior significância para as propriedades mecânicas e de durabilidade é a da matriz cimentícia hidratada, abrangendo também a zona de transição. Portanto, os estudos da literatura selecionados para o presente trabalho se concentram nessa área.

Em relação à origem dos poros, os materiais cimentícios constam na classe de materiais porosos formados por agregação e subsequente aglomeração de pequenas partículas. Segundo Roqueirol *et al.* (1994), tais processos são constituídos à medida em que a estrutura final depende, principalmente, do arranjo das partículas primárias e de seu tamanho.

Powers e Brownyard (1946) desenvolveram o então chamado – pela literatura moderna – Modelo de Powers, uma teoria vigente até os dias de hoje que descreve a evolução das frações volumétricas dos hidratos, compostos anidros, água e poros durante o período de hidratação da pasta de cimento Portland. O modelo prevê a hidratação das partículas de cimento formando os compostos hidratados, preenchendo, assim, os espaços entre os grãos antes ocupados por água de amassamento. A ocupação progressiva de espaço leva à diminuição da porosidade, conforme ilustra a Figura 2.2.

Figura 2.2 – A) Evolução do estado da água na pasta de cimento ($a/c=0,4$). Em azul, água nos poros capilares; em verde, água nos poros de gel; em vermelho, água entre as lamelas de C-S-H; em laranja, água nos hidratos cristalinos (portlandita e etringita) (SCRIVENER; JUILLAND; MONTEIRO, 2015). B) Representação esquemática dos tipos de água encontrados em poros (BEDE; SCURTU; ARDELEAN, 2016)



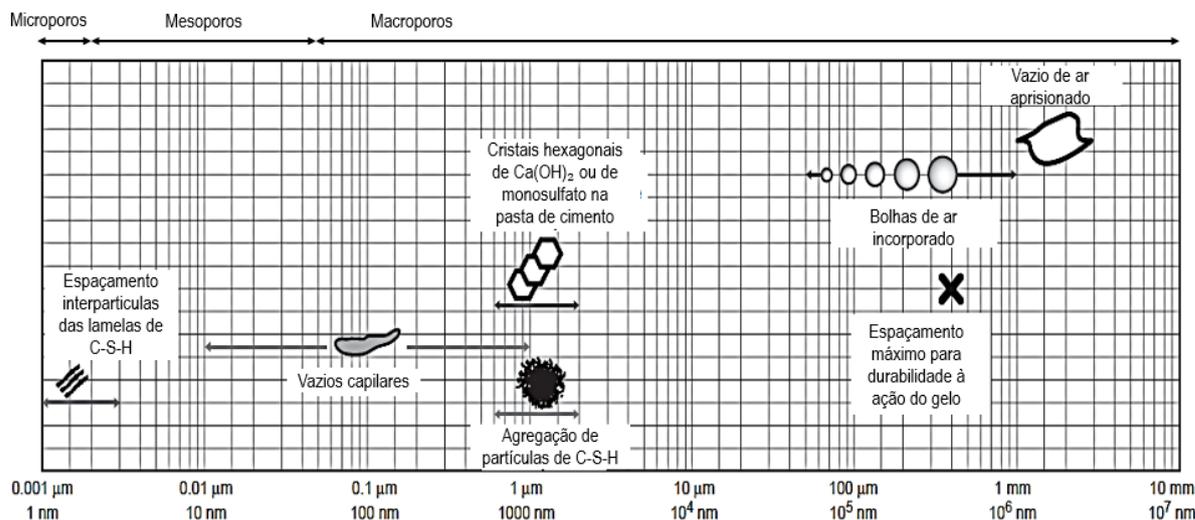
Partindo para uma descrição quantitativa dos sólidos porosos e corroborando as informações anteriores, a Figura 2.3 e a Tabela 2.1 mostram o tamanho típico dos vazios da pasta de cimento hidratada e das fases sólidas. De acordo com Roqueiro *et al.* (1994), para obtenção de uma descrição quantitativa, além do tamanho e distribuição dos poros, é necessário estudar a conexão entre eles.

Tabela 2.1 – Classificação geral dos sólidos porosos de acordo a IUPAC e outras terminologias adaptadas a ciência dos materiais cimentícios (adaptado de ALIGIZAKI, 1995³ *apud* ALIGIZAKI, 2006)

IUPAC		Mehta, 1986		Mindess <i>et al.</i> , 2002			
Caracterização	Diâmetro	Tipo de poro	Faixa de diâmetro	Tipo de poro	Faixa de diâmetro	Água	Propriedades afetadas (pasta de cimento)
Microporos	Menor que 2 nm	Espaçamento interlamelar (C-S-H)	1 nm a 3 nm	Poros interlamelares	Menor que 0,5 nm	Água estrutural envolvida na ligação	Retração e fluência para toda e qualquer UR
				Microporos			
Mesoporos	2 nm a 50 nm	Poros capilares (baixo a/c)	10 nm a 50 nm	Pequenos capilares	2,5 nm a 10 nm	Forte tensão superficial gerada	Retração para UR entre 50% e 80%
				Médios capilares			
Macroporos	Maior que 50 nm	Poros capilares (alto a/c)	3 µm a 5 µm	Grandes Capilares	50 nm a 10 µm	Se comporta como água livre	Resistência e permeabilidade
				Vazios de ar			

³ ALIGIZAKI, K. K. **Determination of the pore structure parameters in hardened cementitious materials.** (Tese), Pennsylvania State University, 1995, p. 265.

Figura 2.3 - Faixa dimensional de sólidos e poros em uma pasta de cimento hidratada (adaptado de MEHTA; MONTEIRO, 2006)



Conforme citado anteriormente, a pasta de cimento hidratada contém diversos tipos de vazios que exercem determinada influência sobre as propriedades dos materiais. Os menores vazios encontrados na pasta de cimento hidratada são denominados poros interlamelares ou de gel, presentes entre as lamelas de C-S-H, como apresentado nas Figuras 2.2 e 2.3. Para Mehta e Monteiro (2006), esses vazios são muito pequenos, sem efeitos sobre a resistência e a permeabilidade. Contudo, a água existente entre as lamelas de C-S-H pode ser mantida por pontes de hidrogênio e sua remoção, sob certas condições, pode contribuir para a retração por secagem.

O espaço não preenchido pelos componentes sólidos da pasta de cimento hidratada representa os vazios capilares, que têm seu volume e tamanho determinados pela distância original entre as partículas de cimento anidras na pasta ainda em estado fresco, bem como pelo grau de hidratação dessas partículas. Vazios capilares maiores que 50 nm são chamados de macroporos e influenciam no estabelecimento de características como resistência e permeabilidade. Os vazios menores (microporos e mesoporos) não possuem tamanha interferência nas propriedades citadas, embora sejam partes importantes para a retração por secagem e fluência (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Enquanto os demais poros são irregulares, os vazios de ar aprisionados ou adicionados geralmente são esféricos e consideravelmente maiores que os vazios capilares – o que os torna capazes de agir de forma adversa, afetando a resistência (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Corroborando com os estudos de Roqueiro *et al.* (1994), Ollivier e Torrenti (2014) afirmam que, para a caracterização da geometria da rede de poros, propriedades como tortuosidade

e constrictividade devem ser estudadas. A conexão dos poros, por sua vez, pode ser descrita pela teoria da percolação.

A tortuosidade (T) é definida por Carman (1935⁴ *apud* OLLIVIER; TORRENTI, 2014) pela Equação 2.2.

$$T = \left(\frac{L_e}{L}\right)^2 \quad (2.2)$$

Em que:

T = Tortuosidade

L = Comprimento do material medido na direção do escoamento

L_e = Comprimento médio do escoamento no material poroso

Brakel e Heertjes (1974) explicam a tortuosidade através dos caminhos de difusão, que são comparados a linhas de fluxo laminar para o escoamento em meios porosos, enquanto as medições ocorrem em supostas e sucessivas intersecções dos caminhos porosos. Segundo os autores, para a maioria dos arranjos compactos a tortuosidade pode ser tomada como 1,15.

A constrictividade (δ) é definida como a variação de seção nos poros durante o escoamento e pode ser calculada pela relação entre a maior e a menor seção transversal do meio poroso. Em arranjos compactos δ = 0,75 (BRAKEL; HEERTJES, 1974).

A teoria da percolação é desenvolvida em modelagens de redes geométricas 2D, formando uma rede de conexões porosas, na qual o limiar de percolação pode ser calculado com base em probabilidade matemática e utilizado para descrever uma rede porosa que esteja ou não conectada (OLLIVIER; TORRENTI, 2014).

2.1.1. Fatores que exercem influência na porosidade, propriedades mecânicas e durabilidade

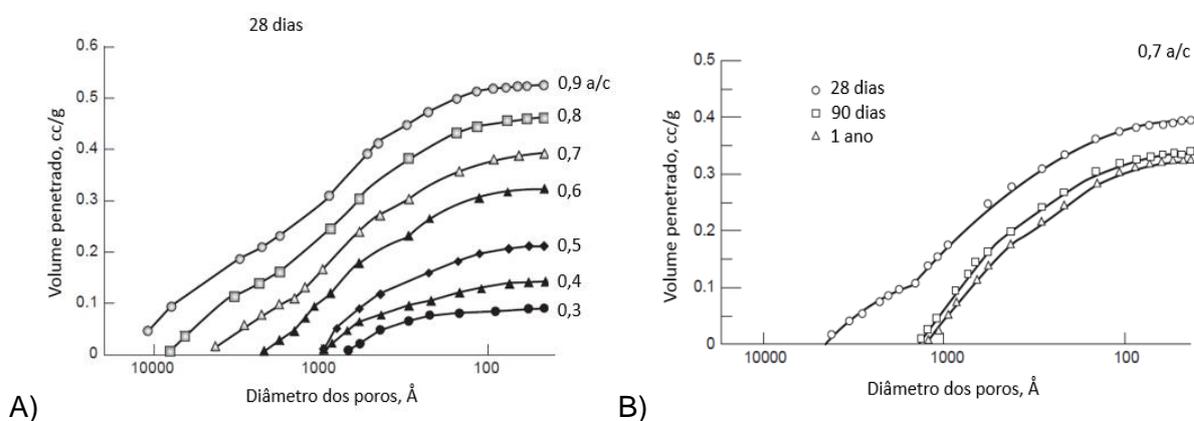
Alguns fatores podem interferir de forma significativa na porosidade de concretos, argamassas e pastas. O principal fator de influência é a relação a/c, evidenciado pela Figura 2.4. As análises porosimétricas mostram um aumento acentuado na porosidade total das amostras, proporcional ao aumento da relação a/c. A Figura 2.4 evidencia ainda teores máximos de

⁴ CARMAN, P. C. Fluid Flow through Granular Beds. **Trans. Inst. Chem. Eng.** v. 15, p. 150-166, 1935.

relação a/c igual a 0,5 para que a pasta não tenha poros capilares maiores que 100 nm (1000 Å), conservando propriedades relacionadas à resistência e durabilidade.

A Figura 2.4 também ressalta, através de análises porosimétricas, a evolução da estrutura porosa ao longo do tempo. A imagem indica que o grau de hidratação da pasta de cimento Portland é um parâmetro de grande influência, tanto para a porosidade total de matrizes cimentícias quanto para a redução do espectro poroso após 90 dias (MEHTA; MONTEIRO, 2006; CHEN; WU, 2013; TRACZ, 2016).

Figura 2.4 – A) Distribuição do tamanho de poros de pastas de cimento hidratadas com diferentes relações a/c , aos 28 dias. B) Distribuição do tamanho de poros com diferentes graus de hidratação, pasta de cimento hidratada com relação a/c : 0,7 (MEHTA; MANMOHAN, 1980⁵ *apud* MEHTA; MONTEIRO, 2006)



Em pequenas idades, ainda no estado fresco de concretos e argamassas, filmes de água começam a se formar nas superfícies de agregados (principalmente grãos), por meio da adsorção das partículas de água. Como consequência da maior relação a/c local, produtos cristalinos, como etringita e CH orientados, são formados na circunvizinhança dos agregados grãos em maiores quantidades que hidratos mais nobres, tendo como exemplo o C-S-H; conforme ilustrado na Figura 2.5 e comprovado por estudos de Ollivier, Maso e Bourdette (1995), como mostra a Figura 2.6 (MEHTA; MONTEIRO, 2006).

Decorrente disso, a zona de transição é uma área frágil, porosa e com tendência à fissuração. As variáveis citadas são responsáveis pela menor resistência e microdureza da zona de transição, quando esta é comparada ao restante da pasta de cimento (OLLIVIER; MASO; BOURDETTE, 1995; DUAN *et al.*, 2013b).

⁵ MEHTA, P.K.; MANMOHAN, D. Pore Size Distribution and Permeability of Hardened Cement Pastes. *In: 7th International Conference on Chemistry of Cements, 1980, Paris. Proceedings...* 1980. v. 3.

Figura 2.5 - Ilustração esquemática da zona de transição entre agregado e pasta de cimento hidratada (MEHTA; MONTEIRO, 2006)

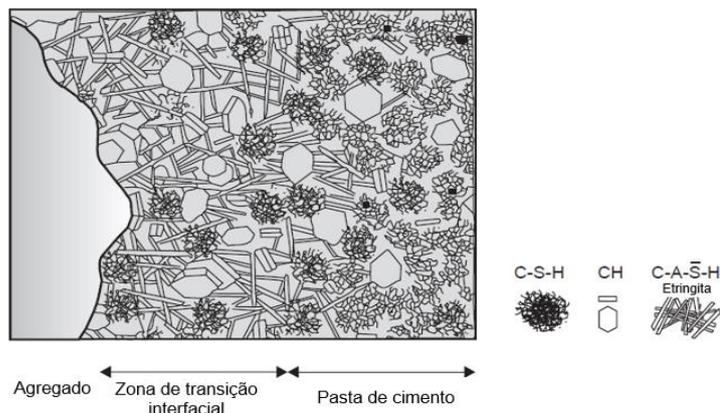
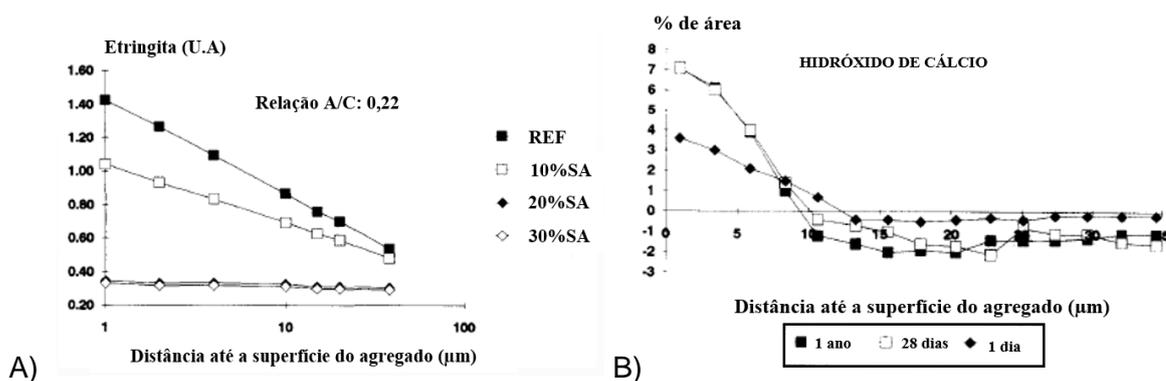


Figura 2.6 - A) Concentração de etringita na zona de transição entre agregado e pasta de cimento hidratada, em função da substituição de sílica ativa (GRANDET; OLLIVIER, 1980⁶ *apud* OLLIVIER; MASO; BOUDETTE, 1995).

B) Distribuição de hidróxido de cálcio ao longo da zona de transição (SCRIVENER; PRATT, 1994⁷ *apud* OLLIVIER; MASO; BOUDETTE, 1995)



A porosidade, como informado anteriormente, estabelece relação direta com a resistência e a durabilidade das estruturas de concreto armado a partir do momento em que é influenciada pelos diversos fatores citados. Os estudos de Moon, Kim e Choi (2006), Lian, Zhuge e Beecham (2011), Zhang *et al.* (2017) e Li *et al.* (2018) apresentam boas correlações entre os aspectos da porosidade e propriedades, como resistência à compressão e difusividade de cloretos, como se pode visualizar na Figura 2.7.

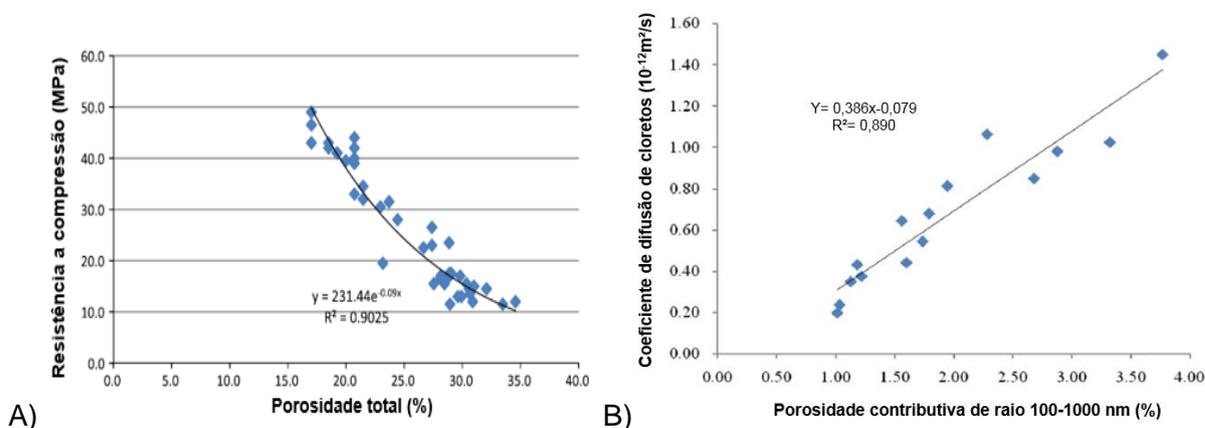
A Figura 2.7 mostra uma relação linear entre o coeficiente de difusão de cloreto e a porosidade contributiva de raios 100-1000 nm. A capacidade contributiva desse espectro poroso, em relação ao coeficiente de difusão de cloreto, possui maior relevância do que a porosidade total

⁶ GRANDET, J.; OLLIVIER, J.P. In **7th International Congress on the Chemistry of Cement III**. Paris. p. 85-89. 1980.

⁷ SCRIVENER, K.; PRATT, P.L. In **RILEM TC 108 State of the Art Report**; Chapman & Hall: New York, 1994.

do concreto. Isso se deve ao fato de que poros maiores e interconectados são os grandes influenciadores da durabilidade das estruturas de concreto.

Figura 2.7 – A) Relação entre resistência à compressão e porosidade total (LIAN; ZHUGE; BEECHAM, 2011). B) Relação entre a porosidade contributiva e o coeficiente de difusão de cloretos em amostras de concreto (ZHANG *et al.*, 2017)



2.1.2. A influência das adições minerais

As adições minerais, nas últimas décadas, são tidas como agentes mitigadores da porosidade de concretos. São altamente eficientes como modificadoras dos produtos do cimento Portland, mesmo em pequenas concentrações (RECHES, 2018). As de maior interesse para o presente estudo são: o metacaulim (MK), a sílica ativa (SA) e a nanossílica (NS).

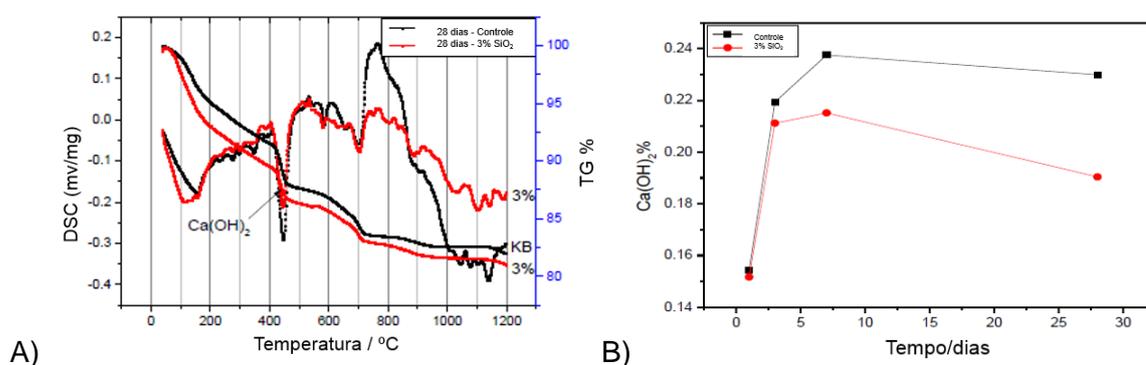
O metacaulim é um produto rico em sílica e alumina, proveniente da calcinação e moagem de argilas caulínicas a temperaturas de 650°C a 850°C (NEVILLE; BROOKS 2010). É classificado como pozolana de alta reatividade, constituída por partículas lamelares com grande superfície específica e de estrutura amorfa (ABNT, 2010).

A sílica ativa, também conhecida como microssílica, era um subproduto do processo metalúrgico, resultante da condensação em fase gasosa da fabricação de ligas de silício (NEVILLE; BROOKS, 2010; KONTOLEONTOS *et al.*, 2012), agora, já é fabricada especificamente para atender as necessidades do mercado da construção civil. É composta por partículas esféricas com alta superfície específica, pureza e amorficidade. A nanossílica, por sua vez, é sintetizada industrialmente por meio de diversos processos – tais como processo sol-gel, vaporização da sílica, método biológico e método da sílica olivina. Dependendo do processo utilizado para a fabricação da nanossílica e de suas variações, podem ser obtidas nanossílicas com diversos tamanhos e aplicações diferentes (DANTAS, 2013).

As pozolanas estudadas têm efeitos físicos (efeito fíler) e químicos (efeito pozolânico) sob a hidratação de matrizes cimentícias. O efeito fíler é responsável pelo preenchimento e

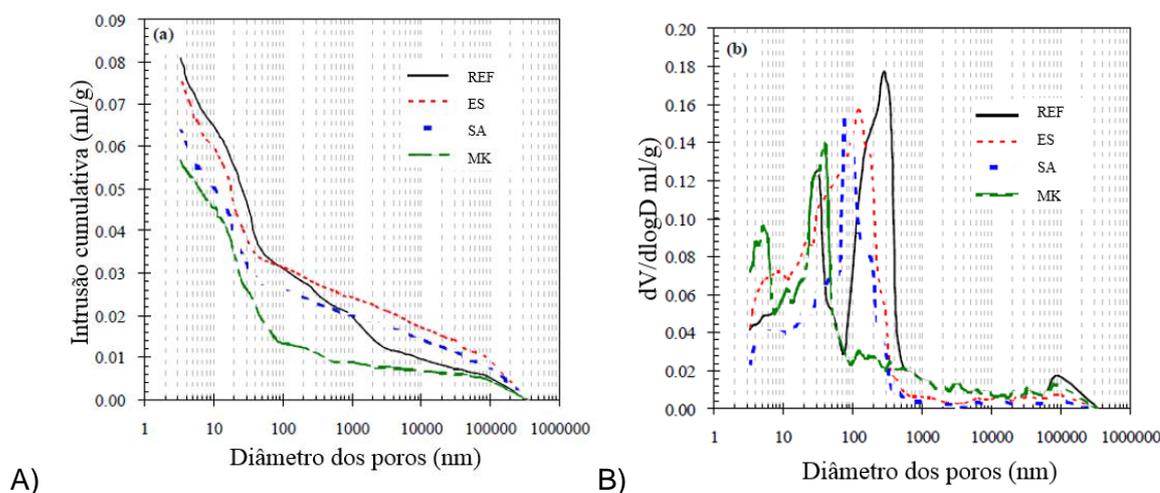
refinamento dos poros, o que diminui a porosidade final e melhora a coesão da matriz, segundo Juenger e Siddique (2015). Sua atividade pozolânica se desenvolve entre partículas amorfas das adições minerais e as partículas de CH. Todo processo e consumo de CH resulta na formação de C-S-H secundários com menor relação Ca/Si. A Figura 2.8 mostra, por meio de curvas de TG-DSC, a redução do nível de CH das amostras estudadas por Whang *et al.* (2017) com a adição de nanossílica em substituição ao cimento Portland. Corroborando com esse resultado, a figura também ilustra o consumo de CH ao longo dos dias de hidratação, evidenciando os aspectos diferenciais de consumo entre as situações.

Figura 2.8 – A) Curvas TG-DSC de pastas de cimento aos 28 dias, com adição de 3% de nanossílica. B) Perda de massa de CH ao longo do tempo (WHANG *et al.*, 2016)



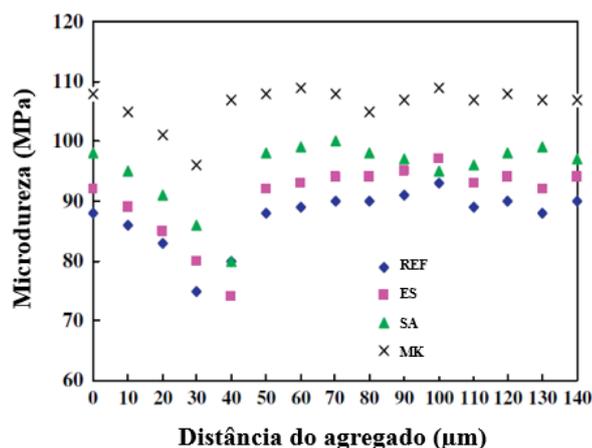
Os efeitos das adições minerais, quando incorporadas ao concreto, são diversos, mitigando consideravelmente a porosidade de matrizes cimentícias—conforme mostra a Figura 2.9, promovendo diversas melhorias nas propriedades subsequentes. A Figura 2.9 ilustra graficamente o melhor desempenho de matrizes cimentícias com SA e MK, tanto para a porosidade total quanto para o refinamento dos poros (DUAN *et al.*, 2013a).

Figura 2.9 – Distribuição do tamanho de poros em concretos e a influência das adições minerais na porosidade total e no diâmetro de poros (DUAN; ZHOU, 2014)



Por meio da Figura 2.10, o autor apresenta ainda a influência das adições minerais na zona de transição do concreto. A figura explana o acréscimo de microdureza na zona de transição como a utilização de escória (ES), SA e MK.

Figura 2.10 – Microdureza da zona de transição e a influência das adições minerais, aos 28 dias (DUAN *et al.*, 2013b)



A Figura 2.11, recorrendo visualmente à Microscopia Eletrônica de Varredura por meio de elétrons secundários, mostra a zona de transição para o concreto de referência e para o concreto contendo as adições de MK e SA aos 28 dias. Qualitativamente se pode afirmar que a zona de transição do concreto de referência é visível e acentuada em relação às demais. Nos concretos com adições de MK e SA se percebe uma zona de transição mais compacta e menos porosa.

Figura 2.11 – Efeitos das adições minerais na morfologia da zona de transição entre agregado e pasta de cimento Portland, aos 28 dias (DUAN *et al.*, 2013c)



2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE

A literatura e o meio acadêmico apresentam diversas formas de medição da porosidade de matrizes cimentícias. As técnicas mais comuns e estabelecidas mundialmente para analisar a estrutura de poros são: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM); Tomografia

molhante (com o ângulo de contato maior que 90°), como é o caso do mercúrio, a tensão superficial se opõe à intrusão do líquido. Assim, torna-se necessário aplicar uma pressão externa para a intrusão do líquido na amostra (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016), conforme ilustrado pela Figura 2.14.

De acordo com os princípios de Washburn (1921), a intrusão de mercúrio em amostras porosas se dá pela Equação 2.3. A Figura 2.13 representa o princípio de intrusão do mercúrio através dos poros de diâmetro D, levando em consideração o ângulo de contato do líquido não-molhante.

$$P = - \frac{2 \gamma \cos (\theta)}{r} \quad (2.3)$$

Em que:

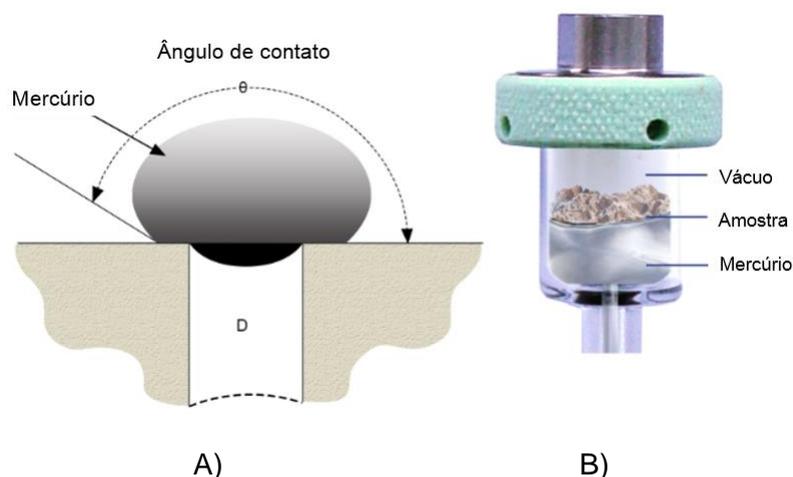
P = Pressão (MPa)

γ = Tensão superficial do mercúrio (0,45 N/m a 25°C)

θ = Ângulo de contato entre o líquido e a pasta de cimento (geralmente 140°)

r = raio do poro

Figura 2.13 - A) Ilustração esquemática da intrusão do mercúrio nos poros de sólidos porosos. B) Ilustração esquemática do penetrômetro



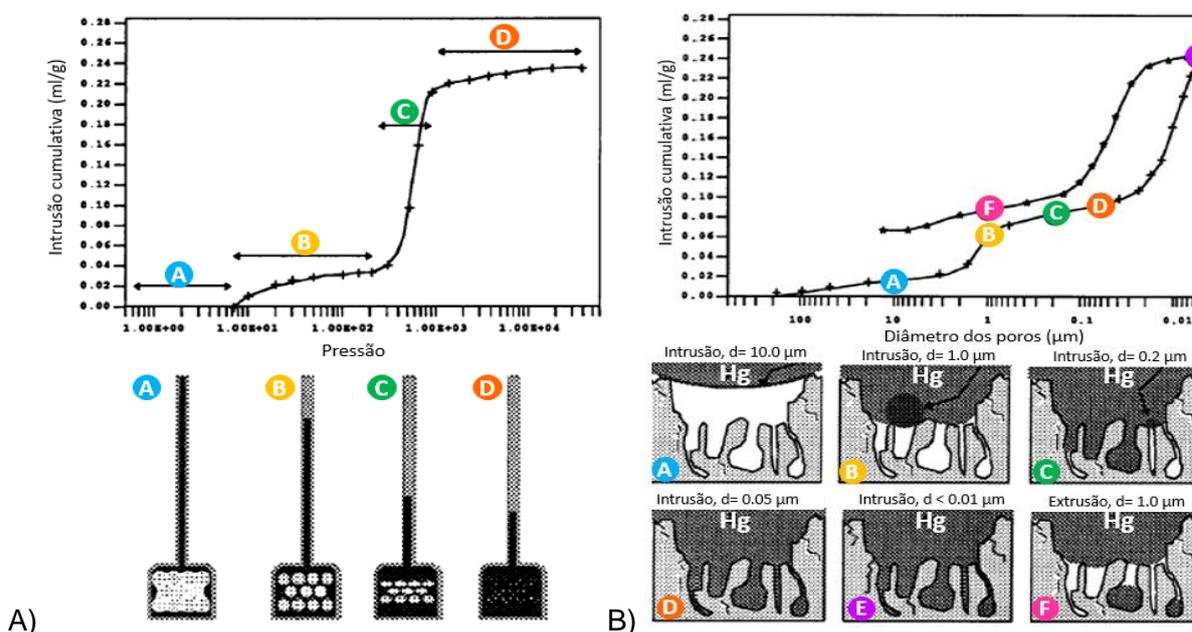
Fonte: KATEDRA SUROWCÓW ENERGETYCZNYCH.

Disponível em: <http://galaxy.agh.edu.pl/~k-se/x/en/team/the-porosimetry-laboratory/>

A operacionalização da técnica consiste na análise de amostras de baixo volume (poucos mm³) colocadas em recipientes adequados para tal ação, os penetrômetros. O penetrômetro é esvaziado, aplicando-se o vácuo na amostra de modo que o ar dos poros seja retirado para permitir a entrada do mercúrio. O mercúrio é introduzido no recipiente para preenchê-lo e promover a calibração do tubo de ensaio. Nesta fase, a amostra está flutuando na superfície

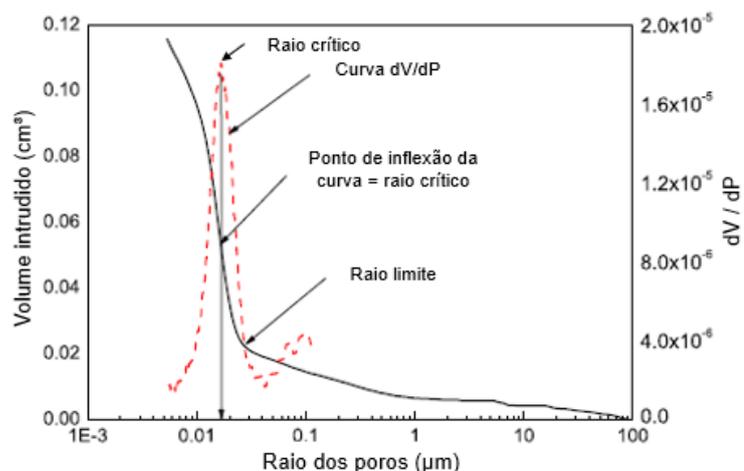
do mercúrio (Figura 2.13). O mercúrio é progressivamente pressurizado por meio de aumentos constantes de pressão, geralmente empregados automaticamente. Se o material em análise for poroso, os poros serão progressivamente preenchidos com mercúrio sob pressão crescente (intrusão). Os maiores poros são preenchidos primeiro, com pressões menores, enquanto os poros menores recebem pressões maiores (ALIGIZAKI, 2006; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Toda a representação esquemática do princípio da técnica pode ser vista na Figura 2.14.

Figura 2.14 - A) Ilustração esquemática e gráfica da pressão aplicada à amostra x a intrusão cumulativa de Hg. B) Ilustração esquemática e gráfica do diâmetro dos poros x a intrusão cumulativa de Hg (do fabricante)



Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016) ressaltam que os resultados da PIM são plotados, geralmente, como gráficos cumulativos de volume intrudido de mercúrio x raio/diâmetro dos poros (curva preta contínua), ou a derivada da curva acumulada, gerando a curva distributiva dos poros (curva vermelha pontilhada), como mostra a Figura 2.15.

Figura 2.15 – Representação gráfica dos possíveis resultados da técnica de PIM (CHEN; WU; ZHOU, 2014)



A PIM ganhou grande popularidade entre pesquisadores e a comunidade científica por se tratar de um método relativamente rápido e fácil de ser realizado. Porém, a técnica tem suas implicações. A percolação do mercúrio, por exemplo, ocorre apenas nos poros interconectados e sujeitos à pressão do equipamento e suporte da amostra. Além disso, os resultados representam distribuições de tamanho de entrada de poro, em vez de distribuições de tamanho de poros, fenômeno chamado pela literatura de 'gargalo' ou 'frasco de tinta'. A preparação da amostra se apresenta como um passo crítico, visto que a PIM exige a remoção da água dos poros para posterior submissão ao vácuo e intrusão. Caso esta etapa seja feita de modo inadequado, as estruturas porosas de interesse podem sofrer danos (DIAMOND, 2000; GALÉ, 2001; KORPA; KUMAR; BATTACHARJEE, 2002; TRETTIN, 2005).

Ademais, é importante ressaltar que o mercúrio é altamente tóxico e, portanto, deve ser manuseado com cuidado. A toxicidade e os problemas ambientais relacionados à eliminação dos resíduos já motivaram alguns países a proibir alguns produtos contendo mercúrio até 2020. Para Scrivener, Snellings e Lothenbach (2016), isso pode interromper o fornecimento de mercúrio para o MIP ao longo dos anos.

2.2.2. Adsorção de Nitrogênio (BET - Brunauer, Emmett e Teller)

Quando um material sólido é exposto a um gás, as moléculas de gás impregnam na superfície sólida do material. Esse fenômeno é chamado por Alizizaki (2006) de adsorção. Todos os processos de adsorção podem ser divididos em químicos e físicos. A adsorção física de moléculas em um sólido não está restrita a locais específicos, permitindo que elas fiquem livres para cobrir toda a superfície disponível em mono ou multicamadas. Isto possibilita o cálculo de áreas superficiais e o preenchimento de poros. O fenômeno da condensação pode ser usado para calcular o tamanho dos poros e sua distribuição (LOWELL *et al.*, 2004).

No século XX Langmuir (1918) iniciou uma abordagem acerca do fenômeno de adsorção gasosa. Sua teoria descreve a cobertura de superfícies sólidas com monocamadas de moléculas gasosas. Anos depois, Brunauer, Emmett e Teller (1938) adaptaram tal teoria e apresentaram o método de BET. Trata-se de um princípio de adsorção multimolecular ou multicamadas, no qual a adsorção de gases em superfícies sólidas introduz monocamadas adsorvidas e uma crescente adsorção de camadas até a condensação, conforme ilustrado na Figura 2.16 (A, B, C, D). A formulação matemática desenvolvida pelo método de BET é exposta pela Equação 2.4.

$$\frac{P}{V_a(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (2.4)$$

Em que:

P_0 = Pressão de saturação do gás

P = Pressão do gás em equilíbrio com a amostra

V_a = Quantidade de gás adsorvido a uma pressão P

C = Constante

V_m = Volume de uma monocamada

Através de gráficos plotados de eixos $P/[V_a(P_0-P)]$ x P/P_0 com, no mínimo, cinco pontos, e considerando a inclinação da reta, pode-se determinar o valor de V_m . Logo, é possível determinar áreas superficiais pela Equação 2.5.

$$S_{BET} = \frac{N_a V_m A_n}{P_0} \quad (2.5)$$

Em que:

N_a = Constante de Avogadro

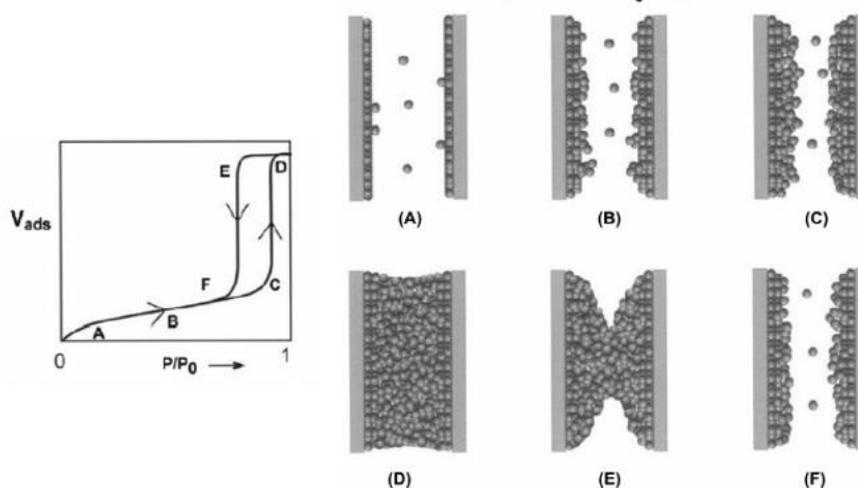
A_n = Área superficial ocupada por uma única molécula adsorvida (nitrogênio $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

V_m = Volume molar do gás utilizado

A Figura 2.16 esquematiza graficamente o volume de nitrogênio adsorvido x a pressão relativa empregada na amostra, encontrando diferentes estágios durante a adsorção (A, B, C, D) / dessorção (E, F) gasosa em um sólido. Observa-se que, inicialmente, apenas moléculas do

gás são adsorvidas na parede do material. Posteriormente há a formação da monocamada (A), de multicamadas (B, C) e, por fim, ocorre condensação capilar (D) (LOWELL *et al.*, 2004).

Figura 2.16 - Representação esquemática de adsorção multicamadas, condensação de poros e histerese em um único poro cilíndrico THOMMES (2002⁹ *apud* LOWELL *et al.*, 2004)



Todo o processo citado é oriundo dos fenômenos de sorção, dando origem às isotermas de adsorção/dessorção gasosas. O momento (D) representa as condições de pressão para que os poros estejam preenchidos com líquido. Em seguida, com o decréscimo de pressão, a fase líquida inicia a evaporação progressiva (E). A pressão na qual a histerese se fecha corresponde novamente à situação de uma multicamada adsorvida (LOWELL *et al.*, 2004). Segundo Aligizaki (2006), o BET não pode medir poros muito grandes, por conta da condensação capilar, além disso, não é aplicável para poros muito pequenos, pois são do tamanho da própria molécula de gás. Contudo, funciona bem para os poros intermediários.

Barret, Joyner e Halenda (1951) propuseram um método matemático denominado BJH, utilizado até os dias atuais, que permite o cálculo da distribuição dos poros. Por meio da identificação de todo o processo de sorção citado e ilustrado pela Figura 2.16, o método de BJH determina a distribuição do tamanho de poros pelas isotermas de dessorção em seus cálculos. Como a pressão do nitrogênio é reduzida, o líquido nos poros maiores evapora primeiro, seguido pelos poros menores com a crescente diminuição de pressão. Desta forma se torna possível estabelecer a distribuição de tamanho de poro. A Equação de Kelvin modificada pelo estudo é exemplificada pela Equação 2.6.

⁹ THOMMES, M. (in press) In Nanoporous Materials: Science and Engineering (Max Lu, ed.) World Scientific, chapter 11, 2002.

$$r_k = \frac{-2\gamma V_{\text{mol}} \cos \theta}{RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{k}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (2.6)$$

Em que:

r_k = Raio do poro (m)

γ = Tensão superficial na interface líquido-vapor (N/m)

V_{mol} = Volume molar do líquido (m³/mol)

θ = Ângulo de contato entre o líquido e a parede do poro (0 para nitrogênio)

R = Constante do gás (8,314 J/Kmol)

T = Temperatura (K)

k = constante dependente da adsorção e das condições experimentais (m)

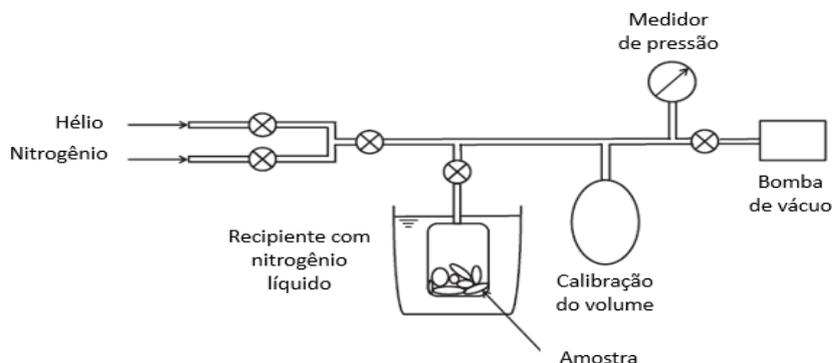
P = Pressão (N/m²)

P_0 = Pressão de vapor de saturação (N/m²)

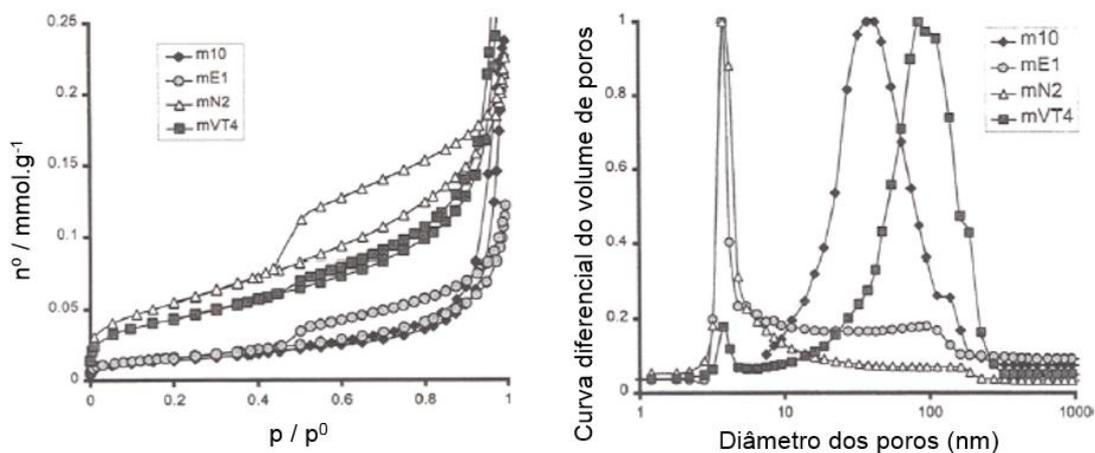
A Figura 2.17 exibe uma ilustração esquemática do equipamento para adsorção volumétrica de gás segundo Aligizaki (2006). A amostra deve ser resfriada até a temperatura do nitrogênio e, posteriormente, é imposta a um regime de vácuo para a retirada dos contaminantes presentes.

A partir de então há permissão para que o gás hélio flua pela amostra, em situações de volume, temperatura e pressão conhecidas. Todavia, como o hélio não é adsorvido pela amostra, as informações inerentes ao volume podem ser retiradas. Após a remoção do gás hélio, o nitrogênio flui quando há aumentos constantes de pressão até a condição de equilíbrio da amostra. Esse processo é repetido até que todo o nitrogênio esteja em sua forma condensada na amostra. Habitualmente, cerca de 30 pontos de pressão são medidos. O volume de nitrogênio adsorvido na amostra cresce de acordo com o aumento de pressão. Para a dessorção o nitrogênio é removido da amostra gradativamente, sob as mesmas condições. A quantidade adsorvida de gás e a pressão correspondente são armazenadas automaticamente (ALIGIZAKI, 2006).

Figura 2.17 - Representação esquemática do equipamento de Adsorção de Nitrogênio (ALIGIZAKI, 2006)



Após o tratamento computacional dos dados são gerados gráficos de pressão relativa x volume de nitrogênio adsorvido (curvas acumuladas), ou curvas diferenciais, mostrando a distribuição do tamanho de poros, conforme se vê na Figura 2.18. A técnica reconhece mais precisamente os meso e microporos.

Figura 2.18 - A) Isotermas de nitrogênio em amostras diversas. B) Tratamento das isotermas por meio de BJH, mostrando a distribuição do diâmetro dos poros (RAGÁI *et al.*, 2002)

A)

B)

2.2.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

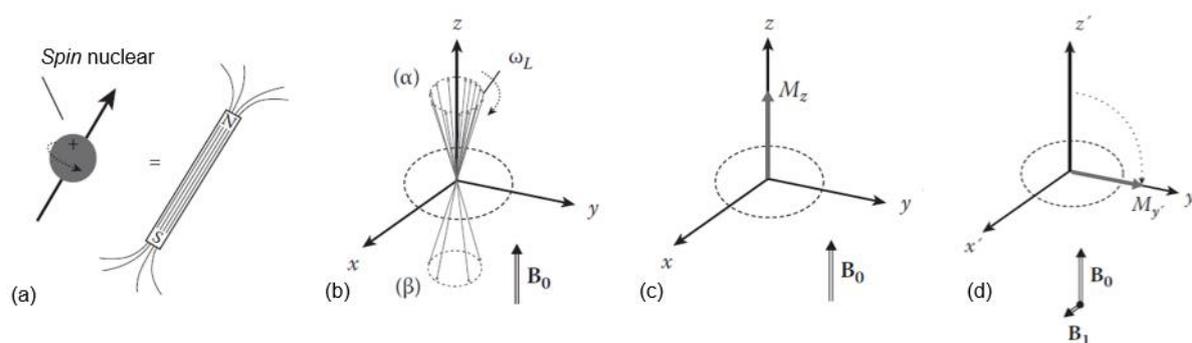
O fenômeno da Ressonância Magnética Nuclear (RMN) foi observado pela primeira vez na década de 1940, mais especificamente no ano de 1946 por Bloch e Purcell (PURCELL; TORREY; POUND, 1946). Entre os anos de 1950 e 1970 a RMN, a técnica foi desenvolvida por meio da aplicação de Transformadas de Fourier, por Ernst e Anderson (1966). Posteriormente, ela continuou a ser implementada com a aplicação de frequências

multidimensionais por Ernst, Bodenhausen e Wokaun (1987¹⁰ *apud* ALIGIZAKI, 2006). A primeira aplicação da técnica para o estudo de materiais cimentícios se deu em 1955, pelo japonês Kawachi. Após a década de 1970, os aparelhos de RMN passaram a ser livremente comercializados, embora sua utilização sistemática para materiais cimentícios tenha ocorrido apenas após os anos de 1980 (ALIGIZAKI, 2006).

A RMN se refere à resposta atômica dos núcleos quando submetidos a um campo magnético externo. Tais núcleos apresentam propriedades vetoriais, como momento magnético intrínseco (μ) e um momento angular intrínseco, chamado de *spin*. Segundo Coates, Xiao e Prammer (1999), quando muitos átomos de hidrogênio estão presentes e não há presença do campo magnético imposto, os eixos de rotação nuclear dos hidrogênios são alinhados aleatoriamente, ou apenas alinhados ao campo magnético da terra.

Dessa forma, para realizar uma medição de RMN é necessário haver alinhamento dos núcleos magnéticos com um campo magnético longitudinal, chamado de B_0 . Nesta etapa diz-se que os núcleos estão polarizados. Em seguida, um campo magnético transversal oscilante (B_1) é aplicado, conforme Figura 2.19, fazendo com que os prótons entrem em movimento de precessão ao redor do eixo de B_1 (GLADDEN, 1993; PRAMMER, 1999; PETROVIĆ *et al.*, 2004; MCDONALD; RODIN; VALORI, 2010; COATES; XIAO; KORB, 2011).

Figura 2.19 – Ilustração esquemática do momento angular dos núcleos ou *Spin* (a). Aplicação do campo magnético longitudinal B_0 e o comportamento dos núcleos (b, c). Aplicação do campo magnético transversal oscilante B_1 e o comportamento dos núcleos (d) (adaptado de SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016)

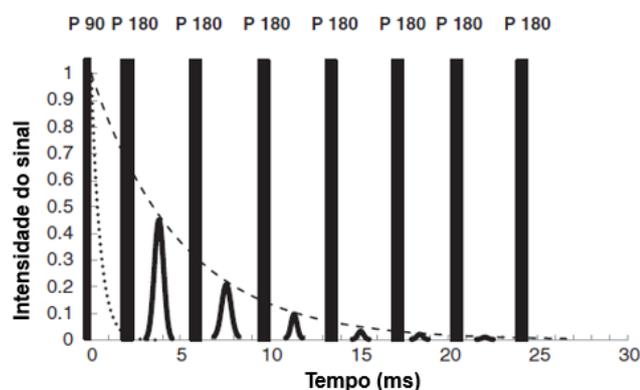


Após os *spins* serem excitados por B_1 , retira-se este campo magnético e inicia-se o processo inverso. Ou seja, os *spins* retornam ao seu estado de equilíbrio original. Tal fenômeno é denominado de 'relaxamento'. Existem dois tempos de relaxamento, os transversais T_2 , ou *spin-spin*, e o tempo de relaxação longitudinal T_1 , ou *spin-lattice*.

¹⁰ ERNST, R. R.; BODENHAUSEN, G.; WOKAUN, A. **Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions**, Clarendon Press, Oxford, 1987.

T_1 e T_2 descrevem o relaxamento nuclear, embora sejam mecanismos díspares e medidos por diferentes pulsos. O tempo de relaxamento T_2 caracteriza a taxa na qual o *spin* perde coerência no plano $x'-y$. A medição de T_2 é obtida por *Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG)*. Para descobrir o tempo de relaxamento T_2 transversal pulsos B_1 adicionais (90° e 180°) precisam ser aplicados, fazendo com que a amplitude dos *spins* caia ao longo do tempo, formando um sinal modulado por uma curva exponencial. Essa exponencial de decaimento possui constante de tempo T_2 , chamada de tempo de relaxação transversal. Esse processo é mostrado na Figura 2.20. O tempo de relaxamento T_1 é o tempo de recuperação da magnetização no eixo z (ALIZIZAKI, 2006; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Figura 2.20 – Ilustração esquemática dos pulsos magnéticos e o tempo de relaxação impostos medidos por CPMG (VALORI; MCDONALD; SCRIVNER, 2013)



A intensidade dos sinais captados indica quanta água há na amostra. O sinal de decaimento T_2 fornece informações sobre a mobilidade da água e seu grau de confinamento físico nos poros. Por exemplo, a água livre tem um longo tempo de relaxamento (segundos); a água nos poros capilares tem um tempo de relaxamento de determinados milissegundos e a água em sólidos cristalinos tem um tempo muito curto de relaxamento (alguns microssegundos). Para materiais de cimento o ^1H -RMN permite distinguir água quimicamente combinada e água líquida em diferentes poros pelo estudo dos tempos de relaxamento T_2 ou T_1 (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Cohen e Mendelson (1982) e Brownstein e Tarr (1979¹¹ *apud* SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016) relacionam T_1 e T_2 com a superfície e o volume dos poros, como exemplificado nas Equações 2.7 e 2.8. O método é classificado como modelo de troca ou difusão rápida e descreve a existência de dois tipos de *spins* dentro de um poro. O primeiro é

¹¹ Brownstein, K. R; Tarr C. E. Importance of Classical Diffusion in NMR Studies of Water in Biological Cells. **Physical Review A**, v. 19, p. 2446–2453, 1979.

uma camada superficial de água, com uma taxa rápida de relaxamento (*surf*), e a segunda é uma camada de água mais interna, com uma taxa de relaxamento um pouco mais lenta (*bulk*).

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_2^{\text{surf}}} + \frac{1}{T_2^{\text{bulk}}} \quad (2.7)$$

$$T_2 \approx \frac{d}{2} \lambda^{-1} \quad (2.8)$$

Em que:

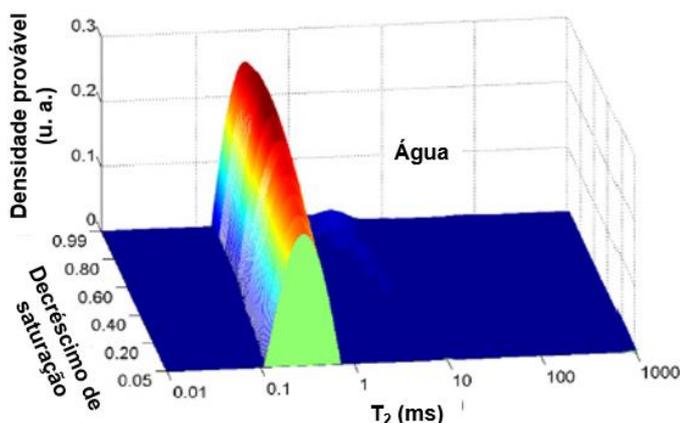
d = Tamanho do poro

λ = Relaxação superficial

Medidas de RMN podem ser feitas em qualquer núcleo que possua um número ímpar de prótons ou nêutrons (ou ambos), como é o caso do hidrogênio (^1H -RMN). O hidrogênio é formado por um próton e nenhum nêutron, é abundante em água e tem grande momento magnético, produzindo, assim, um sinal forte e facilmente captado por RMN. Por isso a água é o líquido escolhido para a saturação dos materiais submetidos à RMN (COATES; XIAO; PRAMMER, 1999).

Sendo assim, para se mensurar medidas de porosidade, as amostras devem estar em seu estado máximo de saturação, o que é uma grande vantagem, visto que a água é parte integrante da microestrutura da pasta de cimento e sua remoção desencadeia danos à estrutura (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Estudos de Bede, Scurtu e Ardelean (2016) demonstram graficamente a importância do grau de saturação da amostra para medidas eficazes do T_2 . A Figura 2.21 mostra o acréscimo/decréscimo de saturação em pastas, é possível observar que quanto mais saturada está a amostra, mais fortes e precisos são os tempos de relaxação T_2 captados.

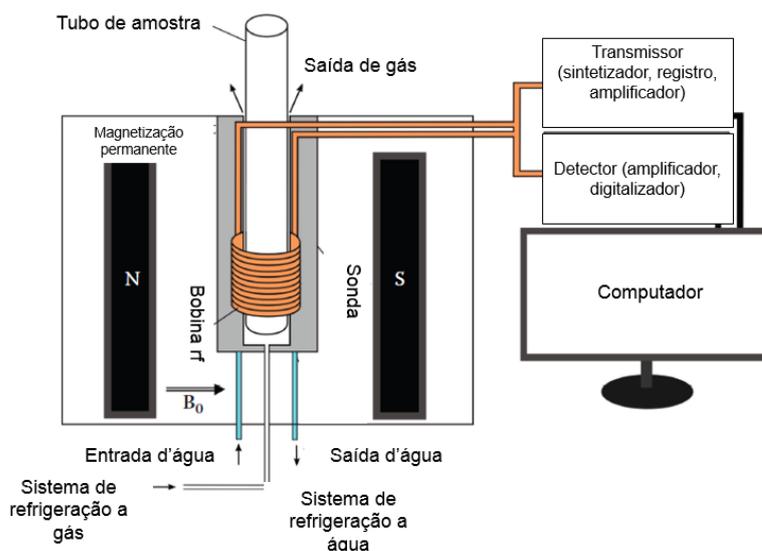
Figura 2.21 – Distribuição do tempo de relaxação em pastas de cimento hidratadas com diferentes níveis de saturação (água) (BEDE; SCURTU; ARDELEAN, 2016)



É importante ressaltar que a metodologia proposta pela técnica de RMN para a caracterização da porosidade de matrizes cimentícias não é destrutiva e nem invasiva (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016). Ainda segundo os autores, a ^1H -RMN está focada especificamente nos estudos de relaxometria, ou seja, nos estudos da mobilidade da água em sólidos, analisada pelo domínio do tempo e capacidade de investigar o espaço poroso dos mesmos. Diferentemente da relaxometria de RMN, a espectroscopia de RMN é uma análise realizada em alto campo e estuda ligações locais e estruturas atômicas dos materiais. É importante ressaltar que o escopo deste estudo está limitado à utilização da relaxometria de RMN.

A Figura 2.22 ilustra uma representação esquemática dos principais componentes de um aparelho de RMN. A magnetização permanente é gerada por ímãs em formatos de placas, geralmente materiais ferromagnéticos. A sonda é colocada no meio do campo magnético e contém uma bobina RF, comumente de cobre, posta o mais próximo possível da amostra. Essas bobinas têm o intuito de corrigir as heterogeneidades dos campos magnéticos impostos à amostra. Centralizado no campo magnético está o compartimento de amostras, que é feito de vidro e tem formato cilíndrico. Alguns aparelhos de RMN contêm controle de temperatura por ar ou água, conforme exemplificado pela Figura 2.22. O transmissor gera os pulsos enviados para a bobina de RF e o detector capta os sinais emitidos pela amostra. Um computador gerencia e coordena todo o aparelho de RMN por um *software* específico, geralmente fornecido pelo próprio fabricante do equipamento (ALIGIZAKI, 2006; SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016).

Figura 2.22 – Representação esquemática de um aparelho de RMN (SCRIVENER; SNELLINGS; LOTHENBACH, 2016)



A técnica de RMN gera gráficos de intensidade de sinal ou intensidade de sinal acumulada x tempo de relaxação T_2 . No entanto, com a aplicação de um campo magnético uniforme, os valores de T_2 são diretamente proporcionais ao diâmetro da garganta dos poros (D), podendo, então, ser convertido linearmente em diâmetro de poros – conforme explicitado pela Equação 2.9, segundo Kenyon (1992¹² *apud* FANG *et al.*, 2018). É possível observar, por meio da técnica, curvas acumuladas e diferenciais mostrando a distribuição do tamanho de poros, conforme se vê na Figura 2.23.

$$D = 2 T_2 C \quad (2.9)$$

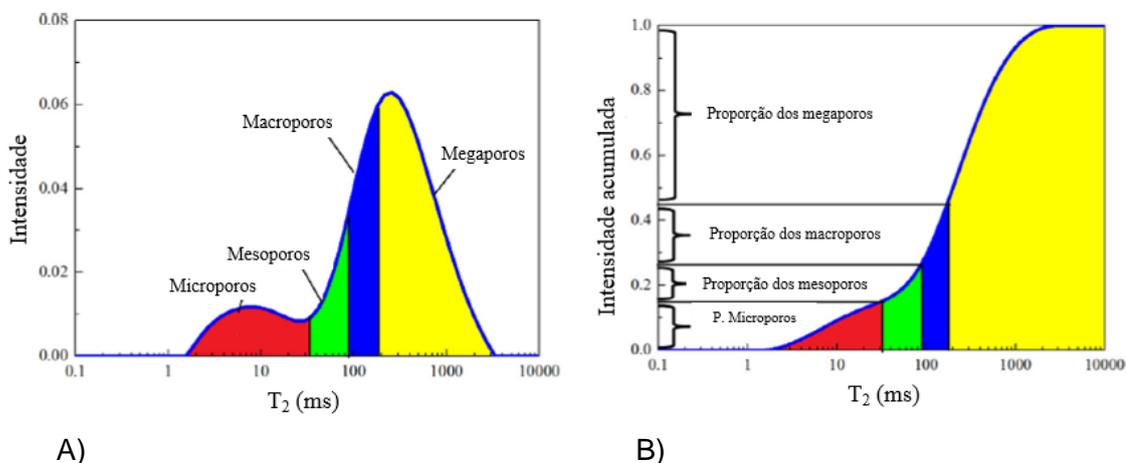
Em que:

T_2 = Tempo de relaxação da água no poro

C = Coeficiente de conversão linear calculado por meio das demais técnicas

D = Diâmetro do poro

Figura 2.23 – Resultados esperados para a técnica de RMN. A) Curva distribuída do tempo de relaxação T_2 x a intensidade de sinal da amostra. B) Curva acumulada da distribuição dos poros (GE *et al.*, 2017)



2.2.4. Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Segundo Hessenbruch (2002), a descoberta dos raios X se deu no século XIX pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, mais precisamente no ano de 1895. Hoje se sabe que os raios X são ondas eletromagnéticas de alta frequência e pequeno comprimento, emitidas

¹² KENYON, W.E. Nuclear magnetic resonance as a petro-physical measurement. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part E: Nucl. Geophys.* 6 (2), p. 153-171, 1992.

durante a relaxação dos elétrons que orbitam as camadas mais internas do átomo, segundo Brecher e Brecher (1969¹³ *apud* LIMA, 2006).

Até meados da Primeira Guerra Mundial, essa tecnologia foi amadurecida e disponibilizada principalmente para a área médica. A Tomografia Computadorizada de Raios X se consolidou na década de 1970, produzindo uma maior diferenciação dos tecidos do corpo humano. Ainda na década de 1970, os tomógrafos começaram a ganhar espaço em outras áreas. A partir de então, o principal desenvolvimento da área foi o uso do computador para processar, guardar informações e diagnosticar. Atualmente as tecnologias provenientes dos raios X são de uso comum na medicina e em outras áreas, incluindo os estudos acadêmicos das engenharias (HESSENBRUCH, 2002).

Para relatar o princípio e a operacionalização dos tomógrafos, Lima (2006) divide sua explicação em tópicos: interação da radiação com a matéria; registro da radiação; processo tomográfico; reconstrução e imagem.

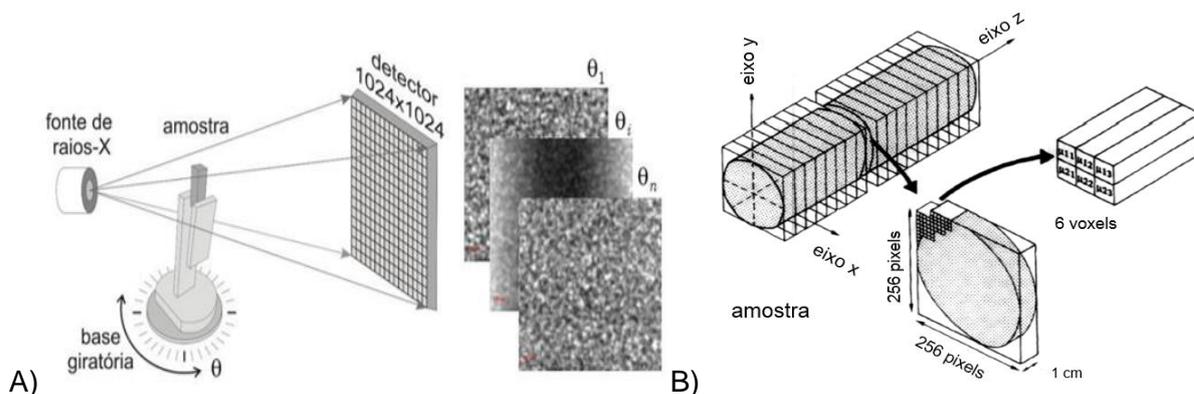
Os raios X podem interagir com a matéria de três formas diferentes: efeito fotoelétrico, Compton e produção de pares (LIMA, 2006). Cada uma delas tem sua predominância de acordo com a matéria atingida e a energia com que o fóton afeta a matéria. O efeito fotoelétrico tem predominância em baixas energias e ocorre quando um fóton atinge um elétron fortemente ligado. Com a interação, o fóton deixa de existir e o elétron sai do átomo, ocorrendo a ionização. O efeito Compton ocorre em médias energias, quando o fóton atinge elétrons fracamente ligados; com a interação o fóton perde parte da sua energia e muda de direção. Assim, o elétron atingido é ejetado e também há ionização. A produção de pares se dá em alta energia. O efeito acontece quando o fóton se aproxima demasiadamente do núcleo atômico, a ponto de haver interação. Nesse momento a energia do fóton é transformada em massa e desaparece, deixando dois elétrons de cargas opostas em seu lugar (EISBERG; RESNICK, 1985; JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995).

O registro dessa radiação é feito por detectores, como mostra a Figura 2.24. Os detectores são constituídos por filmes sensíveis à radiação e capazes de identificar sua presença, bem como por um sistema que transforma os efeitos da radiação na matéria em uma grandeza mensurável (GRODZINS, 1982). Dessa forma, segundo Lima (2006, p. 30), “os sinais elétricos são levados a um conversor de sinal que os transforma numa forma televisiva. A imagem da câmera de vídeo é levada até um conversor analógico digital, a qual é convertida em uma imagem digital”.

¹³ BRECHER, R.; BRECHER, E. **The rays: A history of radiology in the United States and Canada.** Baltimore: Williams and Wilkins, 1969.

O processo tomográfico não é destrutivo para a matéria e permite descrever o interior de um objeto por meio de imagens 2D ou 3D, utilizando uma série de imagens radiográficas para reconstruir um mapa da absorção de raios X em um objeto (FLANERY *et al.*, 1987). Com base nessas informações, têm aplicações consideráveis para a visualização e quantificação da porosidade de matrizes cimentícias e suas diversas vertentes. Conforme ilustrado na Figura 2.24, o processo tomográfico usa uma fonte fixa de raios X, produzindo um feixe de radiação. Do lado oposto há um detector panorâmico para gravar dados dos raios atenuados em vários planos, por meio da amostra girando em torno de seu próprio eixo. A partir de então uma imagem tridimensional é reconstruída (JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995; LU; LANDIS; KEANE, 2006).

Figura 2.24 – A) Representação esquemática da captação de imagens da técnica de μ CT (PEREIRA *et al.*, 2016) B) Segmentação da amostra em diversas camadas para formação da imagem 3D (JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995)

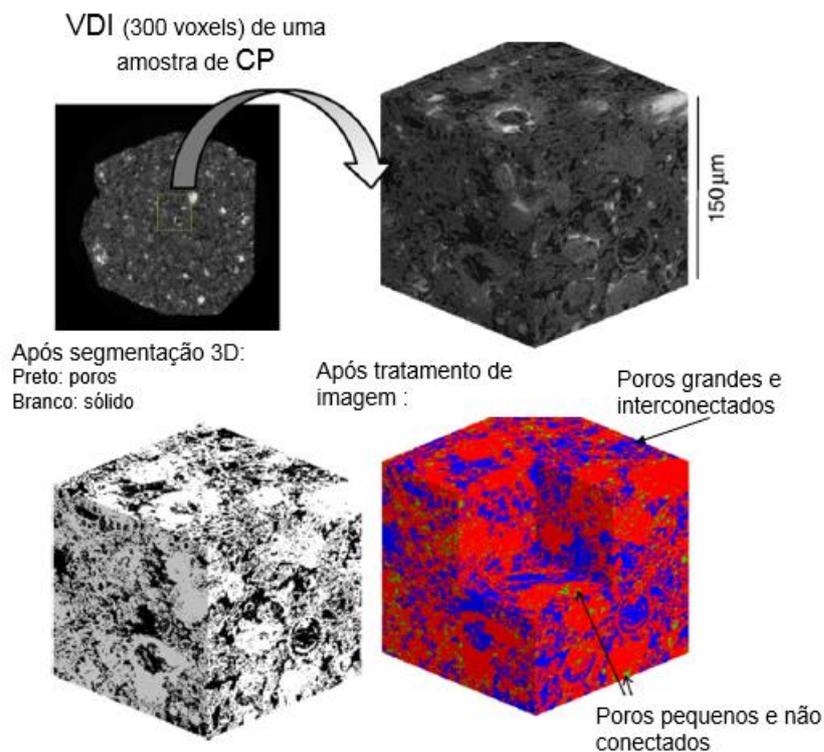


A mesma imagem referenciada ilustra o processo de criação da imagem tridimensional, na qual ocorre a secção de fatias sequenciais, subdivididas em voxels e pixels, criando, assim, figuras volumétricas. O voxel é um elemento de volume, com tamanho determinado pela espessura do plano que passa pelo objeto e pelo tamanho do elemento de resolução, o pixel (BUYNAK; BOSSI, 1995). A criação da imagem é feita por complexos algoritmos presentes em *softwares* específicos. A Figura 2.25 mostra, na prática, os resultados, desde a captação, reconstrução em 3D computadorizada e binarização até a segmentação da imagem (JACOBS; SEVENS; KUNNEN, 1995). Assim como o MEV, a μ CT faz a distinção dos tons de cinza, evidenciando as diferenças de massa entre os componentes.

A Microtomografia Computadorizada de Raios X pode ser utilizada para a inspeção de pequenas estruturas (BUYNAK; BOSSI, 1995). Dessa forma, requer a geração e detecção de raios X com alta capacidade de resolução (LOPES *et al.*, 1997). A μ CT possui os mesmos princípios já explicados da Tomografia de Raios X, a diferenciação das técnicas está

basicamente na resolução. Entretanto, as principais desvantagens da μ CT são as limitações na resolução espacial dos voxels.

Figura 2.25 – Imagem 2D extraída do volume de interesse (VDI), transformação em 3D por segmentação da amostra e tratamento de dados (SUGIYAMA *et al.*, 2010)



A μ CT, conforme ilustram as Figuras 2.26 e 2.27, viabiliza a explanação de resultados, tanto qualitativos quanto quantitativos. Imagens podem ser reconstruídas em 3D para exemplificar a distribuição dos poros, a porosidade total, a porosidade fechada e interconectada. Em outras áreas apresenta a constituição dos materiais, permeabilidade, difusividade e outros.

Figura 2.26 – Microestrutura e estrutura de poros do VDI, após tratamento de imagem e segmentação de poros (ZHANG *et al.*, 2012)

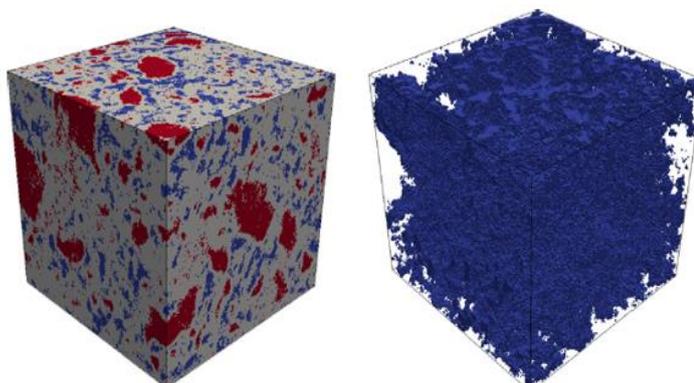
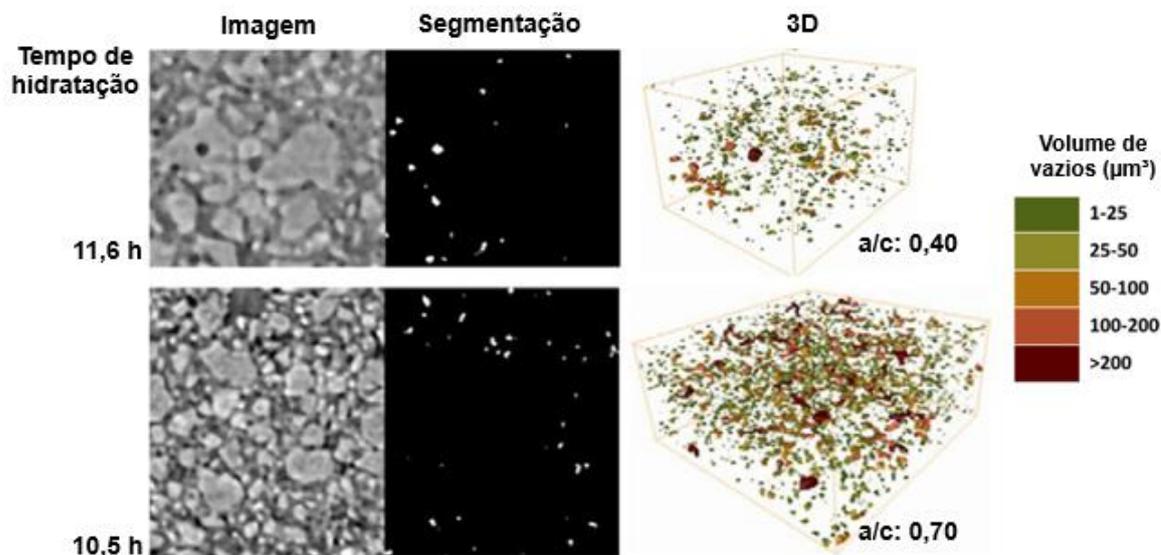


Figura 2.27 - Visualização em 3D de duas amostras distintas (a/c 0,4 e 0,7), quanto à distribuição dos vazios internos, ao longo do tempo de hidratação (adaptada de MORADIAN *et al.*, 2017)



2.2.5. Outros métodos

Além dos métodos já descritos e utilizados neste estudo, existe uma série de outros métodos que podem ser utilizados para a caracterização porosa de matrizes cimentícias. Ollivier, Torrenti e Carcassès (2012) ressaltam determinados métodos, como: Índice de Vazios por imersão em água – no Brasil o ensaio é feito segundo a NBR 9778 (ABNT, 2005); Análises de imagem, por meio de MEV e posterior tratamento da imagem para a observação dos poros; Termoporometria, utilizando das temperaturas de fusão e solidificação da água em relação ao tamanho dos poros da matriz; Técnicas como Dispersão de Raios X de Pequeno Ângulo (SAXS) e Dispersão de Nêutrons em Pequeno Ângulo (SANS), valendo-se do fato de que a densidade eletrônica e a densidade de núcleo da água diferem dos demais constituintes da mistura.

Além do mais, encontram-se, na literatura, métodos criados e adaptados por meio de modelagens matemáticas e simulações numéricas; e boas correlações entre técnicas de resistividade elétrica, frequências ultrassônicas e outros exemplos com a estimativa da porosidade de concretos, argamassas e pastas (CARMO; CARASEK; CASCUDO, 2018).

2.3. COMPARAÇÃO ENTRE DIFERENTES MÉTODOS

Day e Marsh (1988) afirmam que, quando se utiliza apenas uma técnica para a caracterização de sólidos porosos, a interpretação dos resultados é restrita, pois o método é baseado na criação de suposições particulares e intransferíveis. Ademais, alguns métodos não apresentam teorias únicas para a interpretação de seus resultados (KAUFMANN; LOSER;

LEEMANN, 2009). Day e Marsh (1987) afirmam que as particularidades de cada método têm interferência direta nos resultados obtidos. Citam ainda que os resultados porosimétricos devem ser avaliados com as devidas considerações, principalmente no que diz respeito ao tratamento prévio das amostras e em como ele pode afetar os resultados obtidos. Não obstante, uma única técnica é incapaz de caracterizar toda a gama de tamanhos de poros encontrados em materiais cimentícios (ABELL; WILLIS; LANGE, 1998; ALIGIZAKI, 2006).

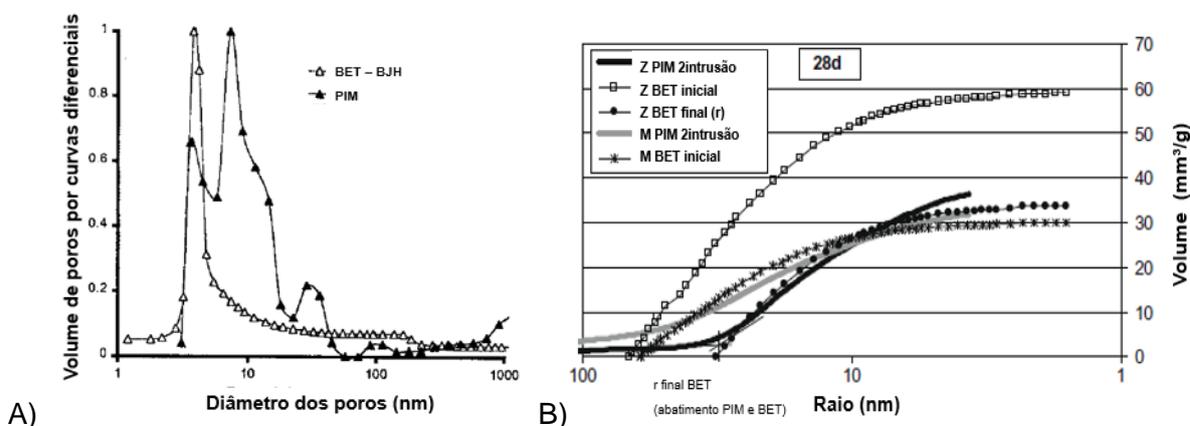
Devido às dificuldades de interpretação que há em algumas técnicas, resultados completos e precisos da estrutura porosa devem ser obtidos de amostras idênticas, analisadas a partir de diversos métodos diferentes. Afinal, desta forma é possível comparar e contrastar os resultados e, assim, obter maior percepção sobre as características da estrutura de porosa de materiais cimentícios (DAY; MARSH, 1987). Visto isso, os pesquisadores estão interessados em combinar técnicas para uma imagem mais completa dos sistemas de poros (ABELL; WILLIS; LANGE, 1998).

Autores como Day e Marsh (1987), Ragai *et al.* (2002), Kaufmann, Loser e Leemann (2009), Tišlova *et al.* (2009), Faure *et al.* (2012) e Giosuè *et al.* (2018) já correlacionaram as técnicas de PIM e BET.

Em seus estudos sobre argamassas egípcias, Ragai *et al.* (2002) definem três métodos diferentes (PIM, BET e Termoporometria) para a caracterização porosa de quatro argamassas distintas. Os autores consideraram atingir uma boa correlação entre os três métodos. A Figura 2.28 mostra a correlação para a argamassa denominada mN2 – argamassa retirada do núcleo de uma esfinge egípcia. Em todos os casos estudados é possível observar que o BET tem uma tendência de capturar uma zona microporosa que a PIM negligencia. Portanto, a sobreposição dos métodos deve ser considerada.

Kaufmann, Loser e Leemann (2009) estudaram a porosidade de pastas e argamassas também sob a ótica das técnicas de PIM e BET. No entanto, os autores promovem alterações em cada ensaio para a obtenção de uma melhor correlação entre os métodos. Eles justificam que sucessivas intrusões e extrusões de mercúrio na amostra geram diferentes resultados e que essa diferenciação leva a resultados mais confiáveis, uma vez que, em ensaios posteriores, os efeitos da rede de poros e dos poros chamados de ‘garrafa de tinta’ ou ‘gargalos’ não terão influência significativa. Dessa forma, os resultados de PIM e BET não serão similares. A Figura 2.28 mostra os resultados obtidos em pastas (Z) e argamassas (M) aos 28 dias.

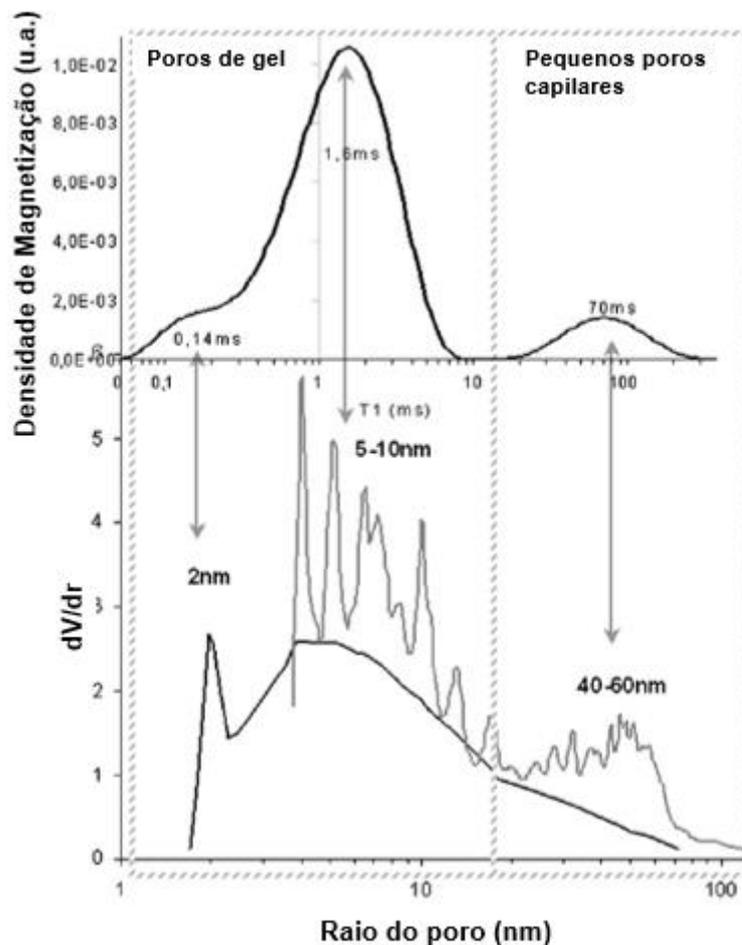
Figura 2.28 – A) Resultados de PIM e BET em argamassa egípcia (RAGAI *et al.*, 2002). B) Resultados de PIM e BET em pastas (Z) e argamassas (M) com sucessivas intrusões e extrusões de mercúrio e adaptação do BET (KAUFMANN; LOSER; LEEMANN, 2009)



Autores como Hasen *et al.* (1997), Radlinski *et al.* (2004), Webber e Strange (2008), Pipilikaki e Beazi-Katsioti (2009), Faure *et al.* (2012), Muller e Scrivener (2017) e Mitchell e Wang *et al.* (2017) desenvolveram estudos inserindo a técnica de RMN para correlacioná-la com as demais.

Faure *et al.* (2012) produziram estudos correlacionando as técnicas já citadas de PIM e BET e acrescentando RMN. Foram estudadas pastas de cimento Portland com duas dosagens distintas (a/c : 0,40 e 0,45) e sob diversas condições de secagem para o tratamento prévio das amostras. A Figura 2.29 mostra a superposição dos resultados; é possível notar que três faixas de porosidade com raios médios de 2, 4 e 50 nm foram determinados com PIM e BET. Validando estes resultados, tempos de relaxamento T_1 também mostram três picos associáveis aos três tamanhos de poros encontrados pelas técnicas anteriores. Segundo Faure *et al.* (2012), a sobreposição das curvas na Figura 2.29 mostra uma correlação entre os métodos, apesar de suas limitações individuais. Por fim, ressaltam que a utilização de T_2 para as medições de relaxação é recomendada para a obtenção de picos mais intensos.

Figura 2.29 – Superposição de duas curvas: PIM (cinza) e BET (preto) na parte inferior do gráfico; e correlação com os tempos de relaxação T_1 da RMN em pasta (a/c:0,40) aos 28 dias (FAURE *et al.*, 2012)

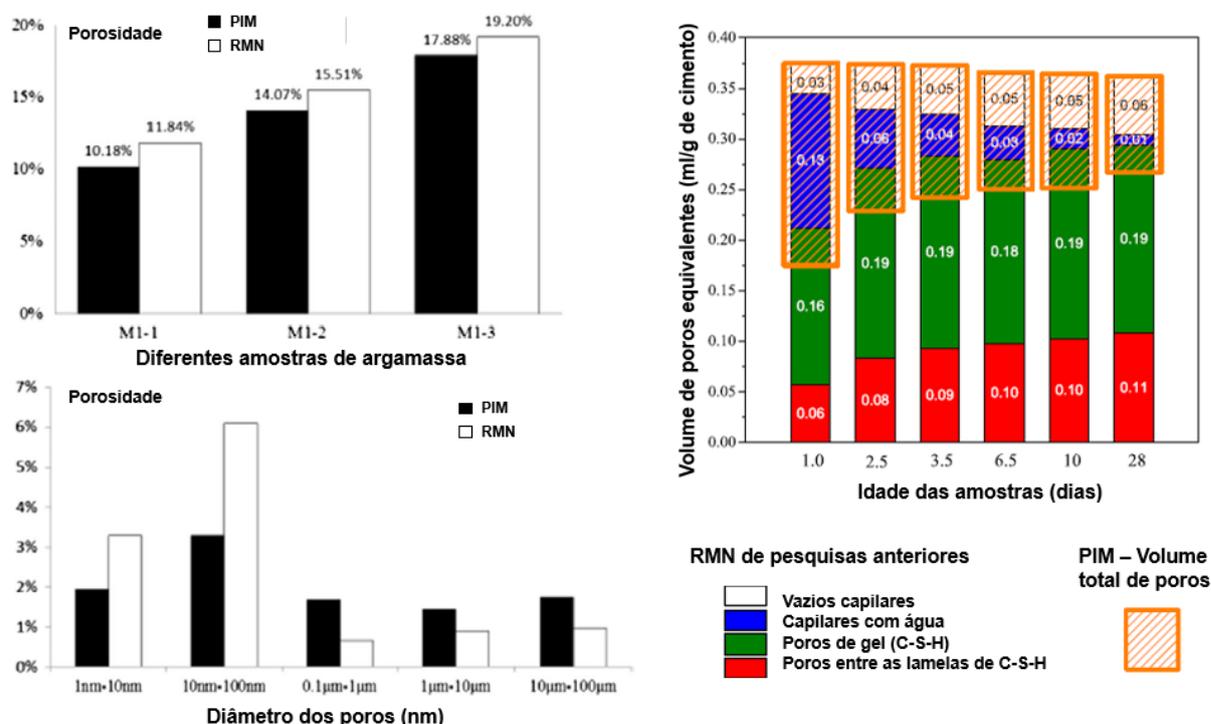


Wang *et al.* (2017) correlacionam resultados de PIM e RMN por meio de estudos em argamassas (a/c: 0,45 a 0,80). Os autores afirmam que, geralmente, a RMN obtém porosidade total de 1 a 2% maior do que a obtida por PIM. A RMN, particular, alcança resultados muito mais elevados dentro da faixa de porosidade de 1 a 100 nm. Uma relação inversa é observada em poros maiores, conforme se vê na Figura 2.30. Tal situação pode ser explicada pelo colapso interno provocado pelas altas pressões de PIM, ocasionando fissuras e fraturas na amostra, bem como pelo processo prévio de secagem e formação de microfissuras. Na sequência, Wang *et al.* (2017) ressaltam que o método de relaxometria de RMN gera resultados de porosidade mais próximos da realidade.

Em seus estudos, Muller e Scrivener (2017), ao compararem as técnicas de PIM e RMN, afirmam que a única que pode ser usada para estudar a estrutura porosa dos materiais cimentícios sem qualquer alteração prévia da amostra é a RMN. Isso ocorre porque a água nos poros não precisa ser retirada, ela é usada como líquido sonda. Por esse motivo, como

ilustra a Figura 2.30, a PIM não é adequada para analisar, em detalhes, os microporos de materiais cimentícios.

Figura 2.30 – A) Resultados de PIM e RMN em diferentes amostras de argamassa e diâmetros de maior ocorrência (WHANG *et al.*, 2017). B) Resultados de PIM e RMN e a área de atuação de cada uma das técnicas (MULLER; SCRIVENER, 2017)



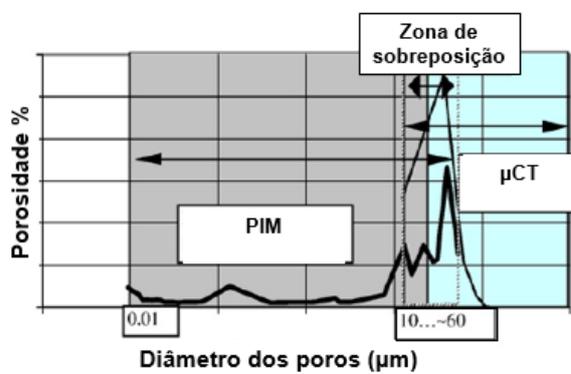
A)

B)

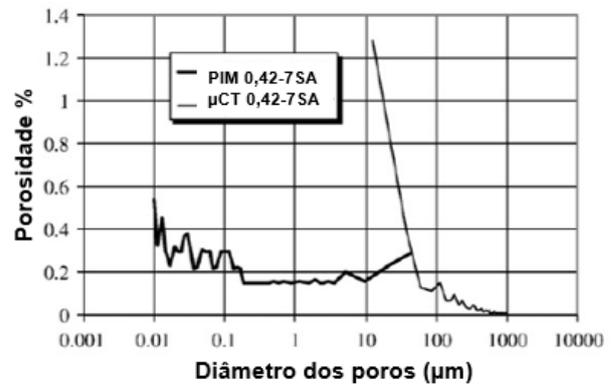
Subsequentemente, ao abordar a μ CT, pesquisas de Levitz (2007), Cnudde *et al.* (2009), Korat *et al.* (2013), Dong, Gao e Ye (2017) e Zhang *et al.* (2017) comparam resultados de PIM e μ CT; enquanto Rifai *et al.* (2018) e Patil *et al.* (2018) buscam correlacionar os resultados de RMN e μ CT.

Cnudde *et al.* (2009) comparam resultados de PIM e μ CT com o intuito de estudar a porosidade de concretos (a/c : 0,25 a 0,42) com sílica ativa (7% em substituição) e agregados naturais aplicáveis à construção civil, oriundos da Bélgica e da Holanda. Segundo os autores, como já era esperado, os resultados mostram valores de porosidade mais altos pela técnica de μ CT do que por PIM. O principal motivo foi a maior detecção dos poros maiores que 10 μ m por μ CT, que detecta todos os poros, incluindo os que não são acessíveis (poros fechados e não conectados). Os autores salientam que uma combinação das duas técnicas pode auxiliar na determinação da extensão do efeito 'garrafa de tinta' ou 'gargalo'. A faixa de tamanho de poros sobrepostos por PIM e μ CT é esquematicamente visualizada nas curvas de distribuição da Figura 2.31, assim como o resultado para o concreto denominado 0,42-7SA.

Figura 2.31 – A) Ilustração esquemática da sobreposição das técnicas de PIM e Micro μ CT. B) Distribuição dos tamanhos dos poros por PIM e μ CT para concretos de relação a/c : 0,42 e substituição em 7% de sílica ativa (CNUDE *et al.*, 2009)



A)



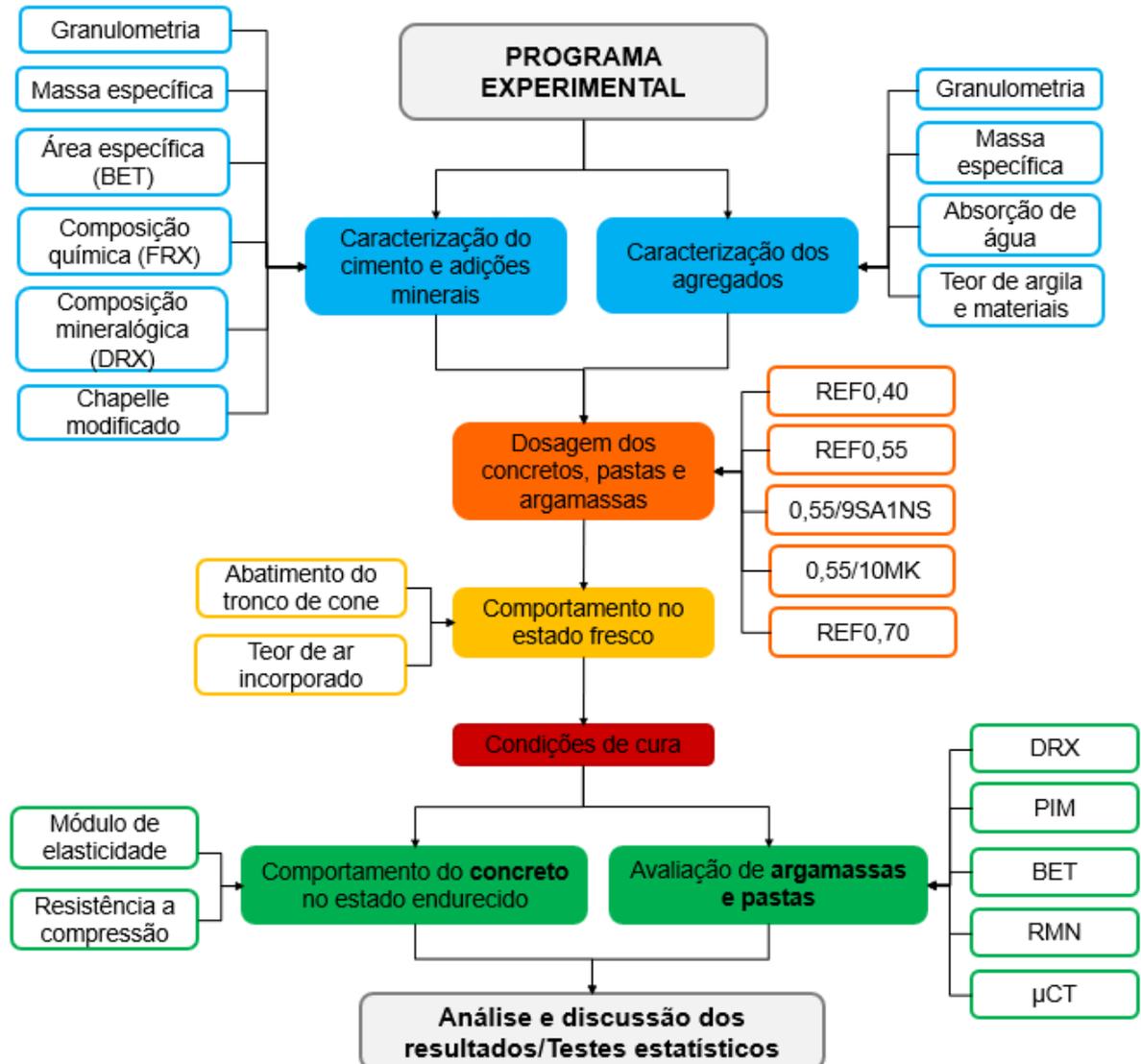
B)

CAPÍTULO 3

PROGRAMA EXPERIMENTAL: MATERIAIS E MÉTODOS

O programa experimental foi composto por uma etapa de caracterização dos materiais constituintes dos concretos, argamassas e pastas com o propósito de verificar sua adequação ao escopo do estudo. O programa experimental investigou também propriedades básicas do concreto e da argamassa nos estados fresco e endurecido. A ênfase do trabalho para responder à questão de pesquisa está na aplicação das técnicas avançadas de caracterização, como PIM, BET, RMN e μ CT. A Figura 3.1 apresenta cada etapa do programa experimental.

Figura 3.1 – Programa experimental da pesquisa



3.1. DELINEAMENTO DA PESQUISA

3.1.1. Variáveis independentes

Para avaliar a responsividade e a sensibilidade das técnicas quanto à medição da porosidade o programa experimental foi estruturado em torno de três variáveis: Tipo de material: foram estudadas argamassas. As argamassas foram originadas do peneiramento dos concretos (peneira de #6,3 mm);

- Relação a/lig: foram utilizados valores de 0,40 / 0,55 / 0,70. As relações escolhidas tendem a produzir um amplo espectro poroso nos materiais cimentícios estudados, com a possibilidade de análises mais abrangentes em relação à porosidade e à viabilização de diversas situações para análise tanto do material quanto dos métodos;
- Tipo de adição mineral: sílica ativa em conjunto com nanossílica e metacaulim, materiais amplamente utilizados e consolidados em âmbito nacional e internacional.

3.1.2. Condições fixas

Algumas condições deste estudo foram fixadas a fim de reduzir o número de variáveis intervenientes nos resultados, padronizando e delimitando o escopo do estudo. São elas:

- Condições de cura: os corpos de prova (CPs) foram desmoldados 24 horas após o processo de moldagem. Posteriormente foram levados para uma câmara úmida por um período ininterrupto de 56 dias. As condições de armazenamento em câmara úmida seguiram as recomendações da NBR 5738 (ABNT, 2015);
- Teor de substituição parcial do cimento por adições minerais: foram definidas duas adições distintas para as relações a/lig estabelecidas em 0,55. Na primeira adição foram substituídos 10% do cimento em massa por metacaulim; na segunda foi adicionado 9% de sílica ativa mais 1% de nanossílica. Os valores estão de acordo com os trabalhos do grupo de estudo composto por Castro (2003), Ferreira (2013), Perim (2013), Almeida (2016), Martins (2016) e Macedo (2018) e Passos (2019).

3.2. MATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO

O presente trabalho está inserido em uma pesquisa integrada e promovida pelo Grupo de Estudos de Durabilidade (GEDUR), da UFG. Com base nisso, os resultados expressos aqui, sobre a caracterização dos materiais, provêm de outros estudos, são eles: Passos (2019) e Oliveira (2019).

Todos os materiais utilizados para a composição dos concretos, argamassas e pastas, assim como os ensaios de caracterização adotados para cada um, estão descritos nesta seção.

3.2.1. Cimento

O cimento Portland utilizado foi o CP II F – 40, o mesmo utilizado nos estudos de Passos (2019). Para a escolha do material levou-se em consideração o baixo teor de filer empregado, segundo a NBR 16697 (ABNT, 2018), o fato de não possuir adições minerais ativas e a disponibilidade regional do produto.

As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os resultados dos ensaios de caracterização física, química e mecânica. A distribuição granulométrica é apresentada na Figura 3.2.

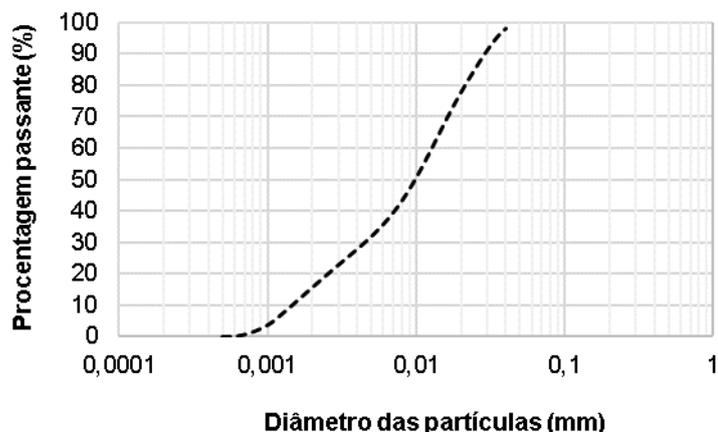
Tabela 3.1 – Caracterização física e mecânica do cimento utilizado no programa experimental

Propriedade determinada	Especificações	Resultados	Método de ensaio	Requisitos NBR 16697
Massa específica (kg/m ³)	-	3,09	NBR 16607	-
Área específica Blaine (m ² /kg)	-	417	NBR 16372	-
Tempo de pega	Início de pega (h:min)	02:30	NBR 16607	≥ 60 min
	Fim de pega (h:min)	03:30		-
Resistência à compressão (Mpa)	3 dias	33,30	NBR 7215	≥ 15 MPa
	7 dias	41,30		≥ 25 MPa
	14 dias	41,40		-
	28 dias	43,00		≥ 40 MPa
	91 dias	49,80		-

Tabela 3.2 – Caracterização química do cimento utilizado no programa experimental

Propriedade determinada	Óxidos	Método de ensaio	Resultados (%)	Requisitos NBR 16697
Constituintes químicos (FRX)	SiO ₂	Fluorescência de Raio X	18,26	-
	SO ₃		2,72	≤ 4,5
	CaSO ₄		4,624	-
	Fe ₂ O ₃		2,84	-
	MgO		2,17	-
	Al ₂ O ₃		4,24	-
	CaO		62,3	-
	Na ₂ O		0,35	-
	K ₂ O		0,42	-
	TiO ₂		0,26	-
	Perda ao fogo		5,55	≤ 12,5
	Resíduo insolúvel		2,35	≤ 7,5

Figura 3.2 – Distribuição granulométrica do cimento



3.2.2. Metacaulim, sílica ativa e nanossílica

Foi utilizado o Metacaulim – M3, proveniente do estudo de Passos (2019). O M3 é um dos metacaulins utilizados na composição do produto final Metacaulim HP Max.

A sílica ativa utilizada neste estudo é comercializada em pó. A nanossílica, por sua vez, em forma coloidal dispersa em água. Ambas derivam do estudo de Oliveira (2019).

Um estudo mais aprofundado sobre a caracterização das adições minerais utilizadas está exposto nos trabalhos de Passos (2019) e Oliveira (2019). Os autores em questão trabalham especificamente com a influência das adições no comportamento e na microestrutura dos materiais cimentícios.

As adições pozzolânicas apresentam grande superfície específica e índice de atividade pozzolânica, indicando alta reatividade.

As Tabelas 3.3 e 3.4 apresentam os resultados dos ensaios da caracterização física, química e mineralógica das adições minerais empregadas neste trabalho.

Tabela 3.3 – Caracterização física e mineralógica das adições utilizadas no programa experimental

Propriedades determinadas	Resultados			Método de ensaio	Requisitos
	MK	SA	NS		
Massa específica (g/cm ³)	2,60	-	-	NBR 16607	
Superfície específica - BET (m ² /g)	28,70	20	132,23	ASTM C 1069	
Atividade Pozzolânica – Chapelle Modificado (mg Ca(OH) ₂ /g)	1075	1387	*	NBR 15895	≥ 750
Quantificação dos amorfos	59,32%	98,00%	100,00%	Difração de Raios X com Rietveld	

* Ensaio não realizado em nanossílica em forma coloidal, dispersa em água.

As Figuras 3.3 e 3.4 apresentam os resultados de distribuição granulométrica do MK e a difratometria das adições, respectivamente.

Figura 3.3 – Distribuição granulométrica do metacaulim

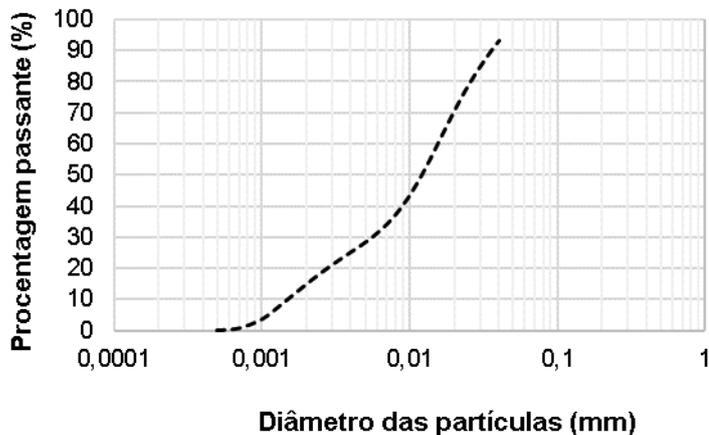


Figura 3.4 – Difratometria das adições

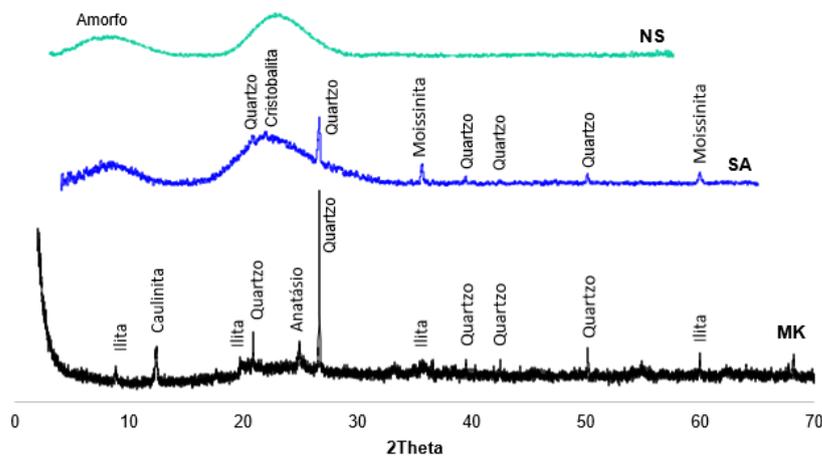


Tabela 3.4 – Caracterização química das adições utilizadas no programa experimental

Propriedades determinadas		Resultados			Método de ensaio
		MK	SA	NS	
Constituintes químicos (FRX - %)	SiO ₂	47,61	94,80	93,09	Fluorescência de Raios X (FRX)
	Al ₂ O ₃	39,46	0,14	-	
	Fe ₂ O ₃	5,25	0,11	0,03	
	MgO	0,30	0,26	-	
	CaO	0,08	0,51	0,04	
	TiO ₂	1,13	0,01	0,02	
	Na ₂ O	0,11	-	-	
	K ₂ O	0,63	-	-	
	P.F.	4,73	3,26	3,83	
Equiv. Alcalino	0,52	0,79	0,98		

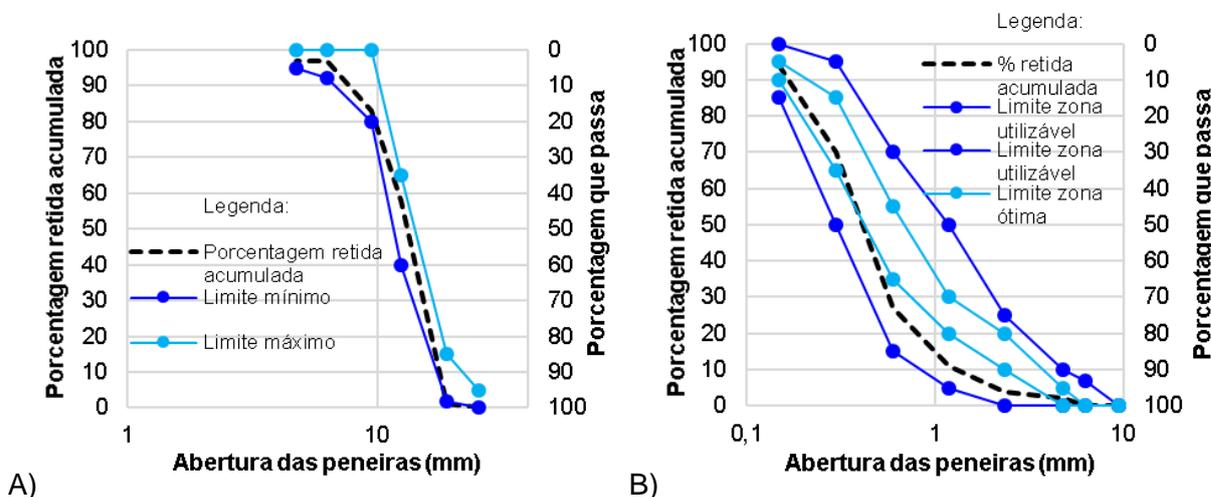
3.2.3. Agregados

O agregado miúdo utilizado é caracterizado como areia natural de leito de rio, de natureza quartzosa. O agregado graúdo, sob outra perspectiva, é classificado como rocha britada do tipo granítica, denominada brita 1. As principais características destes agregados estão apresentadas na Tabela 3.5 e a distribuição granulométrica está apresentada na Figura 3.5.

Tabela 3.5 – Caracterização dos agregados utilizados no programa experimental

	Propriedade analisada	Resultados	Método de ensaio
Agregado Graúdo	Massa específica (g/m ³)	2,63	NBR NM 53
	Absorção de água (%)	0,6	NBR NM 53
	Dimensão máxima característica (mm)	19	NBR NM 248
	Módulo de finura	6,81	NBR NM 248
	Zona granulométrica (d/D)	Zona utilizável	NBR 7211
Agregado Miúdo	Massa específica (g/m ³)	2,64	NBR NM 52
	Absorção de água (%)	0,5	NBR NM 30
	Dimensão máxima característica (mm)	2,34	NBR NM 248
	Módulo de finura	2,08	NBR NM 248
	Zona granulométrica (d/D)	Zona utilizável	NBR 7211
	Teor de argila em torrões e materiais friáveis (%)	0,02	NBR 7218

Figura 3.5– A) Distribuição granulométrica do agregado graúdo. B) Distribuição granulométrica do agregado miúdo



3.2.4. Aditivo

Em todas as dosagens foi utilizado aditivo superplastificante à base de policarboxilatos. As características do aditivo estão descritas na Tabela 3.6.

Tabela 3.6 - Características do aditivo superplastificante

Característica	Valor
Estado físico	Líquido
Cor	Branco a amarelo
Densidade (g/cm ³)	1,074
pH	5,56
Resíduo sólido (%)	31,16

3.3. DOSAGEM E CORPOS DE PROVA

A pesquisa abordou três dosagens de referência (REF0,40, REF0,55 e REF0,70) e outras duas dosagens (0,55/10MK e 0,55/9SA1NS,) substituindo, em massa, 10% do cimento utilizado na REF0,55. A Tabela 3.7 apresenta o traço unitário em massa (c: cimento, ad: adições, a: areia, b: brita) e o consumo de materiais em kg/m³. Para garantir a trabalhabilidade, o aditivo superplastificante foi empregado em teores percentuais, relativos à massa de cimento, e o ensaio de abatimento do tronco de cone foi pré-fixado na faixa de 120 ± 20 mm.

A dosagem foi baseada no trabalho de Almeida (2016), feito pelo método do IPT/EPUSP (TUTIKIAN; HELENE, 2011). A argamassa utilizada no estudo teve origem no peneiramento do concreto (peneira de #6,3mm).

Tabela 3.7 - Dosagem adotada no presente estudo

Nomenclatura	Relação a/lig	Consumo de cimento (kg/m ³)	Traço em massa de cimento (c: ad: a: b)	Aditivo (%)	Abatimento do tronco de cone (mm)	Teor de ar incorporado (%)
REF0,40	0,40	386,00	1,00: 0,00: 2,15: 2,54	0,6	120	3,6
REF0,55	0,55	299,00	1,00: 0,00: 2,95: 3,23	0,6	140	4,4
0,55/9SA1NS		270,20	0,90: 0,09: 0,01: 2,95: 3,23	1,3	130	3,8
0,55/10MK		270,20	0,90: 0,10: 2,95: 3,23	0,9	140	4,8
REF0,70	0,70	262,00	1,00: 0,00: 3,49: 3,67	0,7	140	3,0

Em todo o programa experimental foram utilizados 145 CPs para os diversos métodos, tendo-se, no total, quatro variações de corpos de prova, conforme descrito na Tabela 3.8. Esta tabela mostra ainda a quantidade e a distribuição de todos os CPs utilizados para a elaboração do estudo.

Tabela 3.8 - Distribuição dos CPs e idade dos ensaios

Material	Ensaio	Idade dos ensaios					Corpos de prova		
		0	7	28	56	91	Dimensão (cm)	CPs/traço	Total
Concreto	Consistência	X					-	-	-
Concreto	Massa específica e teor de ar incorporado	X					-	-	-
Concreto	Resistência à compressão (3 CPs)		X	X		X	Ø10x20	12	60
Concreto	Módulo de elasticidade (3 CPs)		X	X		X	Ø15x30	12	60
Argamassa	PIM				X		2,5x2,5x28,5	1	5
Argamassa	BET				X		2,5x2,5x28,5	1	5
Argamassa	RMN				X		2,5x2,5x28,5	1	5
Argamassa	Micro CT-X				X		2,5x2,5x28,5	1	5
Pasta	DRX				X		Ø2,5x4,8	1	5
TOTAL								29	145

3.4. CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS, ELÁSTICAS E MINERALÓGICAS

3.4.1 Resistência à compressão e módulo de elasticidade

Conforme citado na seção 3.4, os concretos foram submetidos a ensaios de compressão axial e módulo de elasticidade nas idades de sete, 28 e 91 dias. Os resultados estão expostos na Tabela 3.9, que mostra os valores médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade, obtidos pela triplicata de resultados. Além disso, os resultados individuais podem ser encontrados no Apêndice A. Resultados de resistência à compressão foram calculados por regressão linear aos 56 dias para serem contrastados com os resultados de porosidade obtidos na mesma idade.

As tabelas 3.10 e 3.11 apresentam os resultados da análise de variância (ANOVA) da resistência à compressão e módulo de elasticidade, respectivamente. As análises de resistência e módulo pela comparação múltipla de médias (Duncan) podem ser observadas nas Figuras 3.6 e 3.7.

Observa-se, na Figura 3.6, que o teste de Duncan separou as resistências à compressão, considerando o efeito da idade, em três grupos distintos, um para cada idade. Aos sete dias é possível observar uma subdivisão de quatro novos grupos, já para as idades de 28 e 91 dias podem ser observados cinco subgrupos distintos.

Tabela 3.9 – Valores médios de resistência à compressão e módulo de elasticidade dos concretos estudados

a/lig	Nomenclatura	Resistência à compressão (MPa)				Módulo de elasticidade (MPa)		
		7 dias	28 dias	56 dias (calculado)	91 dias	7 dias	28 dias	91 dias
0,4	REF 0,40	56,80	67,10	70,31	74,33	29,7	32,97	33,33
0,55	REF 0,55	36,43	43,13	44,90	47,10	23,3	26,60	27,90
	0,55/10MK	37,53	46,80	50,28	54,63	25,47	29,17	29,43
	0,55/9SA1NS	43,87	60,47	62,59	65,23	25,40	28,97	31,10
0,7	REF 0,70	22,40	28,03	28,89	29,97	21,97	23,10	25,47

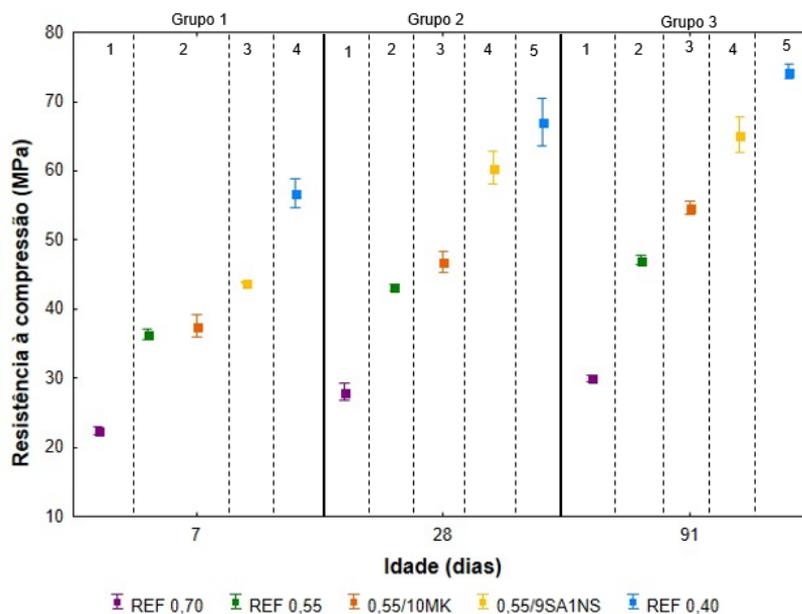
Os resultados obtidos mostram que, para idades avançadas, cada traço escolhido difere significativamente do outro. Por meio da Figura 3.6 ainda é possível observar padrões lógicos se formando, sempre em ordem crescente. Dentro de cada idade as resistências cresceram na ordem estabelecida: REF 0,70, REF 0,55, 0,55/10MK, 0,55/9SA1NS e REF 0,40.

Como já esperado, após o agrupamento em idades, a variável de maior significância é a relação a/lig, seguido pelo incremento das adições minerais. Aos 28 dias os concretos com adições de MK e SA+NS apresentaram ganhos de resistência na ordem de 9% e 40%, respectivamente, sempre em relação ao traço de referência.

Tabela 3.10 – Resultado da análise de variância realizado com os valores de resistência à compressão aos 7, 28 e 91 dias

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	Resultado (5% de significância)
Modelo	9885,46	14	706,10	272,88	2,03	Significativo
Erro (resíduo)	77,63	30	2,59	-	-	-
Total	9963,09	44	-	-	-	-
Tipo de Concreto	7958,04	4	1989,51	768,88	2,69	Significativo
Idade	1705,01	2	852,50	329,46	3,32	Significativo
Tipo de Concreto x Idade	222,41	8	27,80	10,74	2,27	Significativo
Erro (resíduo)	64,33	30	2,60	-	-	-
Coefficiente de determinação (R ²)	0,99	-				
Coefficiente de correlação (R)	0,99					

Figura 3.6 – Resultados gráficos das médias globais de resistência à compressão em função da idade do ensaio, por meio do teste de Duncan (média e desvio padrão)



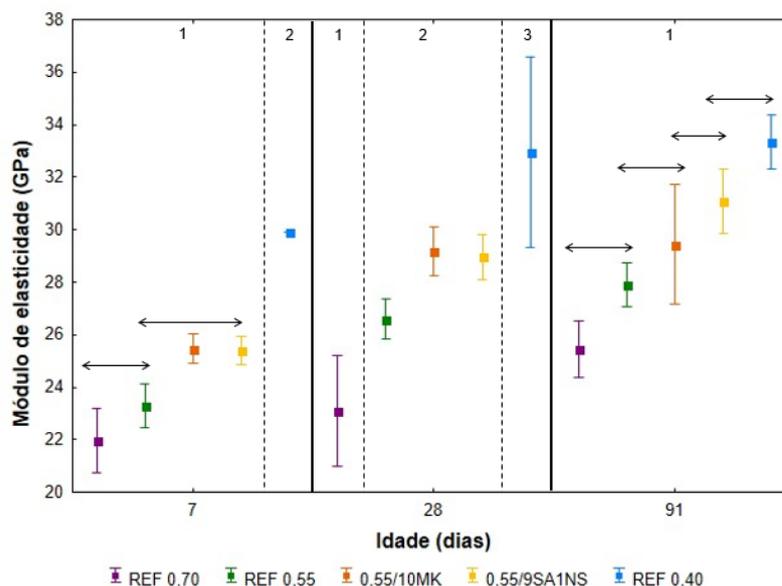
A Figura 3.7 apresenta o teste de Duncan para o módulo de elasticidade. Aparentemente, não há uma tendência clara nos agrupamentos sugeridos para todas as idades.

Aos 91 dias, os concretos não apresentaram uma diferença na comparação múltipla de médias. No entanto, é possível perceber um comportamento similar ao encontrado para a resistência, isto é, observa-se padrões crescentes nos valores de módulo, na mesma ordem de resistência.

Tabela 3.11 – Resultado da análise de variância realizado com os valores de módulo de elasticidade aos 7, 28 e 91 dias

Efeito	SQ	GL	MQ	F _{calc}	F _{tab}	Resultado (5% de significância)
Modelo	511,82	14	36,56	16,48	2,05	Significativo
Erro (resíduo)	64,33	29	2,22	-	-	-
Total	576,15	43	-	-	-	-
Tipo de Concreto	337,39	4	84,35	38,02	2,70	Significativo
Idade	133,69	2	66,85	30,13	3,32	Significativo
Tipo de Concreto x Idade	11,62	8	1,45	0,65	2,27	Não Significativo
Erro (resíduo)	64,33	29	2,22	-	-	-
Coeficiente de determinação (R ²)	0,89	-				
Coeficiente de correlação (R)	0,94					

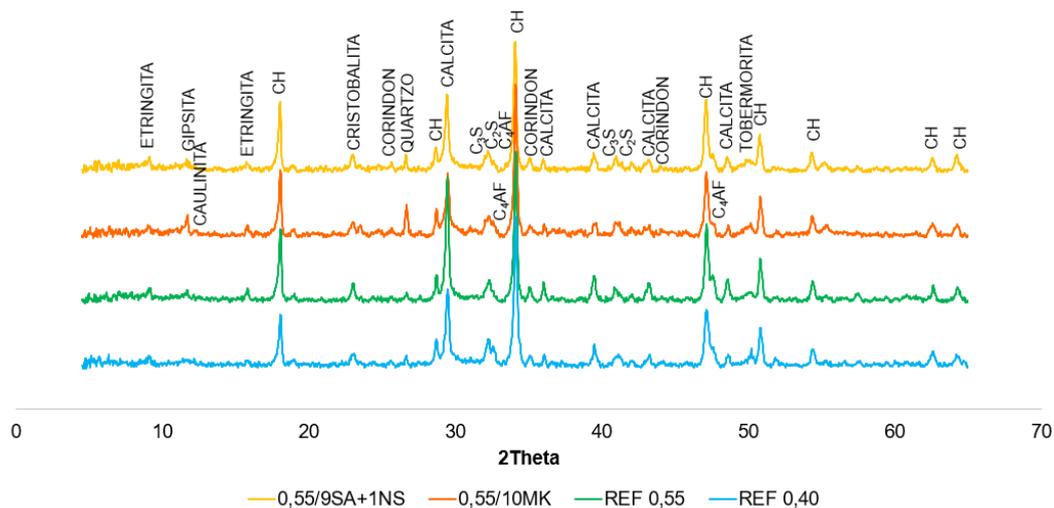
Figura 3.7 – Resultados gráficos das médias globais de Módulo de elasticidade em função da idade do ensaio, por meio do teste de Duncan (média e desvio padrão)



3.4.2 Difratomia de Raios X (DRX)

A técnica de DRX foi utilizada de forma complementar, verificando se existe diferenças entre as dosagens em nível mineralógico. A Figura 3.8 apresenta os difratogramas de todas as pastas moldadas. Como já esperado, as curvas geradas seguiram os padrões do material analisado, apresentando também grande proximidade entre as dosagens. A diferença mais significativa observada entre as curvas é a presença da caulinita, assim como picos mais acentuados de materiais ferrosos para o traço 0,55/10MK – explicados pela inserção de metacaulim na dosagem e pelo alto teor de ferro apresentado por ele, conforme já explicitado na Tabela 3.4.

Figura 3.8 – Difrátograma de Raios X das pastas estudadas



3.5. MÉTODOS PARA CARACTERIZAÇÃO DA POROSIDADE

Apresenta-se aqui as técnicas utilizadas no presente estudo para a caracterização da porosidade de argamassas, são elas: Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM), Adsorção de Nitrogênio (BET), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT).

Antes de submeter as amostras a tais ensaios, interrompeu-se a hidratação das argamassas e pastas cimentícias 56 dias após a moldagem. A paralisação da hidratação se deu pela completa imersão das amostras em álcool isopropílico durante sete dias e posterior secagem em estufa, a 50°C por 24 horas. Assim como mostram as Figuras 3.9 e 3.10, os CPs foram cortados com uma cortadeira de precisão, até que se conseguisse o tamanho adequado do fragmento para submissão aos equipamentos.

Figura 3.9 – A) cortes executados por meio da cortadeira de precisão. B) amostra em seu tamanho final para ensaios de PIM

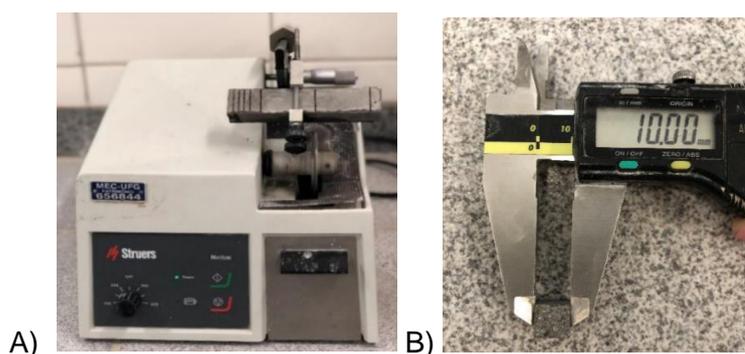
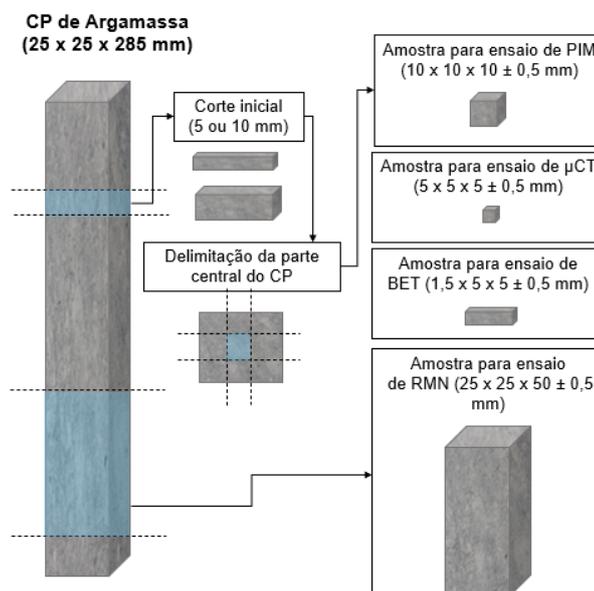


Figura 3.10 – Ilustração esquemática dos cortes nos CPs de argamassa para cada um dos métodos utilizados no estudo



3.5.1. Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

A técnica PIM foi realizada na Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), por meio do MICROMERITICS® Autopore IV 9500 (FIGURA 3.11). As amostras de argamassa levadas ao aparelho têm dimensão de $10 \times 10 \times 10 \pm 0,5$ mm.

Após a paralisação da hidratação, a fim de se obter as curvas de intrusão de mercúrio, as amostras foram secas em estufa à temperatura de 50°C durante 24 horas, pesadas em balança de precisão, inseridas no penetrômetro e evacuadas à pressão de $50 \mu\text{mHg}$ por cinco minutos. Durante todo o processo os dados foram medidos e convertidos pelo *software* acoplado ao equipamento.

Os parâmetros utilizados para a realização do ensaio foram: ângulo de contato Hg de 130°C , tensão superficial Hg de $48,5 \text{ N/m}^2$ e densidade do Hg $13,53 \text{ g/mL}$.

Cada amostra foi submetida ao processo de intrusão e extrusão de mercúrio, com pressões variando de $0,0007$ a $413,68 \text{ MPa}$ e tempo de equilíbrio igual a 10 segundos para cada passo.

Figura 3.11 – Porosímetro: MICROMERITICS® Autopore IV 9500



Fonte: MICROMERITICS®

Disponível em: <https://www.micromeritics.com/Product-Showcase/AutoPore-IV.aspx>

3.5.2. Adsorção de Nitrogênio (BET)

Experimento realizado no laboratório de química em Furnas, por meio do aparelho autosorb® iQ-MP/XR, fabricado pela Quantachrome® (FIGURA 3.12). As amostras de argamassa levadas ao aparelho têm dimensão de $5 \times 5 \times 1,5 \pm 0,5$ mm.

Figura 3.12 - Aparelho de BET: autosorb® iQ-MP/XR, fabricado pela Quantachrome®



Fonte: Quantachrome®

Disponível em: https://www.quantachrome.com/gassorption/autosorb_iq_mp.html

Em uma etapa anterior ao ensaio as amostras foram levadas para a estufa a 50°C durante 20 horas, posteriormente foram transferidas para o tubo de ensaio; a degaseificação ocorreu sob vácuo de $3,75 \times 10^{-10}$ mmHg, a 40°C por quatro horas; após o tratamento térmico as amostras foram resfriadas em temperatura ambiente e pesadas. Por fim, foram transferidas novamente para o porta amostra e submersas em nitrogênio líquido, em uma temperatura de 77 K, para a captação dos pontos experimentais. A coleta dos dados se deu por meio do *software ASiQwin™*.

3.5.3. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As medidas de RMN foram realizadas no Laboratório para Aplicações da RMN e Petrofísica (LAR), em parceria com a Universidade Federal Fluminense (UFF), por meio do aparelho Maran Ultra 2 MHz, equipado com sonda de 51 mm com gradiente, fabricado pela *Oxford Instruments* (FIGURA 3.13). As amostras de argamassa levadas ao aparelho têm dimensão de $25 \times 25 \times 50 \pm 0,5$ mm.

Figura 3.13 – Aparelho de Ressonância Magnética Nuclear: Maran Ultra 2 MHz, fabricado pela *Oxford Instruments*



Fonte: N8 Research Partnership

Disponível em: <https://www.n8equipment.org.uk/equipment/detail/petrophysical-nmr-spectrometer>

Os CPs submetidos ao ensaio foram inicialmente secos em estufa, a 50°C, até a verificação da constância de massa ($\leq 0,5\%$), com medições espaçadas a cada 24 horas. Com os CPs já em estado seco, foram sujeitos a oito horas de vácuo e posteriormente saturados com água, sob pressão de 2500 psi, por 12 horas. Em seguida, as amostras ainda imersas em água foram armazenadas por 96 horas em condição ambiente, para a retomada do oxigênio. Após o processo de tratamento prévio as amostras foram vedadas com fita de politetrafluoretileno para que não perdessem umidade durante o ensaio.

Depois da calibração do aparelho de RMN com a amostra padrão, as amostras em estudo foram posicionadas no tubo, seguindo o processo de estabilização, com posterior aplicação da sequência de pulsos eletromagnéticos (CPMG) utilizando o *software* GIT systems - Green Imaging Technology systems. Na sequência foi feito o tratamento de dados, realizando a transformada inversa de Laplace e calculando os valores de T_2 por meio do mesmo *software*. A transformação de T_2 em diâmetro de poros foi feita conforme a Equação 2.9 (p. 40), utilizando os dados iniciais da técnica de BET.

3.5.4. Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Foi realizada na Plataforma Multiusuária do micro-CTScan, em parceria com a Universidade Federal Fluminense (UFF), por meio do aparelho Versa XRM-510, produzido pela Xradia, exposto na Figura 3.14. As amostras de argamassa levadas ao aparelho têm dimensão de $5 \times 5 \times 5 \pm 0,5$ mm.

Figura 3.14 – Microtomógrafo: Versa XRM 510, produzido pela Xradia



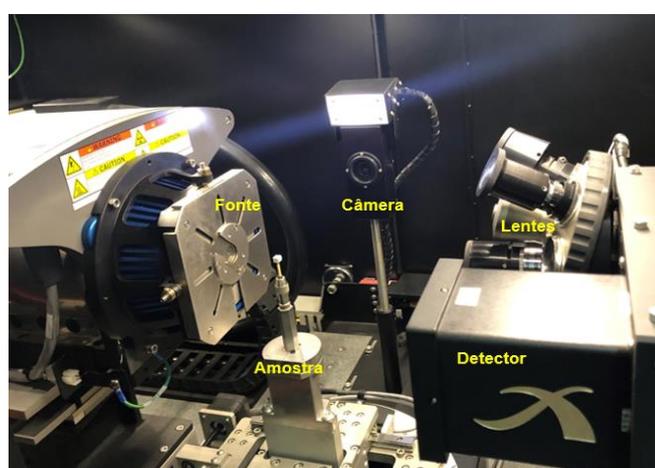
Fonte: ZEISS

Disponível em: <https://www.zeiss.com.br/microscopy/website/x-ray-microscopy/versaxrm-510.html>

Para a realizar o ensaio não foi necessário nenhum tipo de tratamento prévio da amostra, teve-se apenas que atentar para uma boa fixação da amostra no porta amostra, de modo que não se permitisse nenhum desaprumo durante a execução do ensaio. A Figura 3.15 mostra, do lado interno do aparelho, a posição da fonte de Raios X, da amostra, da câmera, das lentes e do detector.

O *software* utilizado para a calibração dos parâmetros, aquisição e reconstrução das imagens e foi o *Scout-and-Scan™ Control System*. Para o processo de segmentação das imagens foi utilizado o *software Avizo® Fire*.

Figura 3.15 – Parte interna do aparelho Versa XRM-510



Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3.12 contém os parâmetros mutáveis definidos para cada amostra. Alguns parâmetros se mantiveram fixos para todas elas, como: Lente objetiva 4X, *Binning* 2, Voltagem 140 kV e Potência 7 W.

Tabela 3.12 – Calibração dos parâmetros de cada amostra para o ensaio de μ CT

Material	Amostras	Tempo de varredura (h)	Número de projeções	Tempo de exposição (s)	Tamanho do pixel (μ m)	S fonte-amostra (mm)	D amostra-detector (mm)
Argamassa	REF0,40	08:28:00	1600	15,5	1,5	50	174,93
	REF0,55	07:48:28		14,2			
	REF0,70	08:16:25		15			
	0,55/MK10	08:01:25		14,5			
	0,55/9SA1NS	07:53:21		14,5			
Argamassa	REF0,40	03:41:52	1600	5,3	5	100	34,96
	REF0,55	03:30:37		5			
	REF0,70	03:28:08		5			
	0,55/MK10	03:37:14		5,3			
	0,55/9SA1NS	03:36:07		5,2			

A máxima resolução do aparelho de μ CT é de 0,5 μ m; dessa forma, para se atingir valores muito altos de resolução é necessário um longo tempo de utilização do aparelho e volumes amostrais cada vez menores. Em amostras de argamassas, volumes amostrais muito pequenos podem inviabilizar a análise. Sendo assim, para viabilizar as análises com relação ao tempo de utilização do aparelho, adquirir certa compatibilidade com a faixa de poros captada pelas demais técnicas e analisar volumes amostrais maiores e mais representativos, optou-se por adotar resoluções de 5 μ m e 1,5 μ m para as amostras de argamassa.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados gerados a partir do programa experimental proposto. Em uma análise inicial, os resultados de cada técnica (PIM, BET, RMN e μ CT) são expostos individualmente, fazendo com que a diferenciação entre traços fique mais evidente. Em uma fase posterior da análise dos resultados, as correlações entre os métodos são evidenciadas, de forma qualitativa e quantitativa; por fim, estão as análises de convergência e a complementação entre os métodos apresentados.

4.1. ANÁLISE INDIVIDUAL DA DISTRIBUIÇÃO DE POROS PARA AS CURVAS DE PIM, BET, RMN E μ CT

4.1.1 Porosimetria por Intrusão de Mercúrio (PIM)

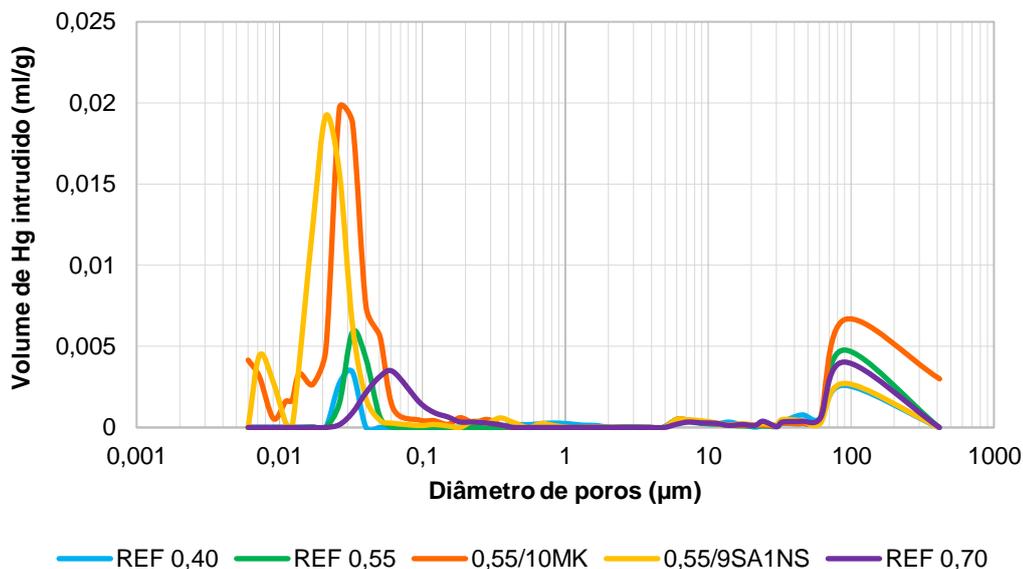
Os resultados extraídos da técnica de PIM são ilustrados pelas Figuras 4.1 e 4.2, que apresentam, respectivamente, curvas distribuídas e acumuladas. Tais resultados fornecem informações de diâmetro de poros (μm) e volume de Hg intrudido (ml/g). A porosidade total foi calculada pelo próprio *software* para tratamento de dados ou por meio do volume e massa de cada amostra.

Com a técnica de PIM, percebeu-se poros variando de, aproximadamente, 0,006 μm a 417 μm de diâmetro. Observa-se, na Figura 4.1, que os traços apresentam uma padronização bimodal acerca da apresentação dos picos. O primeiro pico está localizado em uma margem de 0,02 μm a 0,06 μm . Percebe-se que o primeiro pico tem tendência a se deslocar em relação ao eixo das abcissas, tanto com a diminuição da relação a/c quanto com a inserção de adições minerais, prevendo certo refinamento de poros, confirmado pela coleta do diâmetro crítico – apresentado na Tabela 4.1.

O segundo pico ocorreu em, aproximadamente, 100 μm e apresentou-se homogêneo para todas as amostras, ou seja, não houve deslocamento considerável para os diâmetros. No entanto, ocorreu uma variação de volume conforme o aumento da relação a/c, provavelmente também influenciado pelo teor de ar incorporado à mistura.

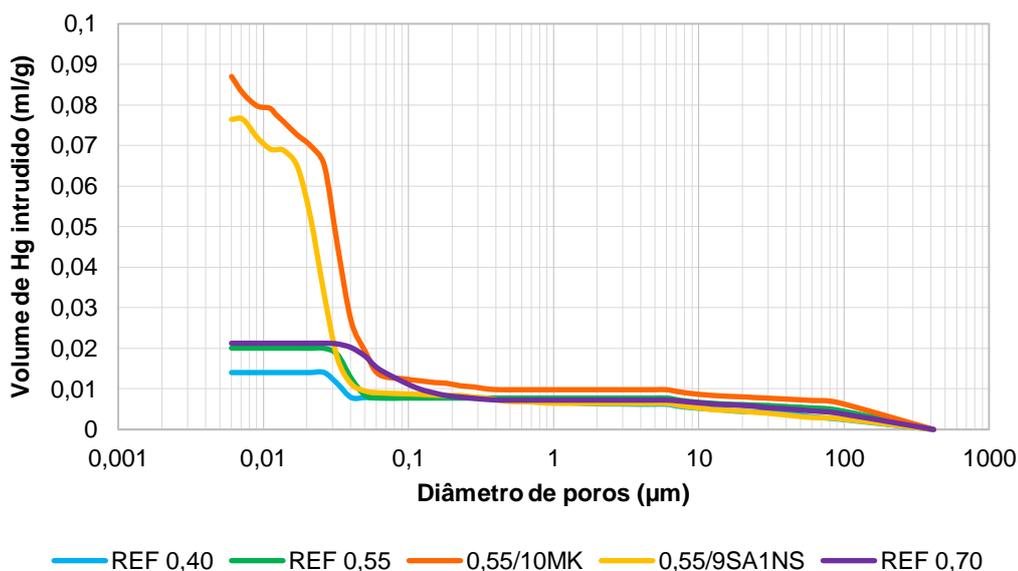
Para as amostras contendo adições é possível dizer que os traços 0,55/10MK e 0,55/9SA1NS se apresentaram atípicos em relação aos demais. Apesar de se esperar uma menor porosidade dessas amostras em relação à sua referência, isso não ocorreu. Houve ainda um significativo aumento de porosidade para esses traços, conforme se pode observar na Figura 4.1 e na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de Hg intrudido para todas as amostras de argamassa



A Figura 4.2 mostra o acúmulo do volume de Hg medido para todas as amostras estudadas. Corroborando os dados de porosidade total da Tabela 4.1, o traço REF 0,40 apresenta uma porosidade menor que os demais, seguido pelo REF 0,55 e REF 0,70, com menor margem de distância em relação ao anterior. Os decréscimos de porosidade para os traços REF 0,55 e 0,40, em relação ao REF 0,70, foram de 4% e 27%, respectivamente.

Figura 4.2 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de Hg intrudido acumulado para todas as amostras de argamassa



A inserção de MK e SA+NS resultou em um grande aumento da porosidade. Tais acontecimentos não eram esperados, no entanto, sem considerar as proporções de aumento

de porosidade pela PIM, o resultado condiz com todos os outros resultados apresentados pelas técnicas de BET, RMN e μ CT, conforme exposto nos itens 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4.

Os comportamentos anômalos dos traços contendo adições, podem ter ocorrido por uma ou mais das seguintes situações: a) muita incorporação de ar, ocasionada pelo uso dos aditivos, o que gerou uma porosidade maior nesses sistemas; b) certa dificuldade de produção do CP, em virtude de um sistema mais coeso e complexo, o que pode ter gerado falhas de adensamento e de moldagem dos CPs; c) o aditivo e a quantidade de água podem não ter produzido um sistema disperso, o que produziu “floculação” e falta de trabalhabilidade, com prejuízos reológicos, produzindo, conseqüentemente, uma microestrutura falha e heterogênea, de maior porosidade.

Tabela 4.1 – Valores de porosidade total e diâmetro crítico encontrados para a técnica de PIM

Amostras	Porosidade total (%) PIM	Diâmetro crítico (μ m)
REF 0,40	3,11	0,032
REF 0,55	4,09	0,032
0,55/10MK	17,84*	0,026
0,55/9SA1NS	15,96*	0,021
REF 0,70	4,28	0,062

Apesar do acréscimo de porosidade observado para as amostras contendo adições, estudos de Cantarelli (2007) provam que são parâmetros como diâmetro crítico (D_{cr}) que governam a conectividade de materiais cimentícios, apresentando uma correlação muito forte com valores de percolação, absorção e difusão. O acréscimo do D_{cr} com o aumento da relação a/lig é explicado pelo fato de que a maior relação a/lig resulta em maior quantidade de poros com dimensões maiores, levando a uma maior interconectividade. Os dados apresentados na Figura 4.3 comprovam tal teoria.

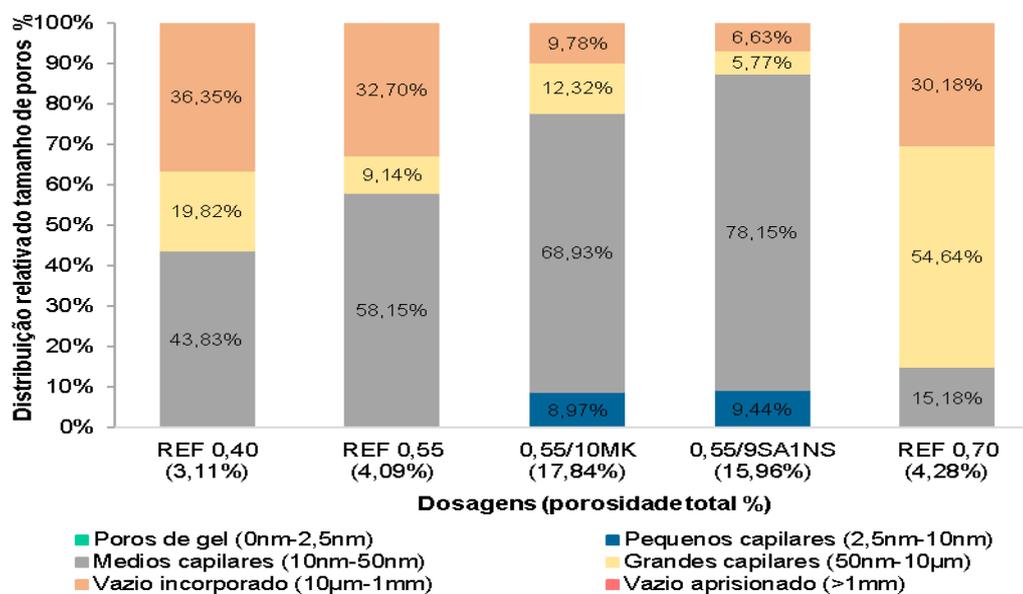
Cantarelli (2007) ressalta que, para comparações entre absorção/difusão e D_{cr} , as adições minerais possuem correlações maiores do que os concretos de referência, pois estes não apresentam mecanismos de refinamento devido às reações pozolânicas. Dessa forma, é possível explicar o melhor desempenho de concretos contendo adições minerais no que tange à durabilidade. Moon, Kim e Choi (2006) também conseguem obter bons resultados correlacionando D_{cr} com a difusão de cloretos em amostras cimentícias.

Por fim, a Figura 4.3 apresenta a subdivisão quantitativa de poros. Optou-se por normalizar a distribuição porosa apenas para a técnica de PIM para que as análises pudessem ser feitas sem a interferência da porosidade total. Com a técnica de PIM se consegue observar um vasto espectro poroso, passando de pequenos capilares a vazios de ar incorporados.

De fato, com a inserção de adições minerais e a diminuição da relação a/c, a porosidade relacionada aos pequenos e médios capilares, de tamanho 2,5 a 50 nm, aumentaram na detecção da técnica de PIM. Desta forma, pode-se dizer que a inserção de finos aos traços gerou o refinamento de poros, além de também ter gerado um volume maior de poros menores.

Para grandes capilares e vazios de ar incorporados, de tamanho 50 nm a 500 μm , ligados à permeabilidade, durabilidade e resistência das estruturas (MINDESS *et al.*, 2002¹⁴ *apud* ALIGIZAKI, 2006), notou-se um comportamento oposto aos pequenos e médios capilares. Houve uma diminuição desses poros conforme ocorria a inserção de adições à mistura, com queda de 47% para o traço 0,55/10MK e queda de 70% para o traço 0,55/9SA1NS.

Figura 4.3 – Distribuição percentual normalizada dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa



4.1.2 Adsorção de Nitrogênio (BET)

Os resultados extraídos da técnica de BET estão ilustrados pelas Figuras 4.4 e 4.5, nas quais são apresentadas, respectivamente, curvas distribuídas e acumuladas. Tais resultados fornecem, inicialmente, informações de diâmetro de poros (μm) e volume de poros ou volume de nitrogênio adsorvido (cm^3/g). A porosidade total foi calculada por meio do volume e massa de cada amostra.

Com a técnica de BET, percebeu-se poros variando de, aproximadamente, 0,003 a 1 μm de diâmetro. O espectro poroso alcançado foi limitado quanto ao limite superior de poros, por se

¹⁴ MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2ª Ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 2002.

tratar de um método dependente da condensação de gases para a medição de porosidade. Isso faz com que a técnica seja mais voltada para estudos de porosidade específica de hidratos, abordando também parâmetros como retração por secagem e fluência quando aplicada a materiais cimentícios.

Observa-se, na Figura 4.4, que os traços apresentam uma padronização bimodal acerca da apresentação dos picos de volume de poros. O primeiro pico está localizado em 0,003 μm , é extremamente homogêneo para todas as amostras, ou seja, não há deslocamento considerável para os diâmetros, e a variação de volume entre as amostras é pequena. Os resultados de REF 0,70 se sobressaem minimamente em relação aos demais. Após a ocorrência do primeiro pico de poros, houve uma dispersão entre as amostras e o segundo acréscimo considerável de volume de poros apresentou certa heterogeneidade.

Ainda extraindo informações da Figura 4.4, percebe-se, qualitativamente, deslocamentos de eixos em relação das abcissas, o deslocamento basicamente se dá no segundo pico, do comportamento bimodal, predizendo um refinamento de poros, tanto com relação à a/c quanto com a utilização de adições. É possível dizer que o traço REF 0,55 tem uma percepção maior de poros maiores, quando comparado a todos os outros traços.

Figura 4.4 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de poros distribuído para todas as amostras de argamassa

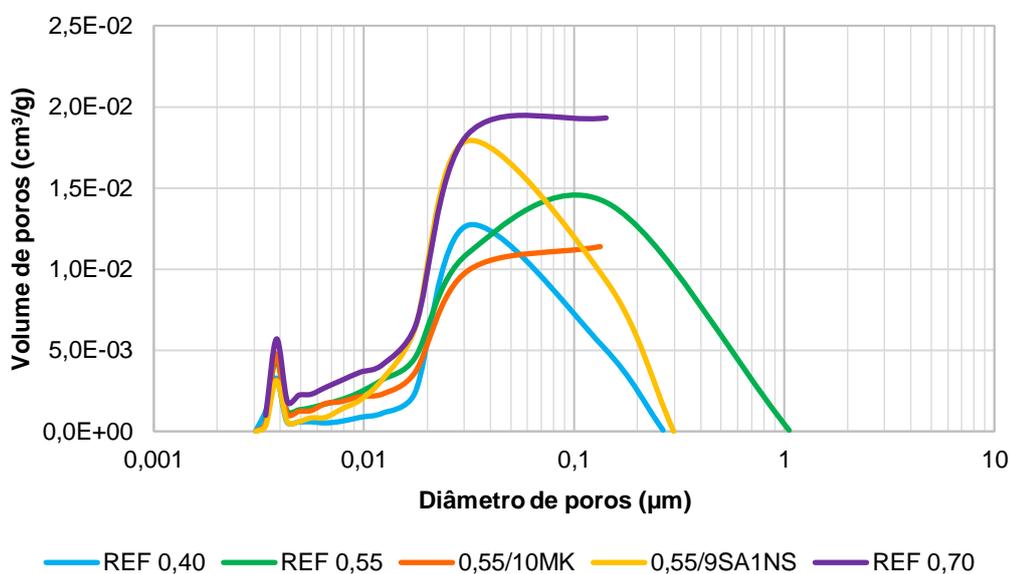
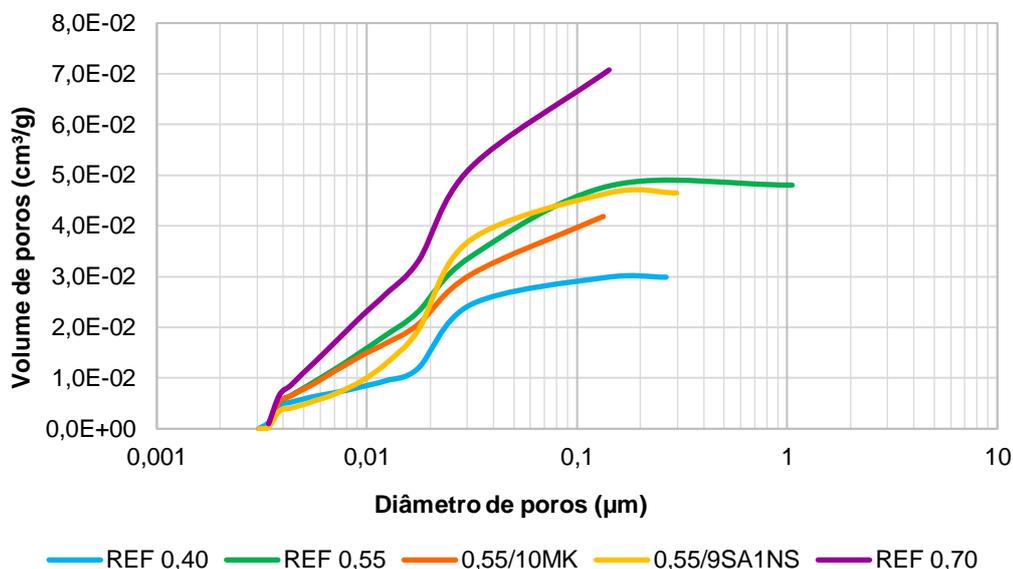


Figura 4.5 – Curvas de diâmetro de poros pelo volume de poros acumulado para todas as amostras de argamassa



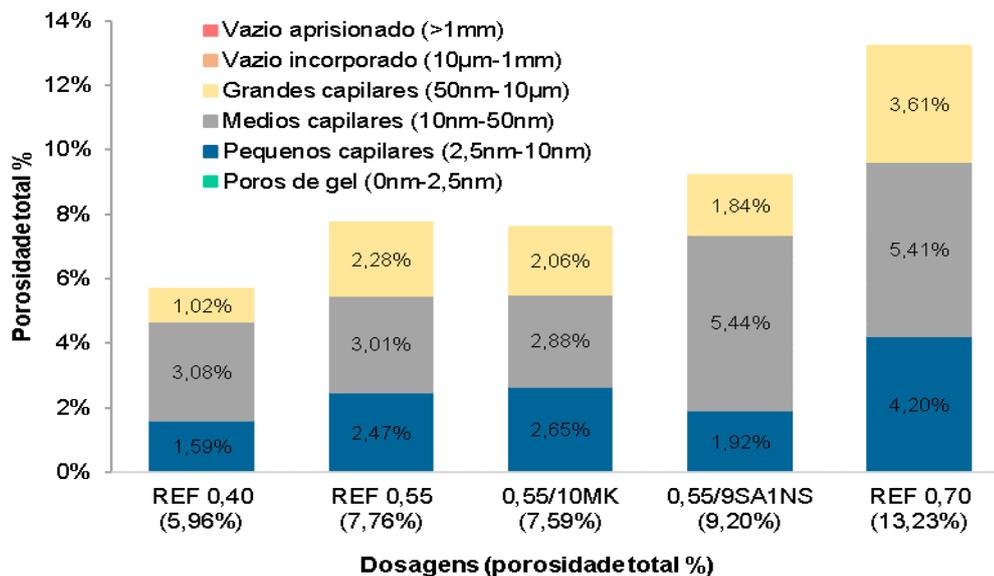
A Figura 4.5 e a Tabela 4.2 apresentam dados de volume total de poros (cm^3/g) e porosidade total (%). Assim como nos demais métodos, é notório que o traço REF 0,40 apresenta uma porosidade menor que os demais, seguido por REF 0,55 e REF 0,70. Os decréscimos de porosidade para os traços REF 0,55 e 0,40, em relação ao REF 0,70, foram de 41% e 57%, respectivamente. Apesar de se observar, graficamente, um refinamento de poros para as amostras contendo adições, a porosidade total parece não sofrer grandes modificações para o traço contendo MK. Ocorreu ainda um aumento não esperado da porosidade para o traço 0,55/9SA1NS. Mas, apesar de não esperado, o comportamento é replicado pela técnica de RMN. De toda maneira, os argumentos colocados na técnica de PIM ainda prevalecem aqui, assim como para as demais técnicas, pois havia forte expectativa que os sistemas com adições de fato reduzissem significativamente a porosidade.

Tabela 4.2 – Valores de porosidade total encontrados para a técnica de BET

Amostras	Porosidade total (%) BET
REF 0,40	5,69
REF 0,55	7,76
0,55/10MK	7,59
0,55/9SA1NS	9,20
REF 0,70	13,23

Por fim, a Figura 4.6 apresenta a subdivisão quantitativa de poros. A técnica de BET consegue observar apenas poros capilares, limitando, ainda, os grandes capilares a $1 \mu\text{m}$, dificultando avaliações e correlações com parâmetros de permeabilidade e durabilidade.

Figura 4.6 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa



Avaliando apenas os grandes capilares, limitados de 50 nm a 10 µm, é possível dizer que existe uma tendência de aumento com o consecutivo aumento da relação a/c , assim como uma tendência de diminuição desses poros nos traços contendo adições minerais. No entanto, por consequência da limitação máxima de 1 µm imposta pela técnica, não é possível dizer que tais constatações seriam as mesmas se os grandes capilares chegassem a 10 µm.

4.1.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os resultados extraídos da técnica de RMN estão ilustrados pelas Figuras 4.7 e 4.8, que apresentam, respectivamente, curvas distribuídas e acumuladas. Tais resultados fornecem, inicialmente, informações de tempos de relaxação transversal (T_2) (ms) e volume incremental (ml). A porosidade total pode ser calculada, já nessa fase, pela área abaixo das curvas.

Observa-se que todos os traços apresentam uma certa padronização acerca da apresentação dos picos de saturação. De forma geral, é possível dizer que a Figura 4.7 apresenta curvas distribuídas multimodais para todos os traços, já sugerindo, implicitamente, parâmetros qualitativos de distribuição porosa. Da mesma forma, as curvas acumuladas da Figura 4.8 podem sugerir, previamente, dados comparativos de porosidade total.

Figura 4.7 – Curvas de tempo de relaxação pelo volume incremental distribuído para todas as amostras de argamassa

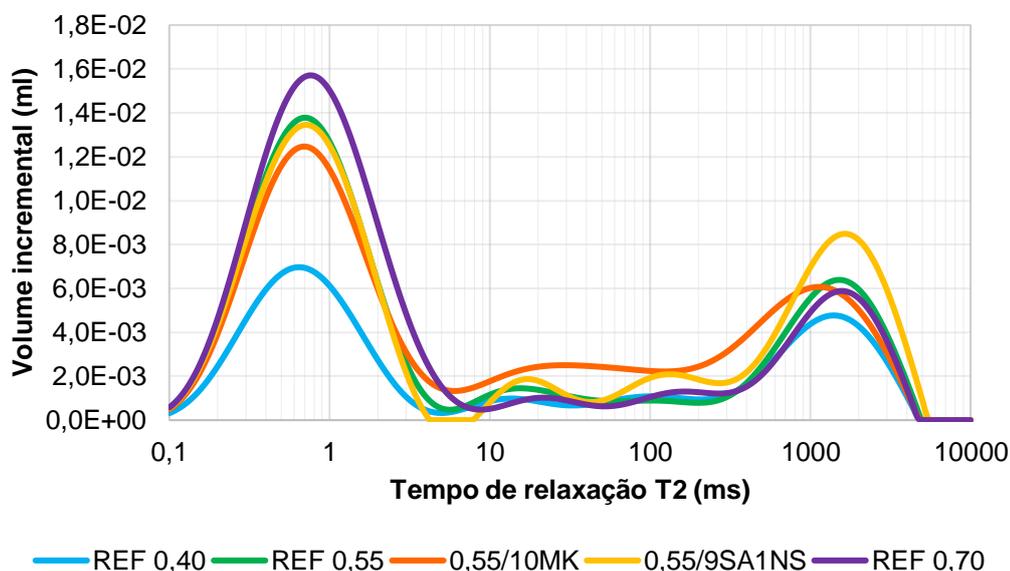
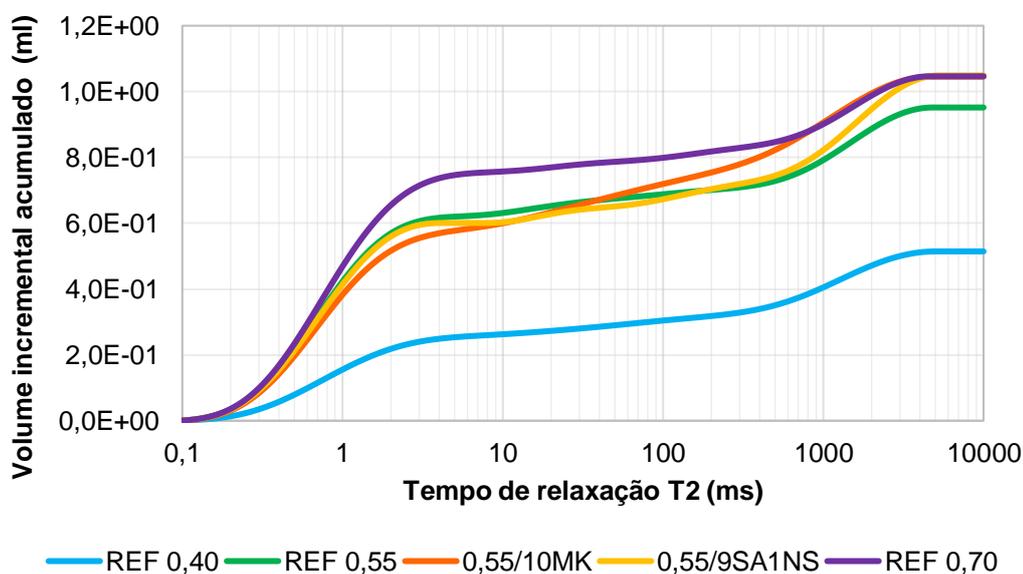


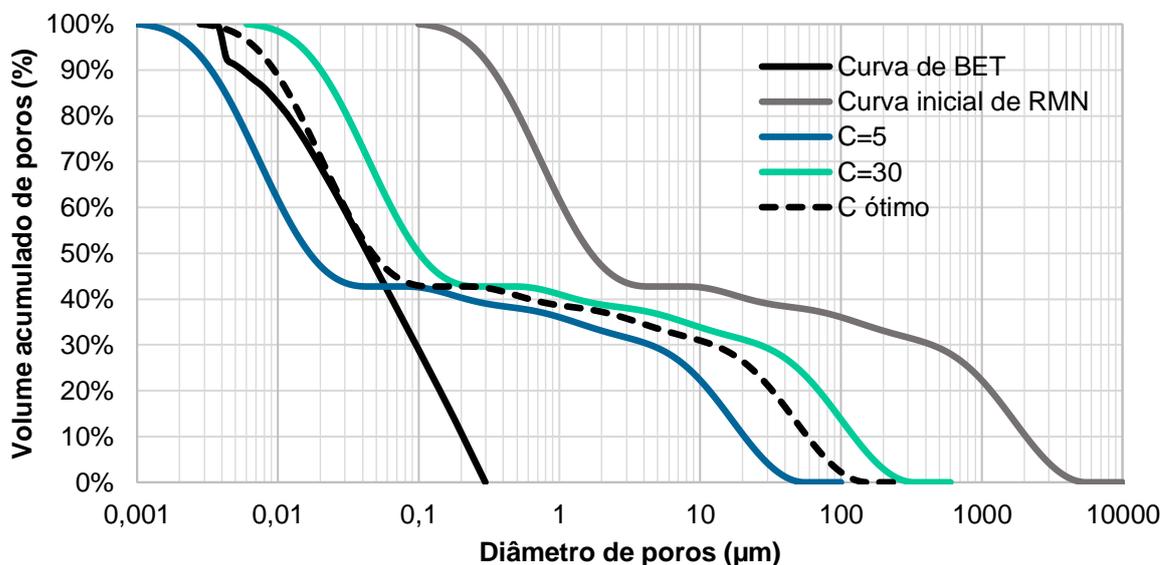
Figura 4.8 – Curvas de tempo de relaxação pelo volume incremental acumulado para todas as amostras de argamassa



No entanto, as curvas iniciais fornecidas somente pela técnica de RMN, por si só, não são suficientes para gerar valores de distribuição porosa. Em função disso, como já citado, a técnica de RMN é dependente das demais técnicas, devendo existir uma transformação linear de T_2 em diâmetro de poros utilizando-se a Equação 2.9 (p. 40).

A Figura 4.9 ilustra o processo descrito anteriormente, expondo as curvas de porosidade acumulada de BET, os dados iniciais de RMN, as sucessivas interações para o cálculo de C e o C ótimo encontrado para o traço 0,55/10MK.

Figura 4.9 – Determinação do coeficiente de conversão C entre as curvas de RMN e BET



Todos os valores de C para a conversão linear de T_2 em diâmetro de poros estão indicados na Tabela 4.3. A tabela também apresenta os valores de porosidade total (%) para o método de RMN e os valores de porosidade total por absorção de água, implicitamente encontrados por meio do método de RMN, nomeado de método gravimétrico.

Segundo dados da literatura, o valor de C pode variar em função dos vários pontos da curva (WANG *et al.*, 2017) e dos materiais em estudo. Xu *et al.* (2019) apresentam valores de C variando de 6,8 $\mu\text{m/s}$ a 27 $\mu\text{m/s}$ para diversos tipos de rochas. Wang *et al.* (2017) adotam valores de 40 $\mu\text{m/s}$ para argamassas cimentícias com aplicações específicas para asfalto.

Tabela 4.3 – Valores de C calculados para as amostras de pasta e valores de porosidade total encontrados para a técnica de RMN e pelo método gravimétrico

Amostras	Coeficiente de conversão calculado ($\mu\text{m/s}$) C	Porosidade total (%) RMN	Porosidade total (%) Gravimétrico
REF 0,40	14	8,64	14,80
REF 0,55	35	14,05	21,80
0,55/10MK	6,2	10,37	20,30
0,55/9SA1NS	14	15,10	17,40
REF 0,70	19	15,14	22,40

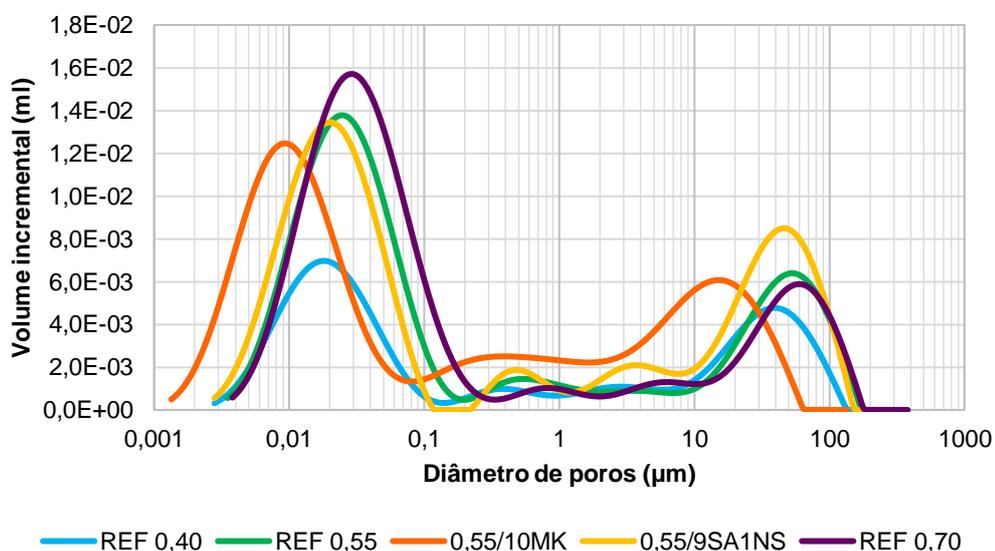
Após todo o processo de transformação descrito, os resultados finais de RMN estão ilustrados pelas Figuras 4.10 e 4.11 apresentando, respectivamente, curvas distribuídas e acumuladas. Os resultados gráficos fornecem informações de diâmetro de poros (μm) e volume incremental (ml).

Após a transformação de T_2 em diâmetro, percebeu-se poros variando de, aproximadamente, 0,001 a 400 μm de diâmetro, condizentes com os dados da literatura (MULLER; SCRIVENER, 2017; WANG *et al.*, 2017; RIFAI *et al.*, 2018). Já demonstrando o extenso alcance do espectro poroso captado pela técnica em questão.

O comportamento das curvas em função do diâmetro foi similar ao encontrado anteriormente. As curvas continuaram apresentando distribuições multimodais para todos os traços, isto é, dois picos extremamente sobressalentes e picos intermediários a eles, apresentando-se uma ou duas vezes, dependendo do traço. Dessa forma, as amostras exibem os dois picos principais centrados em, aproximadamente, 0,02 a 0,03 μm e de 40 a 60 μm . De forma geral, observando as curvas de RMN, pode-se dizer que não há heterogeneidade estrutural amostral, a julgar pela similaridade entre elas.

Observando a Figura 4.10, percebe-se que a maioria dos picos principais tem a tendência a não se deslocar em demasia em relação ao eixo das abcissas. No entanto, pode-se dizer que eles aumentam suas proporções com o aumento constante da relação a/c , demonstrando que, para este caso, o aumento da relação a/c não altera tão significativamente a distribuição do tamanho de poros, mas promove o aumento da quantidade de poros e, conseqüentemente, o aumento da porosidade total das amostras.

Figura 4.10 – Curvas de distribuição do tamanho de poros pelo volume incremental distribuído para todas as amostras de argamassa

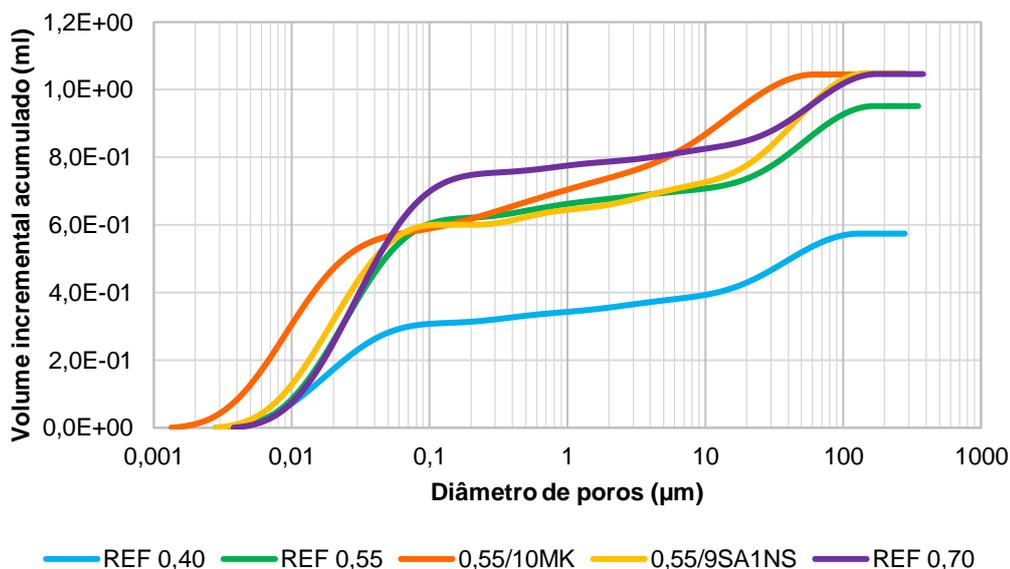


No que diz respeito às amostras contendo adições é possível dizer que a amostra 0,55/10MK se apresentou atípica em relação às demais. Seu deslocamento em relação às outras amostras pode estar relacionado ao baixo valor de C encontrado na transição entre as curvas. Uma possível explicação está na perturbação excessiva das medidas de ressonância pela alta concentração de ferro encontrada para este traço. Associada a esta questão, também, que pode ter havido um certo refinamento de poros.

Apesar de se esperar um refinamento de poros visível para as amostras contendo adições, ele não pôde ser observado tão claramente para o traço 0,55/9SA1NS. Houve ainda um significativo aumento do volume de poros maiores para o mesmo traço, parcialmente justificado pela alta inserção de aditivos superplastificantes, e elevação do teor de ar incorporado e/ou pelos argumentos já destacados na técnica de PIM.

A Figura 4.11 mostra o acúmulo do volume incremental medido para todas as amostras estudadas. Corroborando os dados de porosidade total da Tabela 4.3 (p. 75), é notório que o traço REF 0,40 apresenta uma porosidade menor que os demais, seguido de longe pelo REF 0,55 e pelo REF 0,70, com menor margem de distância deste em relação ao anterior. Os decréscimos de porosidade para os traços REF 0,55 e 0,40, em relação ao REF 0,70, foram de 7% e 43%, respectivamente.

Figura 4.11 – Curvas de distribuição do tamanho de poros pelo volume incremental acumulado para todas as amostras de argamassa



A inserção de MK apresentou uma diminuição da porosidade em, aproximadamente, 26%, ao passo de que o traço contendo SA+NS provocou um aumento nos dados de porosidade quando comparado com os dados do traço REF 0,55. Tais acontecimentos não condizem com

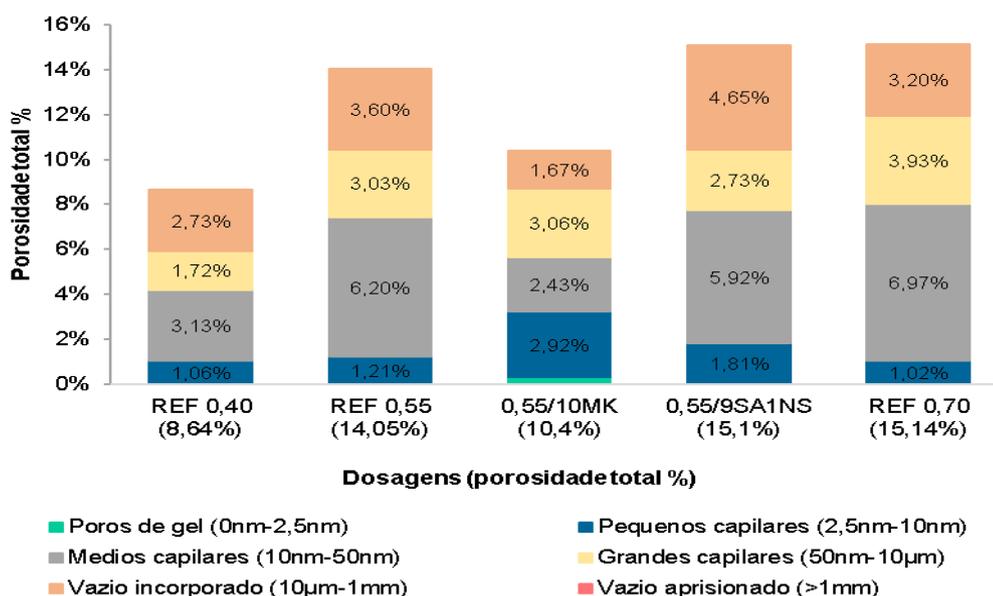
as proporções apresentadas pelo método gravimétrico, evidenciando mais uma vez problemas na coleta de dados do traço contendo MK para a técnica de RMN.

Os dados gravimétricos, quando comparados com a porosidade total medida por RMN, apresentam-se sempre maiores. Isso se deve ao fato de que a RMN não pode captar todo o espectro poroso presente nas amostras de materiais cimentícios, como, por exemplo, parte do ar incorporado e aprisionado.

Por fim, a Figura 4.12 apresenta a subdivisão de poros adaptada da Tabela 2.1 (p. 21) para todos os traços do estudo. Tal análise teve o intuito de verificar, quantitativamente, se existem modificações quanto à distribuição do tamanho de poros.

A porosidade relacionada aos capilares pequenos, de tamanho 2,5 a 10 nm, antes estagnada para os traços REF 0,40 (1,06%), REF 0,55 (1,21%) e REF 0,70 (1,02%), sofreu um aumento de 140% e de 50% com a inserção de MK (2,92%) e de SA+NS (1,81%), respectivamente. Desta forma, pode-se dizer que a inserção de finos aos traços gera um volume maior de poros menores.

Figura 4.12 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa



Para poros capilares grandes, de tamanho 50 nm a 50 µm, ligados à permeabilidade e à durabilidade das estruturas (MINDESS *et al.*, 2002¹⁵ *apud* ALIGIZAKI, 2006), notou-se um comportamento oposto aos pequenos poros. Houve um aumento de poros capilares grandes conforme a relação a/c também aumentava: REF 0,40 (1,72%), REF 0,55 (3,03%) e REF 0,70

¹⁵ MINDESS, S.; YOUNG, J. F.; DARWIN, D. **Concrete**. 2ª Ed, Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 2002.

(3,93%). Em paralelo a isso, o traço contendo adições sofreu estagnação – para o traço 0,55/10MK (3,06%); e o traço 0,55/9SA1NS (2,73%) sofreu queda de 10%. Todas as constatações também foram observadas por Wang *et al.* (2017) em seus estudos.

4.1.4 Microtomografia Computadorizada de Raios X (μ CT)

Os resultados extraídos da técnica de μ CT são divididos em duas análises distintas, uma para cada resolução, também chamadas de tamanho de voxel, sendo elas: 5 μ m e 1,5 μ m.

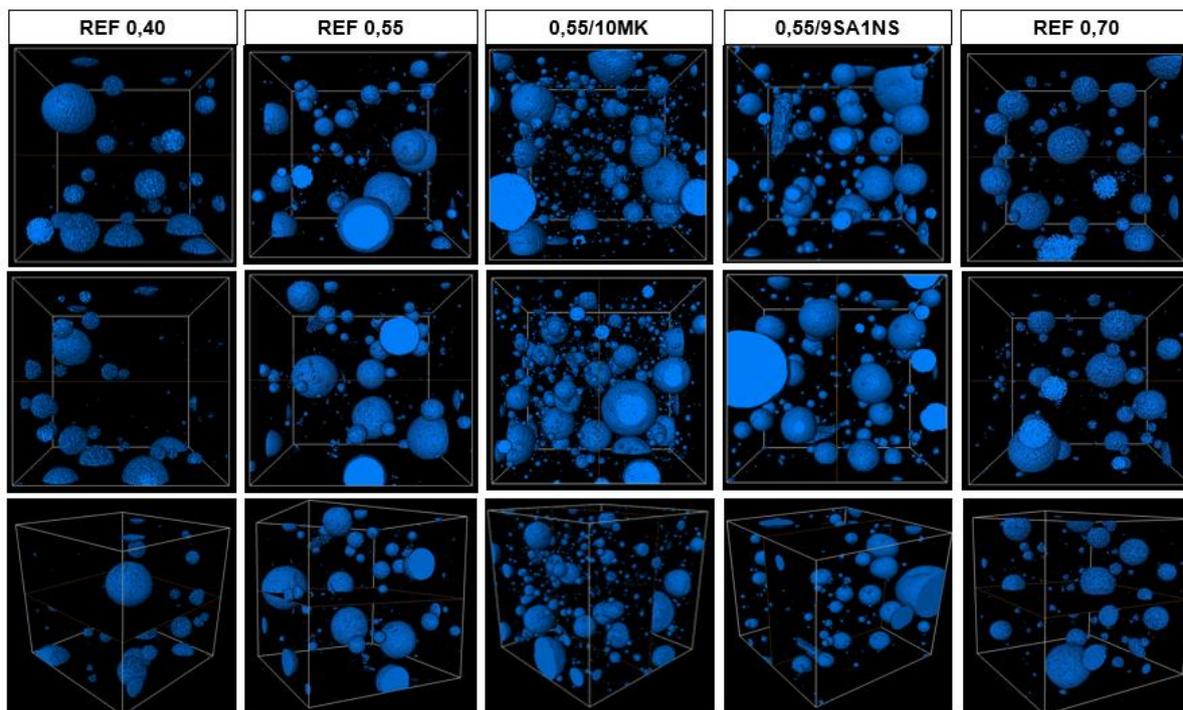
Os resultados fornecidos inicialmente mostram informações de diâmetro de poros (μ m) e volume de poros (μ m³). É possível calcular ainda informações de frequência, isto é, calcular a quantidade de vezes que determinado diâmetro aparece no volume amostral escolhido. A porosidade total pode ser calculada por meio de relações entre o volume amostral e o volume poroso.

Para a resolução de 5 μ m, captou-se um volume amostral de 26,5 mm³, observando poros variando de 14 μ m a 1000 μ m de diâmetro; já para 1,5 μ m, o volume amostral passou a ser de 0,7 mm³ e os poros variam de 1,8 μ m a 500 μ m. O espectro poroso alcançado pela técnica é limitado quanto ao seu limite inferior de poros. Por se tratar de uma técnica de imagem, as resoluções são limitadas a 0,5 μ m, sendo possível captar apenas parte dos grandes capilares, os poros de ar incorporados e os aprisionados, fazendo com que a técnica esteja mais voltada para estudos de propriedades como resistência, por exemplo. Apesar disso, dentro dos limites propostos, é a única técnica capaz de captar toda a porosidade da amostra, esteja ela conectada ou não, pois não depende da intrusão de fluidos e da conectividade intrínseca do material.

Foram extraídas imagens tridimensionais para ambas as resoluções, 5 μ m e 1,5 μ m. Por ser a única técnica de imagem abordada neste estudo, os resultados gráficos são diferentes dos demais. A Figura 4.13 ilustra a distribuição dos poros incorporados a cada amostra, com tamanho do voxel pré-estabelecido em 5 μ m.

A partir de constatações visuais e qualitativas, percebe-se que a relação a/c deixa de ser o fator de maior relevância, falando sobre a porosidade ligada a tal escala. O fator de maior significância passa a ser dependente do teor de aditivo superplastificante incorporado à amostra e, conseqüentemente, a medida do teor de ar incorporado.

Figura 4.13 – Visualização 3D do volume poroso estudado. Resolução/tamanho do voxel de 5 μm , volume amostral igual a 26,5 mm^3



A partir de uma análise visual é possível dizer que as amostras contendo MK e SA+NS apresentam uma porosidade maior quando comparadas ao seu traço de referência. No entanto, a Tabela 4.4 mostra os valores de porosidade total e não valida tal teoria. A porosidade apresentada pelos traços contendo aditivos e sua referência mostram que a diferença entre eles é pequena. Em uma segunda análise visual se percebe que as amostras com adições apresentam uma graduação contínua acerca da distribuição de poros, apenas simulando uma porosidade maior. Ao passo que as demais, aparentemente, seguem com graduação uniforme.

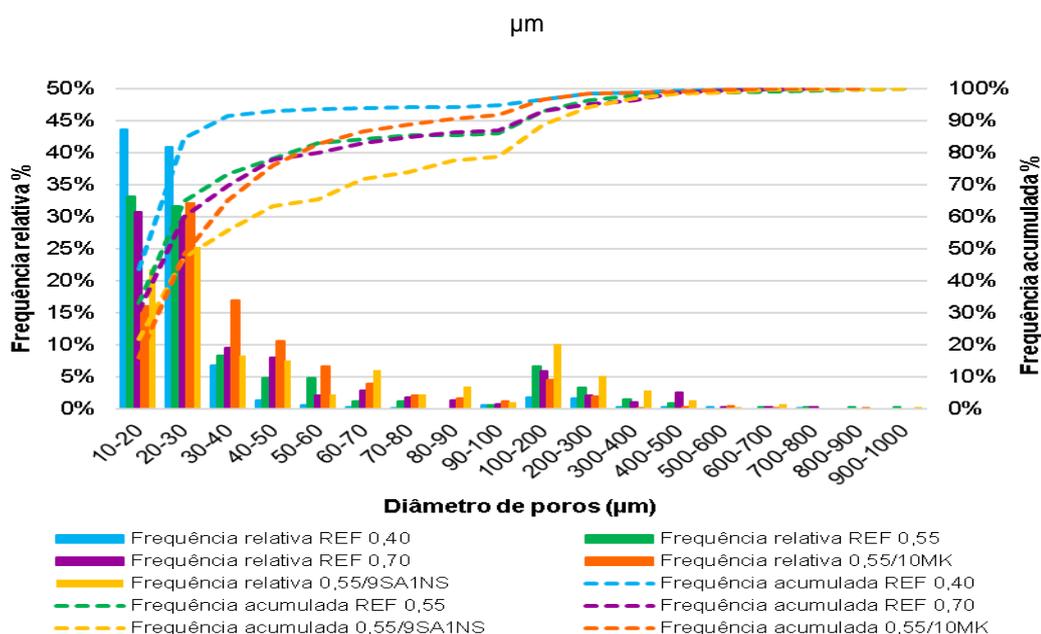
Para ambas as resoluções a técnica de μCT apresenta certa variabilidade em seus dados. Uma vez que a coleta de dados é condicionada a um volume amostral pequeno, e este mesmo volume é escolhido de forma aleatória, poros muito grandes encontrados são responsáveis por boa parte da porosidade calculada. Quanto maior a resolução, menor é o volume analisado e maior é o efeito da variabilidade da técnica.

De acordo com a Tabela 4.4, o traço REF 0,70 expressa baixas porosidades para ambas as resoluções. No entanto, é importante destacar que este resultado está intimamente ligado à limitação da resolução e da técnica, pois, não há coerência que este traço (REF 0,70) mostre uma porosidade mais baixa que os demais.

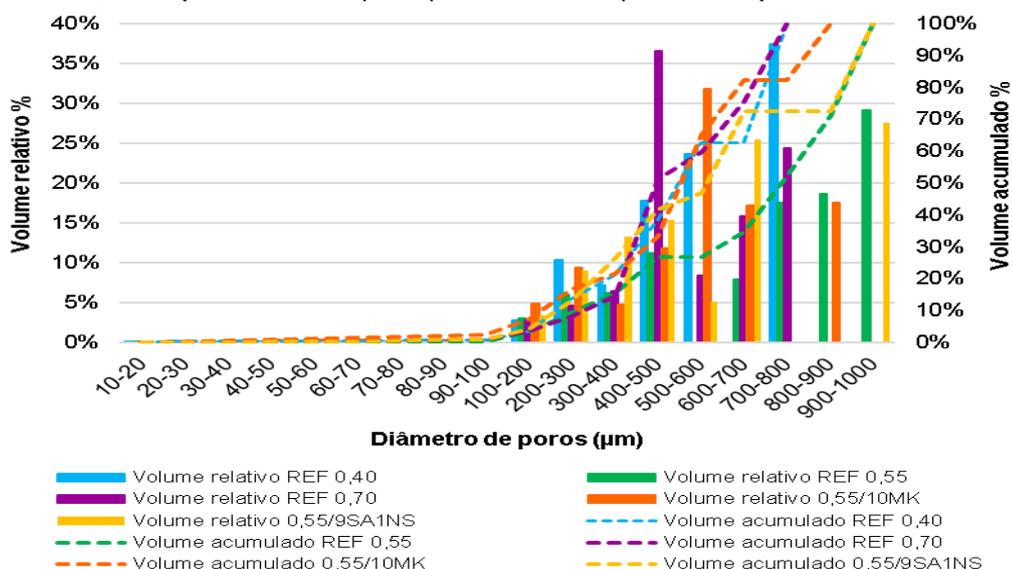
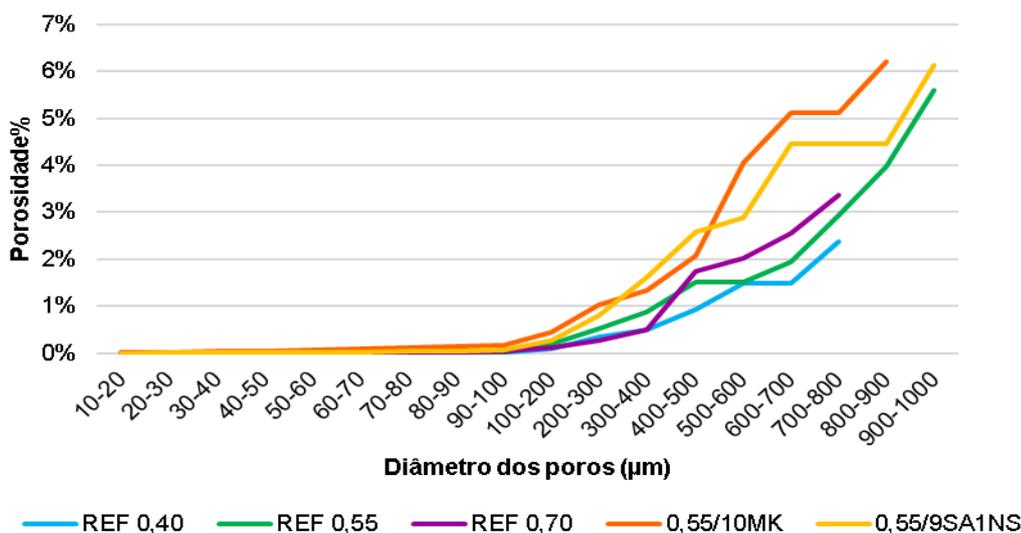
Tabela 4.4 – Valores de porosidade total encontrados para a técnica de μ CT

Amostras	Porosidade total (%) μ CT (5 μ m)	Porosidade total (%) μ CT (1,5 μ m)
REF 0,40	2,38	9,62
REF 0,55	5,61	9,29
0,55/10MK	6,21	13,22
0,55/9SA1NS	6,14	3,44
REF 0,70	3,38	4,22

Partindo para as análises quantitativas, as Figuras 4.14 e 4.15 apresentam graficamente a frequência e o volume de poros para as amostras ensaiadas com resolução de 5 μ m. Os eixos longitudinais foram transformados em medidas de porcentagem, promovendo uma melhor padronização dos resultados para ambas as resoluções. A Figura 4.16 (p. 82) e a Tabela 4.4 apresentam a porosidade total e a evolução dessa porosidade em função dos diâmetros encontrados.

Figura 4.14 – Distribuição de poros e suas frequências para a técnica de μ CT. Resolução/tamanho do voxel de 5 μ m

Nas análises de frequência (Figura 4.14) vê-se poros de 10 μ m a 30 μ m com maior aparecimento no traço REF 0,40. Para análises de volume (Figura 4.15), diâmetros de 800 μ m a 1000 μ m foram observados apenas nos traços REF 0,55, 0,55/10MK e 0,55/9SA1NS, explicando a maior porosidade apresentada por esses traços, reafirmando dados de teor de ar incorporado, certa dificuldade de produção do CP, em virtude de um sistema mais coeso e complexo, o que pode ter gerado falhas de adensamento e de moldagem dos CPs; o aditivo e a quantidade de água que podem não ter produzido um sistema disperso, o que produziu “floculação” e falta de trabalhabilidade, com prejuízos reológicos, produzindo, conseqüentemente, uma microestrutura falha e heterogênea, de maior porosidade.

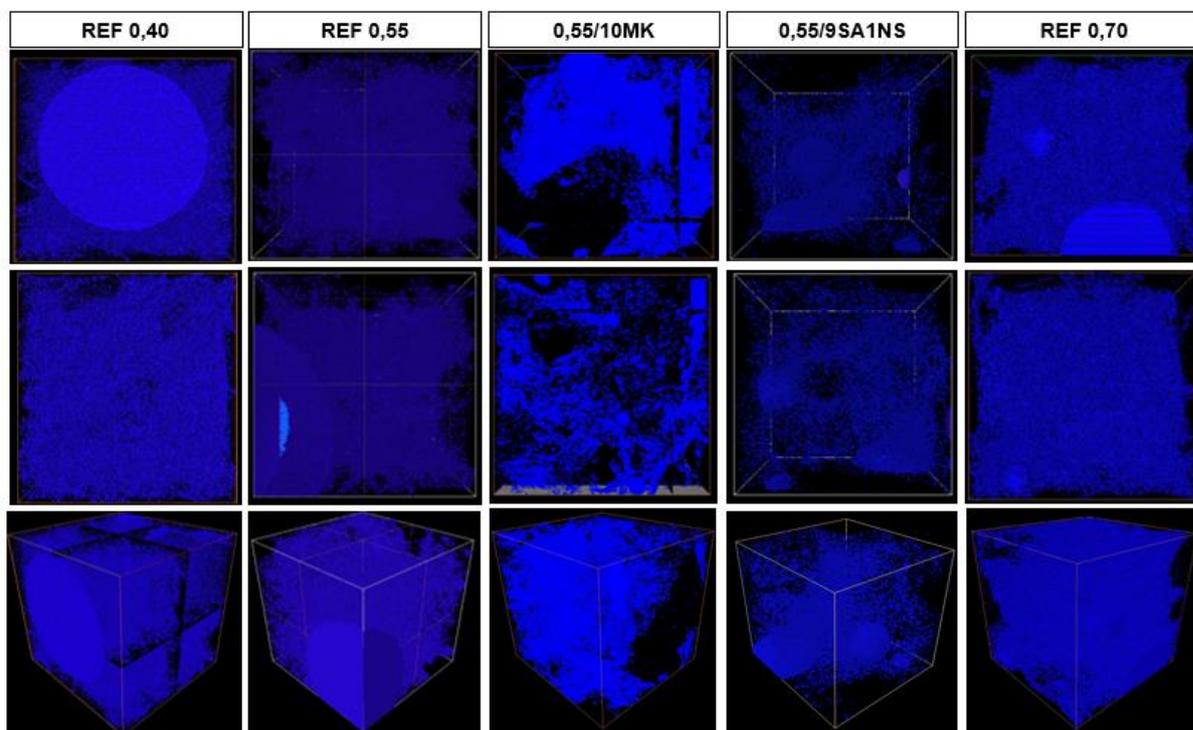
Figura 4.15 – Distribuição e volume de poros para a técnica de μ CT. Resolução/tamanho do voxel de 5 μ mFigura 4.16 – Evolução da porosidade total em função do diâmetro de poros. Resolução/tamanho do voxel de 5 μ m

Os dados de frequência e volume poroso são inversamente proporcionais, isto é, poros menores apareceram em uma frequência maior, no entanto, apenas os grandes poros foram responsáveis pela porosidade captada. Os poros que variam de 10 μ m a 30 μ m chegaram a ocupar 90% da contagem de poros. Contudo, os dados de volume mostram que apenas após o diâmetro de 100 μ m os poros começaram a ocupar volumes consideráveis e efetivamente promover o aumento da porosidade total. A Figura 4.16 confirma tal afirmação.

Iniciando as análises das amostras com resoluções de 1,5 μ m, a Figura 4.17 ilustra a distribuição porosa de cada amostra, com tamanho do voxel pré-estabelecido em 1,5 μ m.

Com tal resolução, observou-se uma distribuição mais fina de poros, assim como houve uma maior percepção da conectividade entre eles.

Figura 4.17 – Visualização 3D do volume poroso estudado. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm , volume amostral igual a 0,7 mm^3



Corroborando a teoria da variabilidade aleatória apresentada anteriormente, nota-se, tanto na imagem quanto nos dados quantitativos que, com um volume amostral pequeno, sendo este o caso, atingir poros muito grandes faz com que a porosidade das amostras se eleve muito em detrimento das demais, conforme evidenciado pela porosidade total apresentada.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentam graficamente a frequência e o volume de poros para as amostras ensaiadas com resolução de 1,5 μm . Seguindo a linha da análise anterior, os dados de frequência e volume poroso continuaram inversamente proporcionais. Além disso, com resoluções menores, a frequência sofreu uma acentuação abrupta, melhor dizendo, a contagem de poros se elevou exponencialmente, sendo possível identificar cerca de 65 mil poros por amostra para essa resolução, em comparação a cerca de mil poros para a resolução anterior.

Figura 4.18 – Distribuição de poros e suas frequências para a técnica de μ CT. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μ m

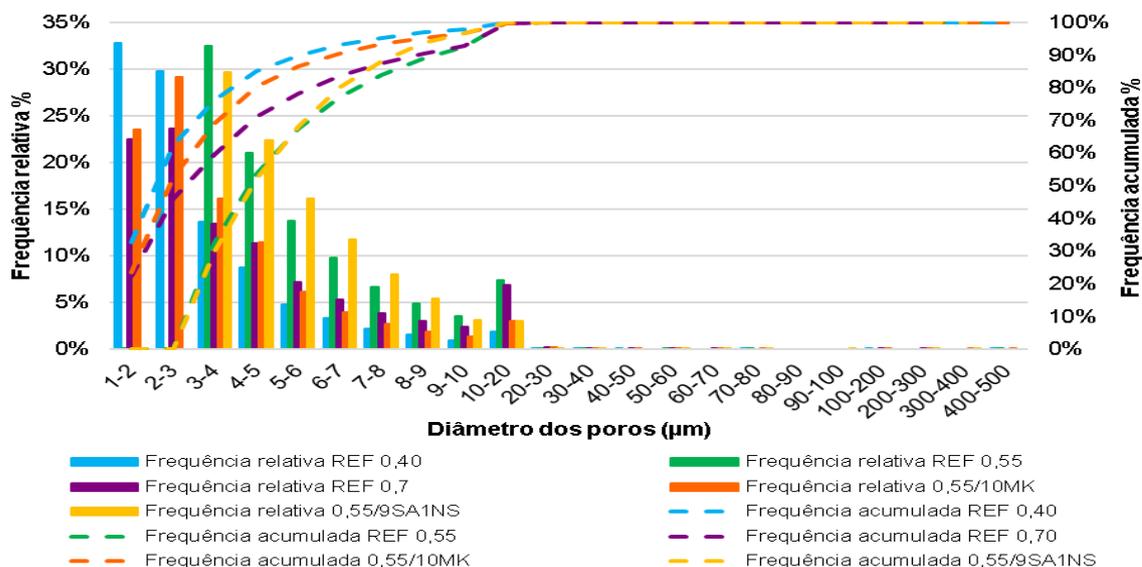
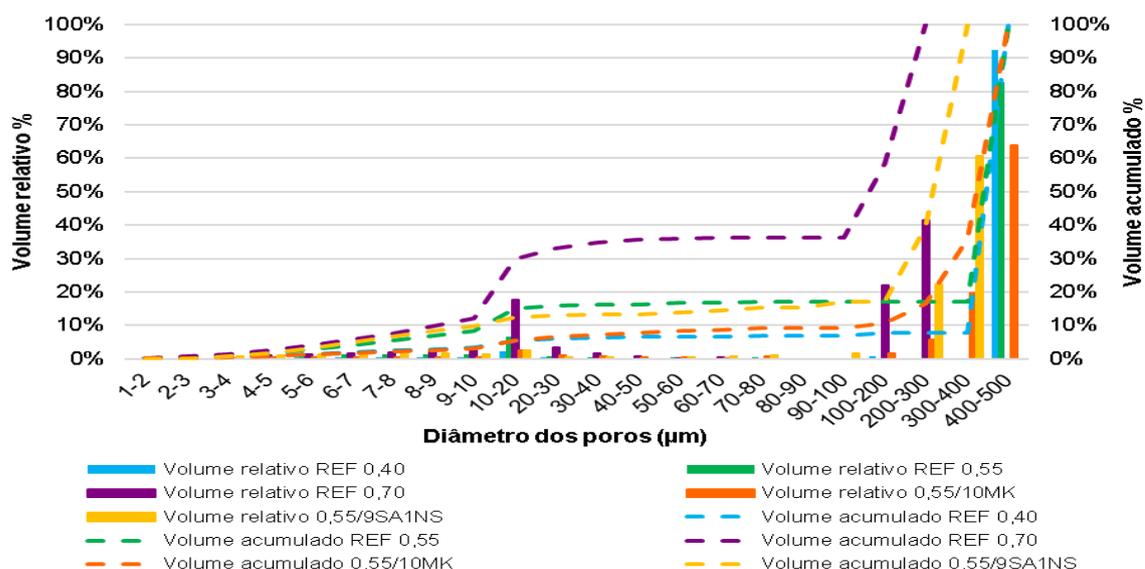
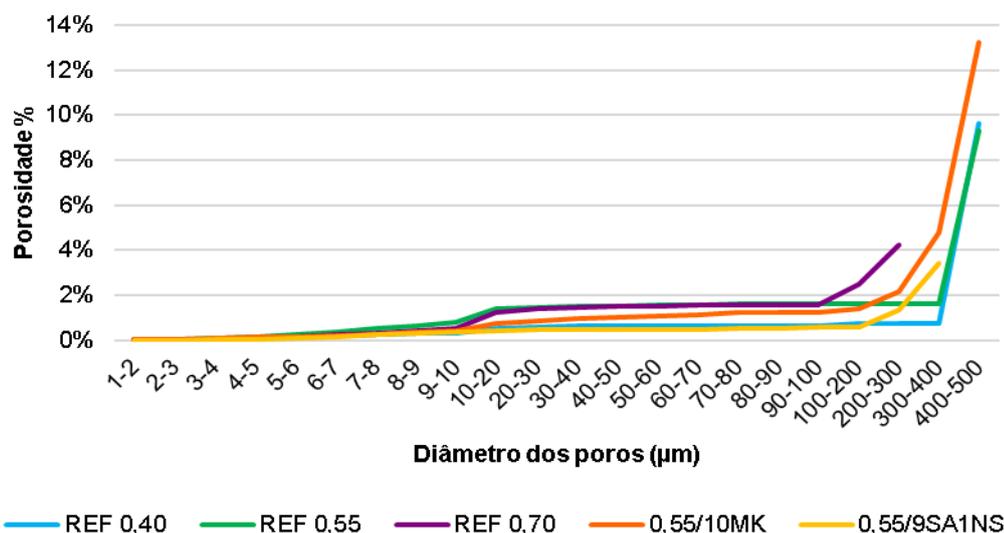


Figura 4.19 – Distribuição e volume de poros para a técnica de μ CT. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μ m



Poros variando de 1 μ m a 3 μ m chegaram a ocupar 60% da contagem absoluta. Contudo, os dados de volume mostram que apenas após 10 μ m os poros começaram a ocupar volumes consideráveis, e que apenas após 100 μ m os volumes cresceram de forma a realmente definir a porosidade total da amostra. A Figura 4.20 confirma tal afirmação.

Figura 4.20 – Evolução da porosidade total em função do diâmetro de poros. Resolução/tamanho do voxel de 1,5 μm



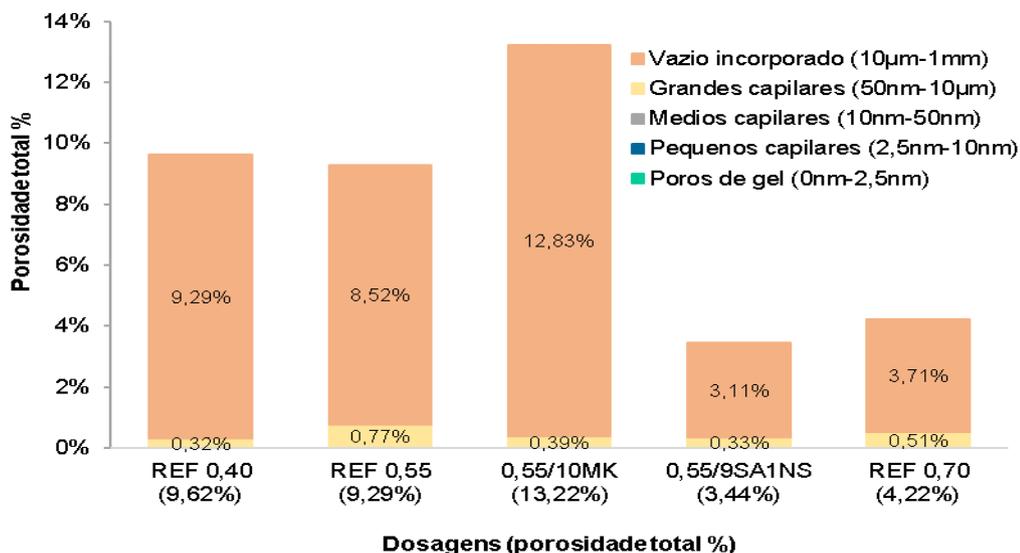
Nas análises de frequência (Figura 4.18) foram observados poros de 1 μm a 3 μm com maior aparecimento no traço REF 0,40 e 0,55/9SA1NS. Nas análises de volume diâmetros de 400 μm a 500 μm foram observados apenas nos traços REF 0,40, REF 0,55 e 0,55/10MK, explicando a maior porosidade total observada para estes traços e reafirmando a variabilidade aleatória presente no método.

Por fim, a Figura 4.21 apresenta a subdivisão de poros adaptada da Tabela 2.1 (p. 21), para todos os traços do estudo. Tal análise teve o intuito de verificar, de modo quantitativo, se existem modificações quanto à distribuição do tamanho de poros. A análise foi feita apenas para a resolução de 1,5 μm , uma vez que a menor resolução (5 μm) apresentava apenas poros de ar, impossibilitando análises entre distribuição porosa.

A porosidade relacionada aos grandes capilares é menor no traço REF 0,40 (0,32%). Os traços contendo adições diminuem os poros capilares em 49% para MK e 57% para SA+NS, quando comparadas com seu traço de referência. Os poros descobertos pela técnica apresentaram uma correlação forte com o teor de ar incorporado medido em ambas as resoluções.

Avaliando apenas os grandes capilares, limitados entre 1,8 μm e 10 μm , é possível dizer que existe uma tendência de aumento com o consecutivo aumento da relação a/c. No entanto, por consequência da limitação inferior a 1,8 μm imposta pela técnica, não é possível dizer que tais constatações seriam as mesmas se os grandes capilares abrangessem todo o espectro definido.

Figura 4.21 – Distribuição percentual dos tamanhos de poros para os diferentes traços de argamassa



4.2. CORRELAÇÕES ENTRE AS TÉCNICAS DE PIM, BET, RMN E μ CT

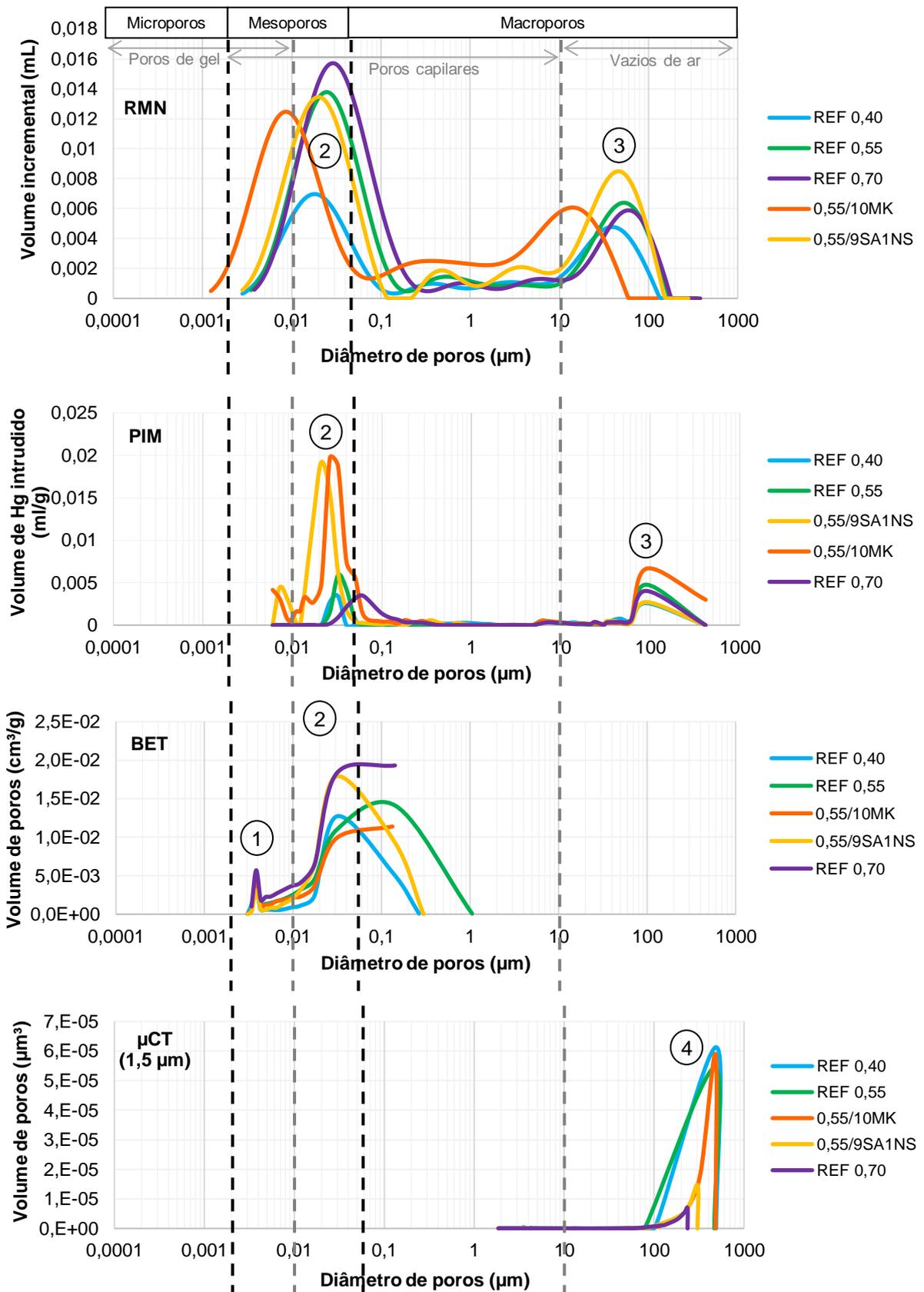
4.2.1 Comparações qualitativas entre as curvas de PIM, BET, RMN e μ CT

Iniciando as análises comparativas entre as técnicas, a Figura 4.22 confronta esquematicamente a distribuição de poros para todas as curvas e métodos, ou seja, sobrepõe as curvas em relação ao seu eixo x. A sobreposição vertical ocorre para que os perfis de distribuição possam ser comparados entre si.

Embora complicada (TIZIOTZIOU *et al.*, 2011), a comparação entre as técnicas indica que o tamanho dos poros obtidos por todas elas está sujeito a paralelismos e convergências. Apesar das particularidades e limitações de cada técnica, é possível observar que os métodos de RMN, PIM e BET têm tendência a captar os mesmos picos, ou picos muito próximos entre si. A técnica de μ CT, no entanto, diferencia-se das demais e suas curvas vêm ao encontro das outras técnicas, no sentido de complementação, e não mais de paralelismo.

Os tamanhos de poros apresentados pela técnica de PIM, seguida pela RMN, ocupam a maior amplitude encontrada entre os métodos. Além de captarem, juntas, a maior faixa de poros, ambas seguem em paralelo e se sobrepõem quase por completo. Todavia, é perceptível que as curvas de RMN captam melhor os pequenos capilares, corroborando os estudos de Muller e Scrivener (2017).

Figura 4.22 – Sobreposição das curvas distribuídas para as quatro técnicas, expressas em diâmetro de poros e seus respectivos volumes de poros captados (resolução de 1,5 μm). Círculos: Tipificam e identificam os picos encontrados para todas as técnicas



Diferentemente da RMN e da PIM, as técnicas de BET e μ CT se apresentam de forma mais contida (mensurando uma menor amplitude de tamanho de poros) e limitadas a uma extremidade gráfica. O volume poroso captado pela técnica de BET está majoritariamente ligado aos mesoporos, isto é, à captação de pequenos e médios capilares. Ainda que limitada aos seus parâmetros, a técnica de BET se apresenta de forma simultânea à RMN e à PIM.

Por outro lado, o volume poroso captado pela técnica de μ CT está completamente ligado aos macroporos. Por ser uma técnica de imagem relativamente não limitada quanto ao tamanho máximo de poros, ela consegue captar os grandes poros que todas as outras técnicas são incapazes, por não depender da acessibilidade do meio penetrante (CNUDE *et al.*, 2009). Dessa forma, como já esclarecido, ela surge como complementação às demais.

De modo breve é possível verificar quatro picos distintos quando todas as técnicas são sobrepostas, eles são evidenciados pelos círculos na Figura 4.22. O primeiro pico (1) é extremamente homogêneo e apresentado somente pela técnica de BET, aparecendo em 0,003 μ m de diâmetro, margem limite para delimitação do espaçamento interlamelar do C-S-H, segundo Mehta e Monteiro (2006). O segundo pico (2), um tanto quanto heterogêneo entre as técnicas de RMN, PIM e BET, aparece em uma margem de aproximadamente 0,01 a 0,05 μ m, representando os médios capilares. O terceiro pico (3) é exclusivo das técnicas de RMN e PIM, aparecendo entre 40 μ m e 100 μ m de diâmetro, representando os vazios de ar incorporado. O quarto pico (4) é apresentado somente por μ CT, aparecendo de 200 μ m a 500 μ m de diâmetro, também representando os vazios incorporados.

Finalmente, é possível dizer que a comparação das curvas por sobreposição gráfica de forma vertical, respeitando as limitações de cada método, é válida para estabelecer uma correlação qualitativa inicial entre as técnicas estudadas.

Nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25, apresenta-se uma comparação da distribuição volumétrica normalizada de poros (%) para todas as técnicas, individualizadas pelos traços. Mediante as análises anteriores, consegue-se transmitir uma melhor percepção com relação ao volume de poros. No entanto, é necessário certa cautela para a comparação entre volumes, uma vez que as técnicas apresentam esquemas diferentes de captação. Deve-se mencionar que a RMN examina a microestrutura dos poros por moléculas de água presente nos poros interconectados e em parte dos isolados e, assim como a μ CT, exibe valores diretos de diâmetro de poros; enquanto a PIM pesquisa a distribuição da garganta dos poros (TIZIOTZIOU *et al.*, 2011).

Assumindo e normalizando os parâmetros de cada técnica, pode-se dizer que, em relação ao volume de poros, as curvas também apresentam paralelismos, sobreposições e complementações.

Nota-se que a técnica de RMN tende a englobar a maior parte dos volumes encontrados pela técnica de PIM, mostrando, na maioria das vezes, maiores volumes de poros, assim como nos estudos de Wang *et al.* (2017). Como já mencionado, tal fato pode ser explicado pela maior captação de poros da RMN, examinando poros interconectados e parte dos isolados. Para todos os traços, a técnica de BET segue em paralelo às citadas anteriormente e, em determinado momento, ela supera até mesmo aos volumes de RMN. Seus picos têm maior correspondência com os picos da técnica de PIM, por se tratar de métodos afins de intrusão de líquidos e gases sobre pressão. Por fim, é notório que a técnica de μ CT apresenta uma complementação absoluta em relação às demais.

Figura 4.23 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra. A) REF 0,40; B) REF 0,55

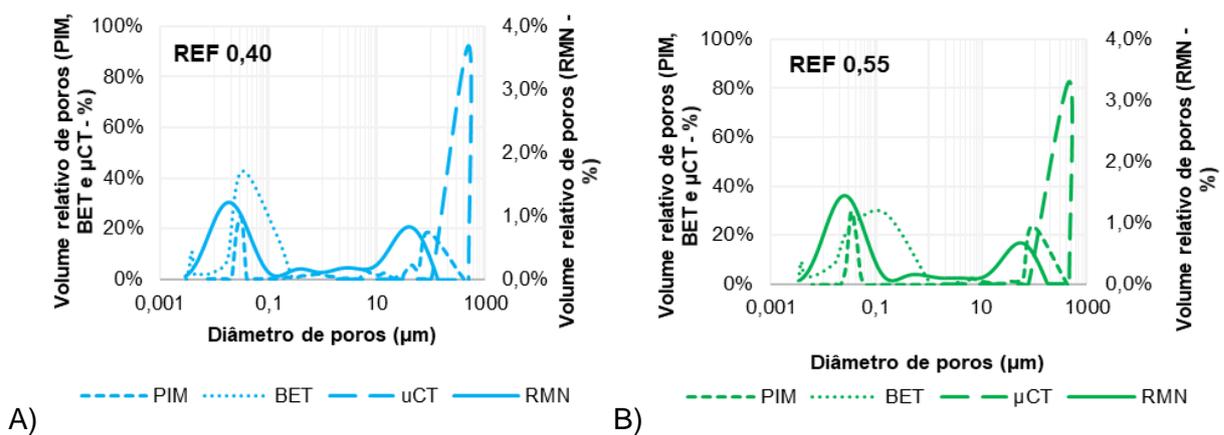


Figura 4.24 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra. A) 0,55/10MK; B) 0,55/9SA1NS

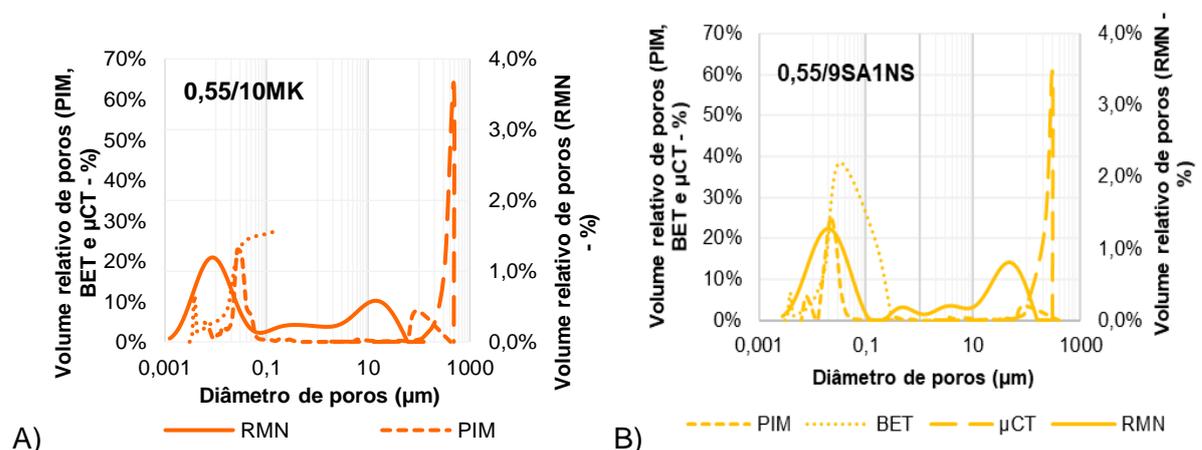
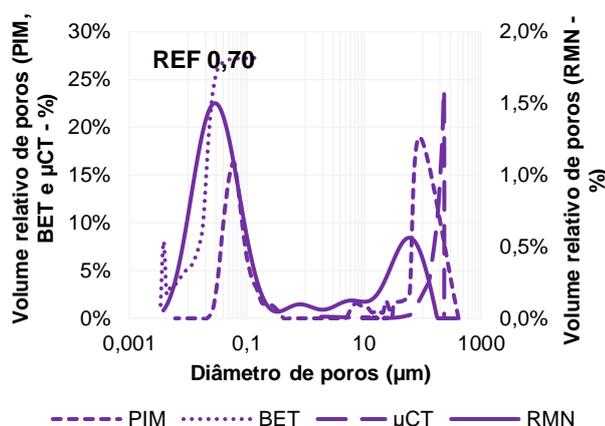


Figura 4.25 – Comparação da distribuição de poros obtida pelas quatro técnicas para a amostra REF 0,70



Visualmente falando, a maior faixa e volume de poros é ocupada pelo conjunto dos valores de RMN e μ CT, já que elas são as técnicas que registram os extremos, mínimos e máximos, de dimensões e volumes de poros. Dessa forma, essas técnicas usadas conjuntamente propiciam a análise de uma ampla gama de tamanho de poros voltada aos sistemas cimentícios porosos. Ambas captam diretamente o diâmetro dos poros, fazendo com que a complementação de seus diâmetros e volume de poros seja adequada.

4.2.2 Porosidade total e correlações quantitativas entre os resultados de PIM, BET, RMN e μ CT

Esta seção abrange, de forma precisa e não mais apreciativa, o comportamento comparativo de todos os métodos no que se refere aos dados de: porosidade total; correlações lineares estabelecidas entre porosidades e propriedades físicas; porcentagens relativas aos tamanhos de poros em relação ao volume total; sobreposição quantitativa entre as técnicas; e, por fim, uma breve discussão no contexto dos poros contributivos para a durabilidade.

Entrando em uma discussão quantitativa sobre os resultados, têm-se todos os dados de porosidade (%) e teor de ar incorporado (%) na Tabela 4.5. As correlações lineares obtidas entre as propriedades estão expostas na Tabela 4.6.

A Tabela 4.5 mostra, de fato, que o método de RMN traz resultados de porosidade quase sempre maiores que as demais técnicas, menos em relação ao método gravimétrico. Os poros com um raio maior que 0,4 mm não podem ser detectados por RMN, pois o líquido presente nesses poros é detectado como água livre (RIFAI *et al.*, 2018), apresentando um tempo de relaxação muito longo para a detecção. Por esse motivo, os dados da porosidade gravimétrica e alguns dados de μ CT se apresentam maiores. As porosidades médias são detectadas em ordem decrescente por: RMN, PIM, BET, μ CT (1,5 μ m) e μ CT (5 μ m).

Tabela 4.5 – Valores de teor de ar e porosidade total (%) medidas e calculados para todas as técnicas

Amostra	Teor de ar incorporado (%)	Relação a/lig	PIM (%)	BET (%)	RMN (%)	Gravimétrico (%)	μ CT (1,5 μ m) (%)	μ CT (5 μ m) (%)
REF 0,40	3,60	0,40	3,11	5,69	8,64	14,80	9,62	2,38
REF 0,55	3,80	0,55	4,09	7,76	14,05	21,80	9,29	5,61
0,55/10MK	4,80	0,55	17,84	7,59	10,37	20,30	13,22	6,21
0,55/9SA1NS	3,80	0,55	15,96	9,20	15,10	17,40	3,44	6,14
REF 0,70	3,00	0,70	4,28	13,23	15,14	22,40	4,22	3,38

Para as técnicas de PIM e RMN, o aumento da porosidade do traço REF 0,55, em relação ao REF 0,40, é sempre muito maior que o acréscimo de porosidade do traço REF 0,70 para com o traço REF 0,55. Esse comportamento também foi observado pelas medidas gravimétricas. Isso mostra que a relação a/c igual a 0,55 já apresenta uma estrutura porosa conectada, que se diferencia muito da relação a/c igual a 0,4, mas pouco ganha da relação a/c igual a 0,7.

Para as técnicas de imagem, o traço REF 0,70 apresentou uma porosidade sempre menor, quando comparado ao REF 0,55. Uma explicação plausível pode estar no baixo teor de ar incorporado para o traço REF 0,70. As outras técnicas apresentaram um comportamento oposto. Os resultados de μ CT apresentaram, ainda, porosidades aumentadas para o traço 0,55/10MK com relação às demais; a mesma explicação pode estar ligada a tal fato, pois o traço apresenta o maior teor de ar incorporado. Uma vez que a μ CT capta majoritariamente os vazios de ar incorporados, é natural que isso aconteça. Tal afirmação pode ser confirmada pela Figura 4.26.

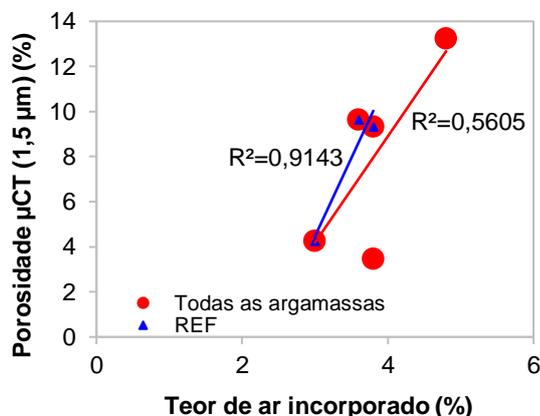
Ao contrário do que se esperava, a inserção de adições minerais apresentou certos desequilíbrios para as medições de porosidade. Para o traço 0,55/9SA1NS, os resultados de porosidade de PIM, BET, RMN e μ CT (5 μ m) se apresentaram maiores que seu traço de referência. O traço 0,55/10MK apresentou o mesmo comportamento para os resultados de PIM e μ CT.

A Tabela 4.6 apresenta o coeficiente de correlação linear (R) e o coeficiente de determinação (R^2) para os dados exibidos na Tabela 4.5. Por meio de cores sinalares é possível observar quais são as correlações fracas, moderadas e fortes para os parâmetros listados acima.

Tabela 4.6 – Correlações lineares (R e R²) entre parâmetros de teor de ar e todas as porosidades

R	Teor de ar incorporado	Relação a/lig	PIM	BET	RMN	Gravimétrico	μCT (1,5 μm)	μCT (5 μm)
Teor de ar incorporado	-							
Relação a/lig	-0,33	-						
PIM	0,74	0,06	-					
BET	-0,56	0,94	-0,07	-				
RMN	-0,45	0,77	0,02	0,77	-			
Gravimétrico	-0,07	0,84	-0,05	0,64	0,59	-		
μCT (1,5 μm)	0,75	-0,47	0,14	-0,68	-0,77	-0,04	-	
μCT (5 μm)	0,67	0,20	0,77	-0,04	0,35	0,33	0,13	-
R ²	Teor de ar incorporado	Relação a/lig	PIM	BET	RMN	Gravimétrico	μCT (1,5 μm)	μCT (5 μm)
Teor de ar incorporado	-							
Relação a/lig	0,11	-						
PIM	0,55	0,00	-					
BET	0,32	0,89	0,00	-				
RMN	0,20	0,60	0,00	0,59	-			
Gravimétrico	0,00	0,71	0,00	0,41	0,35	-		
μCT (1,5 μm)	0,56	0,22	0,02	0,46	0,59	0,00	-	
μCT (5 μm)	0,44	0,04	0,59	0,00	0,12	0,11	0,02	-
Esquematização sinalar de cores para categorização de R:	0,9 a 1,0 positivo ou negativo indica uma correlação muito forte;							
	0,7 a 0,9 positivo ou negativo indica uma correlação forte;							
	0,5 a 0,7 positivo ou negativo indica uma correlação moderada;							
	0,3 a 0,5 positivo ou negativo indica uma correlação fraca;							
	0,0 a 0,3 positivo ou negativo indica uma correlação desprezível.							

Figura 4.26 – Relação entre a porosidade total medida por μCT (1,5 μm) e o teor de ar incorporado à mistura, utilizando toda a amostragem disponível ou apenas os traços de referência

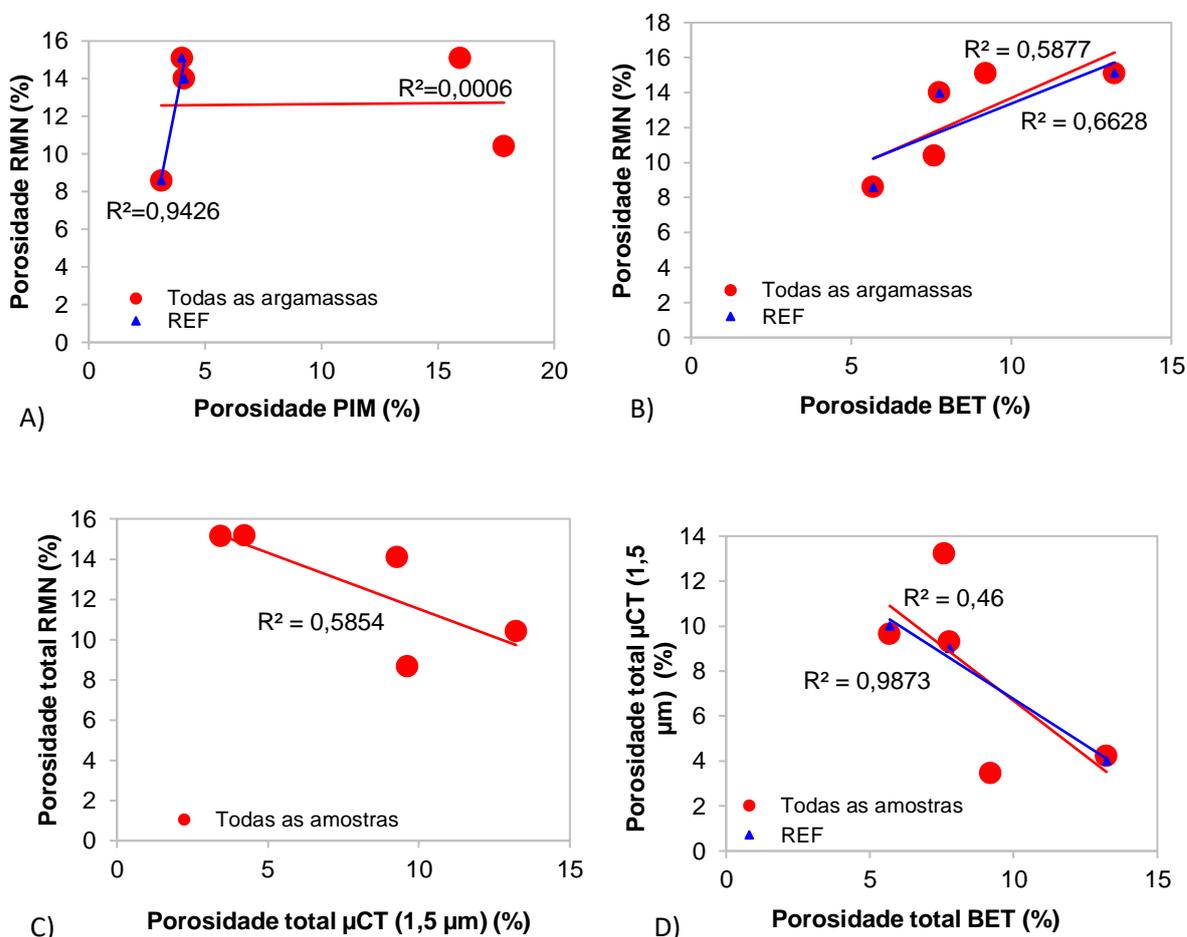


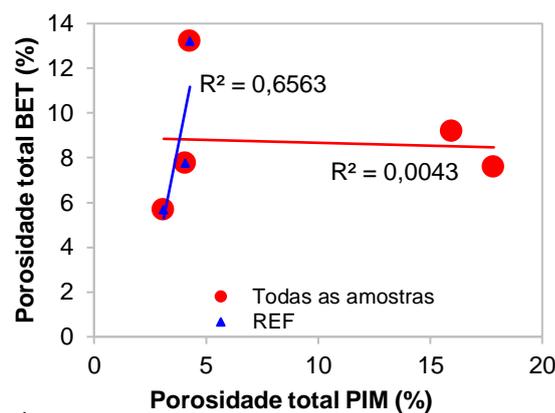
Em uma análise inicial, a técnica de BET é a que melhor se correlaciona com as demais. Ela apresenta boas correlações com métodos como RMN, μCT (1,5 μm) e até mesmo com os resultados gravimétricos. A técnica de RMN também apresenta certa compatibilidade com a

μ CT (1,5 μ m). É possível observar que as técnicas de μ CT (5 μ m) e PIM apresentam boas correlações entre si, porém, são as mais difíceis de obter quaisquer relações lineares com as demais. É válido ressaltar que, embora não haja correlações lineares entre algumas técnicas e parâmetros, outras correlações não lineares podem existir.

Apesar de mostrar em amplitude o contexto de correlações, a Tabela 4.6 (p. 92) não apresenta as particularidades de cada caso. Assim sendo, para entender cada uma das correlações, em uma análise pontual e caso a caso, a Figura 4.27 ilustra todo o quadro das melhores correlações obtidas entre as técnicas.

Figura 4.27 – A) Relação entre a porosidade total medida por RMN e PIM. B) RMN e BET. C) RMN e μ CT (1,5 μ m). D) BET e μ CT (1,5 μ m). E) PIM e BET. Com todas as amostras (círculos vermelhos) ou apenas os traços de referência (REF) (triângulos azuis)





E)

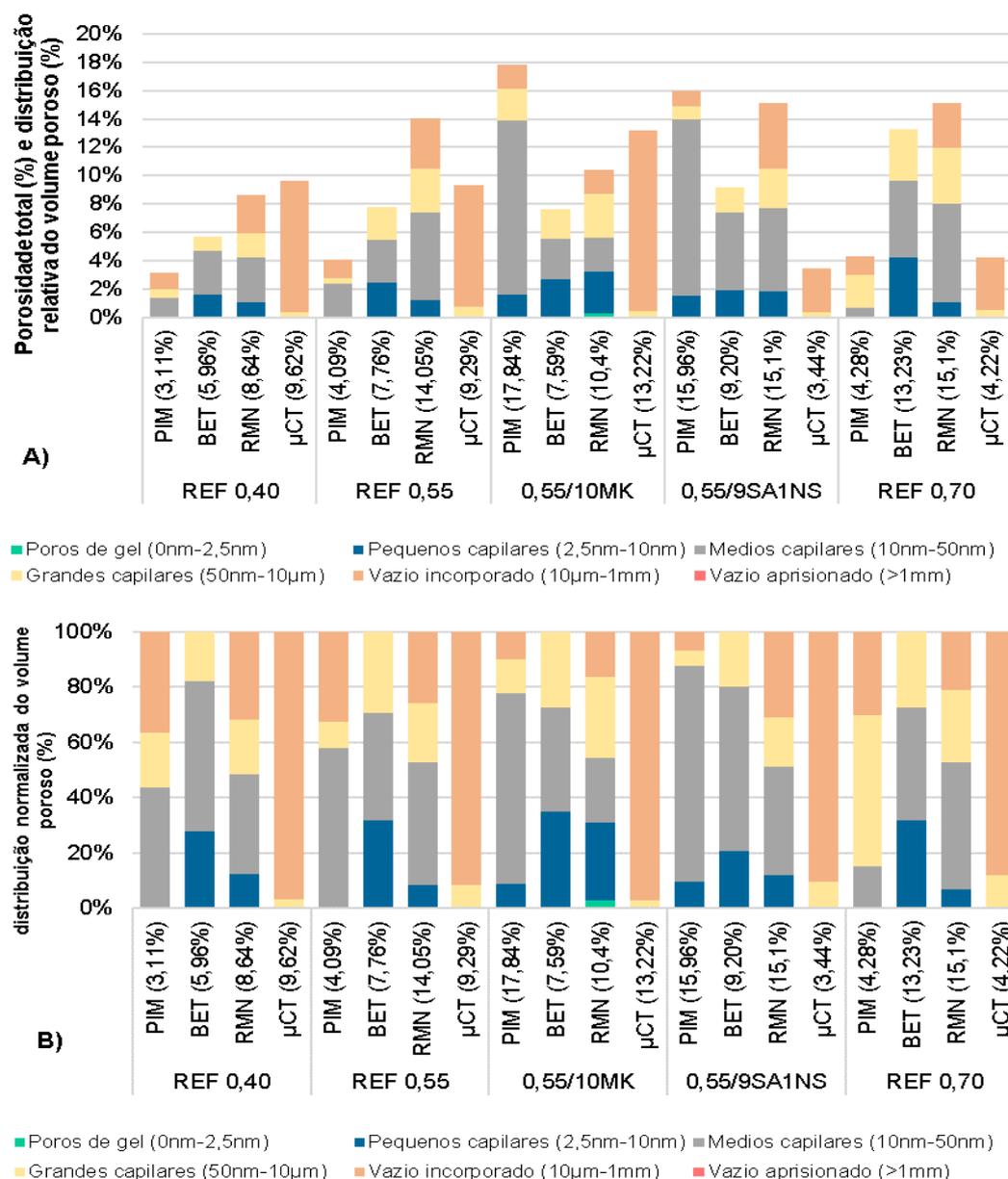
É possível notar que grande parte das correlações é essencialmente melhorada quando as adições saem do escopo de análise. Em alguns casos, os valores de porosidade total obtidos para as amostras 0,55/10MK e 0,55/9SA1NS se comportam como pontos flutuantes, e com a retirada dos traços com adições, o sistema linear exibe melhores correlações. Os autores Moon, Kim e Choi (2006) também apresentam dificuldades em correlacionar parâmetros de durabilidade com a porosidade total de toda a amostra, uma vez que as adições promovem grandes modificações microestruturais nas amostras cimentícias, fato que não ocorre quando o escopo amostral engloba apenas amostras sem adições.

Observando a Figura 4.27 (A, B e C), percebe-se que a técnica de RMN apresenta boas correlações com todas as técnicas estudadas, seja com todo o escopo amostral (BET), ou levando em consideração apenas as argamassas de referência (PIM e μ CT [1,5 μ m]). A mesma afirmação pode ser feita para a técnica de BET. A relação da PIM e μ CT (1,5 μ m) apresenta um $R^2=0,44$ para as amostras REF, apresentando-se apenas como uma correlação moderada.

A fim de se estabelecer correlações entre as particularidades da distribuição e volume poroso, bem como comparar quantitativamente os valores captados entre as técnicas, a Figura 4.28 mostra a porcentagem relativa (A) e normalizada (B) de cada classe de tamanho de poro em relação ao volume total de poros, agrupados por traço. A planilha com todas as informações de distribuição pode ser encontrada no Apêndice B.

Os pequenos capilares (2,5 nm a 10 nm) foram captados em todos os traços pelas técnicas de BET e RMN, já a técnica de PIM conseguiu captá-los apenas para os traços contendo adições. Sendo assim, é certo dizer que BET e RMN são as melhores técnicas para a captação de pequenos poros. Majoritariamente, os resultados de BET se apresentam 30% maiores que os demais. Para a classe de pequenos capilares não foi encontrada nenhuma correlação entre os métodos.

Figura 4.28 – Apresentação gráfica da porcentagem de cada classe de tamanho de poro em relação ao volume total de poros, em função dos traços. A) porosidade total (%) e porcentagem relativa. B) Normalizada



Os médios capilares (10 nm a 50 nm) foram captados em todos os traços pelas técnicas de PIM, BET e RMN. São eles os responsáveis pela maior porcentagem de volume dentro da porosidade das amostras estudadas. Para esta classe, os maiores resultados são provenientes das técnicas de RMN, com valores em média 13% maiores que a técnica de BET. O mesmo aconteceu para a técnica de PIM, quando se compara apenas as argamassas de referência, houve um aumento médio dos valores em 70%. Deve-se notar aqui, no entanto, que a PIM e o BET se referem a poros abertos ou interconectados, enquanto o RMN pode detectar adicionalmente moléculas de água presas em poros isolados o que, portanto,

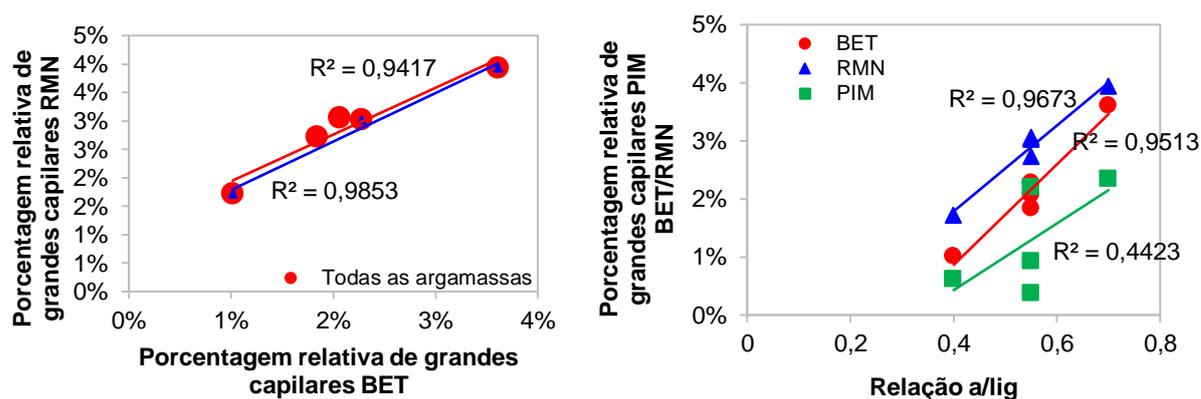
aumenta a sensibilidade da medição (TIZIOTZIOU *et al.*, 2011). Isso explica a maior medição da RMN nos poros capilares.

A PIM, como já comentado, apresenta valores de porosidade total extremamente altos para os traços com adições, valores esses inteiramente alocados na classe dos médios capilares. Relações ditas apenas como moderadas puderam ser encontradas entre as técnicas de BET e RMN ($R^2=0,49$).

Os grandes capilares (50 nm a 10 μm), grandes responsáveis pela interconexão de poros na pasta cimentícia, são captados em todos os traços por todas as técnicas. Para os grandes capilares, a maior captação do volume de poros vem da técnica de RMN, com valores em média 57%, 28% e 84% maiores que os apresentados pelas técnicas de PIM, BET e μCT , respectivamente. Sendo assim, dentro do escopo proposto para este estudo, é certo dizer que a RMN é a melhor técnica para a captação da capilaridade de materiais cimentícios.

Diferentemente dos demais, os grandes capilares apresentaram uma forte correlação entre BET e RMN, ilustrado pela Figura 4.29 (A). Tal correlação positiva não tem relação com o processo de transformação de T_2 em diâmetro de poros pela técnica de BET, uma vez que o intervalo de poros utilizado é diferente do acima citado. A Figura 4.29 (B) também mostra correlações muito fortes de poros capilares com a relação a/lig . Como era de se esperar, os poros capilares se mostraram mais dependentes da relação a/lig do que a porosidade total das amostras.

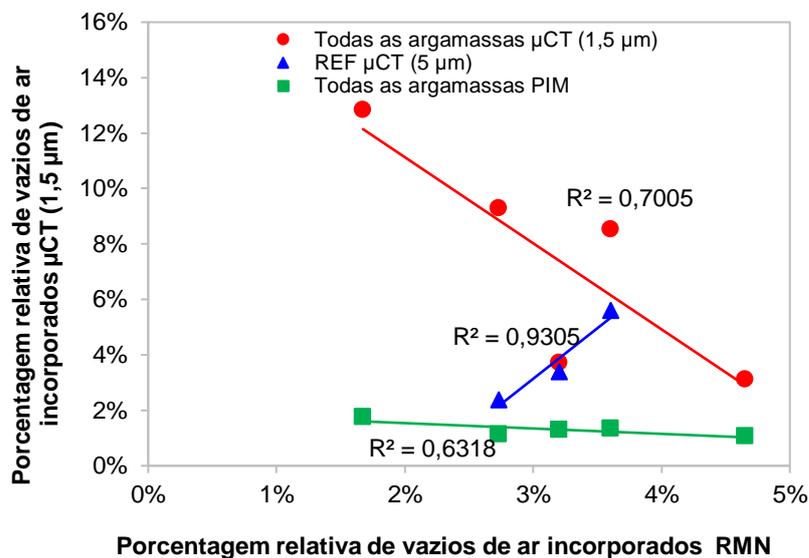
Figura 4.29 – A) Relação entre a porosidade referente ao volume de grandes capilares medida por RMN e BET. B) Relação entre o volume de poros capilar captados por PIM/BET/RMN e a relação a/lig



Os vazios de ar incorporados (10 μm a 1 mm) foram captados em todos os traços pelas técnicas de PIM, RMN e μCT ; naturalmente, os maiores resultados decorrem da técnica de μCT . E, mesmo apresentando uma porosidade muito maior que as demais, ela demonstrou fortes correlações com a técnica de RMN. A Figura 4.30 traz os valores de R^2 encontrados. Para a classe de vazios de ar, a técnica de PIM apresentou correlações moderadas com RMN

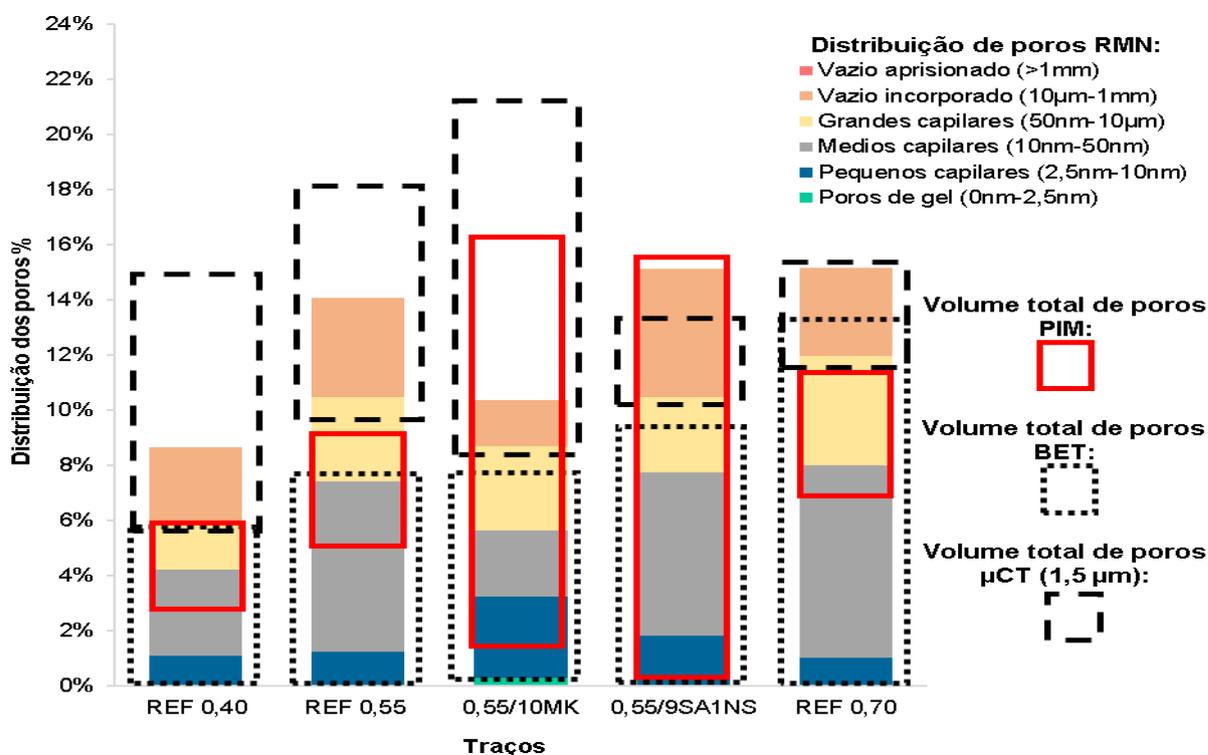
($R^2=0,63$) e μ CT (1,5 μ m) ($R^2=0,54$). Uma planilha com todas as informações de correlação por classes se encontra em Apêndice C.

Figura 4.30 – Relação entre a porosidade referente ao volume de vazios de ar incorporados por RMN e μ CT, com todas as amostras ou apenas os traços de referência



Para finalizar, nota-se que, predominantemente, a técnica de RMN mostra os maiores valores de porosidade total, por isso, foi usada como base para as análises da Figura 4.31. De forma visual, a figura contrasta graficamente a porosidade total alcançada por PIM, BET, RMN e μ CT. É notório que a maior faixa de poros, assim como a maior porosidade total, seria retirada da soma das porosidades obtidas pelas técnicas de RMN e μ CT. Dessa forma, seria possível complementar as duas técnicas, obtendo um valor de porosidade e conhecendo uma distribuição porosa mais próxima possível da situação real.

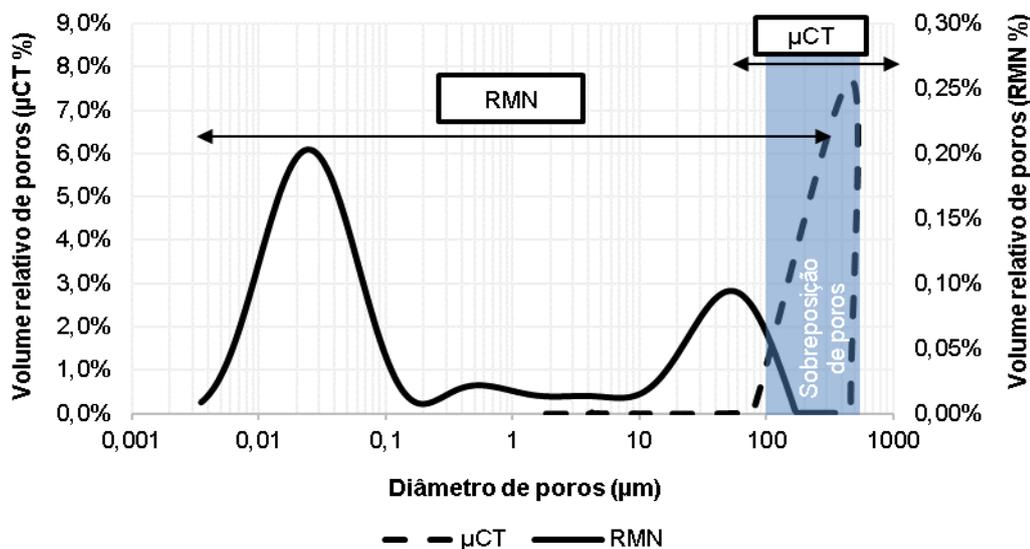
Figura 4.31 – Comparação entre os diferentes volumes de poros medidos por RMN e a porosidade total medida por PIM, BET e μ CT



4.2.3 Complementação entre as técnicas e proposta de porosidade final

Segundo Cnudde *et al.* (2009), as principais razões para as diferenças entre os resultados de porosidade são explicadas pelas diferentes faixas mensuráveis de tamanho de poro, além da base física das medições de cada técnica. Os resultados de porosidade total da Tabela 4.5 (p. 91), presente na seção anterior, atendem a essas limitações. Os autores propõem, então, uma metodologia para a análise do intervalo de sobreposição entre as amostras, em que se compara diretamente os resultados de cada técnica para determinado intervalo. Dessa forma, a porosidade total pode ser calculada pela combinação dos resultados em porcentagem.

Conforme já levantado, as técnicas de RMN e μ CT ocupam, juntas, a maior faixa de diâmetro de poros, por esse motivo, optou-se inicialmente por combiná-las. A faixa de poros sobreposta por RMN e μ CT é esquematicamente visualizada na Figura 4.32. A porosidade total calculada por combinação dos resultados de RMN e μ CT está na Tabela 4.7.

Figura 4.32 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de RMN e μ CT

A Tabela 4.7 exhibe, para cada amostra estudada: a porosidade total da RMN e μ CT (1,5 μ m); a porosidade encontrada para cada método sob a área de sobreposição; a porosidade captada pelos métodos na escolha de escalas; e, por fim, a porosidade final composta pelas duas técnicas, cada uma captando sua faixa de poros. É importante ressaltar que a técnica de μ CT capta além do que foi sombreado como sobreposição, no entanto, apenas a área sombreada tem influência significativa na porosidade da amostra.

Tabela 4.7 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de RMN e μ CT

Amostra	RMN	μ CT	Sobreposição de poros (RMN- μ CT)		Porosidade (%) [1,24 nm-100 μ m] determinada por RMN	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] determinada por μ CT	Porosidade total (%) RMN [1,24 nm-100 μ m] + μ CT [100 μ m-500 μ m]
	Porosidade total (%) [1,24 nm-380 μ m]	Porosidade total (%) [1,5 μ m-500 μ m]	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] RMN	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] μ CT			
REF 0,40	8,64	9,62	0,08 (0,91%) ¹	8,97 (93,2%) ¹	8,56	8,97	17,53
REF 0,55	14,05	9,29	0,38 (2,71%) ¹	7,70 (82,9%) ¹	13,67	7,70	21,37
0,55/10MK	10,37	13,22	0	12,00 (90,8%) ¹	10,37	12,00	22,37
0,55/9SA1NS	15,10	3,44	0,28 (1,87%) ¹	2,86 (83,0%) ¹	14,82	2,86	17,68
REF 0,70	15,14	4,22	0,44 (2,90%) ¹	2,69 (63,6%) ¹	14,7	2,69	17,39

¹ Porcentagem referente ao total de poros

A Figura 4.33 e a Tabela 4.8 apresentam todo o processo para a combinação dos resultados de BET e RMN. Assim como para BET, RMN e μ CT, demonstrado na Figura 4.34 e na Tabela 4.9. Optou-se por não combinar a técnica de PIM, pois seu processo de medição é diferente dos demais.

Figura 4.33 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de BET e RMN

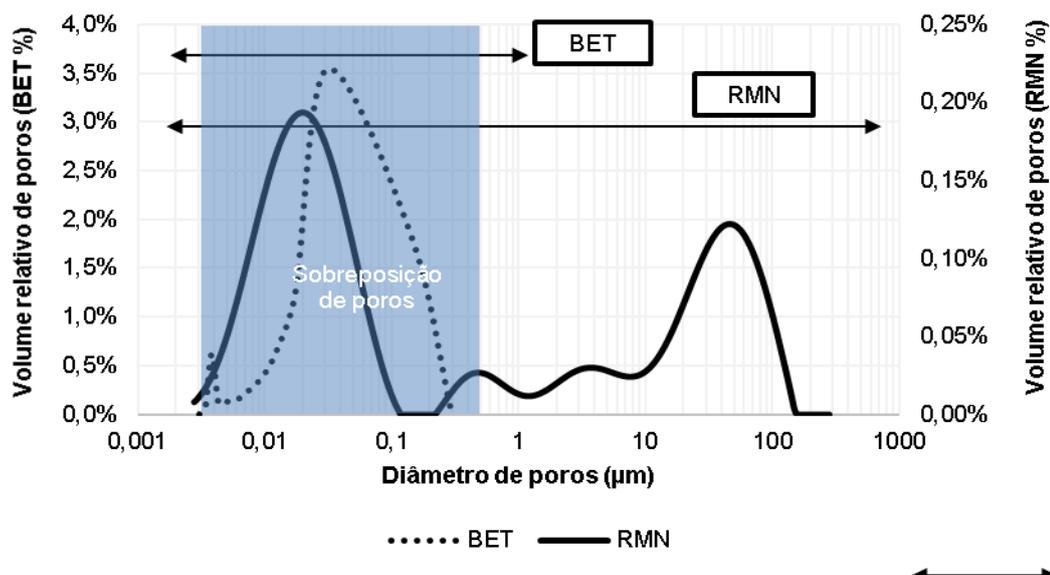


Tabela 4.8 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de RMN e BET

Amostra	BET	RMN	Sobreposição de poros (BET-RMN)		Porosidade (%) [3 nm-0,5 μm] determinada por BET	Porosidade (%) [1,24 nm-380 μm] determinada por RMN	Porosidade (%) [0,5 μm-380 μm] determinada por RMN	Porosidade total (%) BET [3 nm-0,5 μm] + RMN [0,5 μm-100 μm]
	Porosidade total (%) [3 nm-0,5 μm]	Porosidade total (%) [1,24 nm-380 μm]	Porosidade (%) [3 nm-0,5 μm] BET	Porosidade (%) [3 nm-0,5 μm] RMN				
REF 0,40	5,69	8,64	5,69 (100%)	4,97 (57,47%)	5,69	-	3,66	9,35
REF 0,55	7,76	14,05	7,76 (100%)	9,46 (67,32%)	7,76	14,05	4,59	14,05
0,55/10MK	7,59	10,37	7,59 (100%)	6,16 (59,45%)	7,59	-	3,73	11,32
0,55/9SA1NS	9,20	15,10	9,20 (100%)	8,93 (59,15%)	9,20	-	6,15	15,35
REF 0,70	13,23	15,14	13,2 (100%)	11,0 (72,73%)	13,23	-	4,13	17,36

Figura 4.34 – Ilustração esquemática da sobreposição de poros obtida pelas curvas de BET, RMN e μ CT

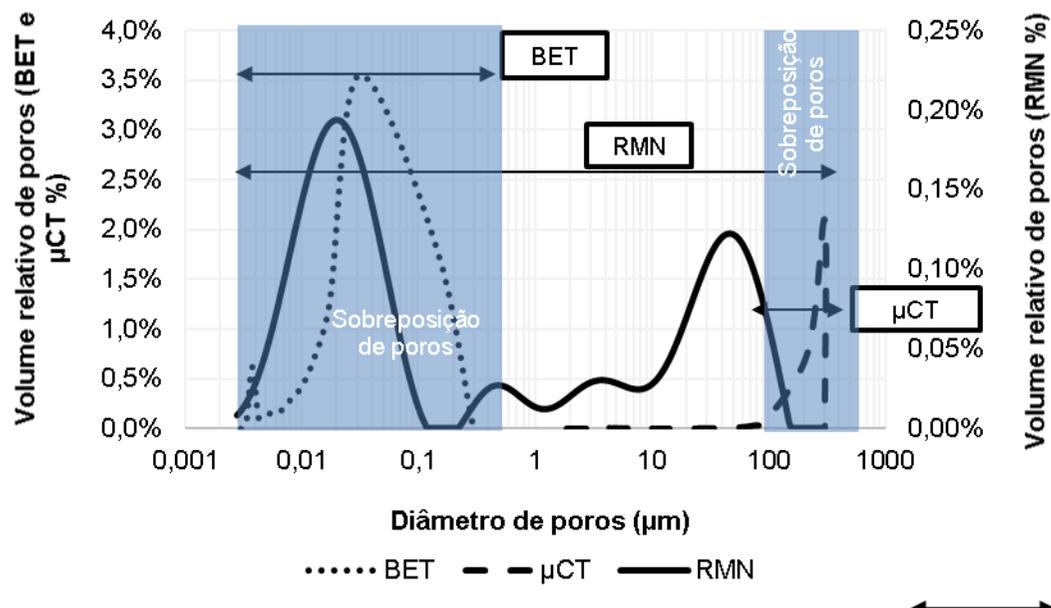


Tabela 4.9 – Comparação entre porosidades obtidas e proposição de porosidade final determinada pelas técnicas de BET, RMN e μ CT

Amostra	BET	RMN	μ CT	Sobreposição de poros (BET-RMN)		Sobreposição de poros (RMN- μ CT)		Porosidade (%) [3 nm-0,5 μ m] determinada por BET	Porosidade (%) [1,24 nm-100 μ m] determinada por RMN	Porosidade (%) [0,5 μ m-100 μ m] determinada por RMN	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] determinada por μ CT	Porosidade total (%) BET [3 nm-0,5 μ m] + RMN [0,5 μ m-100 μ m] + μ CT [100 μ m-500 μ m]
	Porosidade total (%) [3 nm-0,5 μ m]	Porosidade total (%) [1,24 nm-380 μ m]	Porosidade total (%) [1,5 μ m-500 μ m]	Porosidade (%) [3 nm-0,5 μ m] BET	Porosidade (%) [3 nm-0,5 μ m] RMN	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] RMN	Porosidade (%) [100 μ m-500 μ m] μ CT					
REF 0,40	5,69	8,64	9,62	5,69 (100%)	4,97 (57,47%)	0,08 (0,91%)	8,97 (93,2%)	5,69	-	3,59	8,97	18,25
REF 0,55	7,76	14,05	9,29	7,76 (100%)	9,46 (67,32%)	0,38 (2,71%)	7,70 (82,9%)	-	14,05	-	7,70	21,75
0,55/10MK	7,59	10,37	13,22	7,59 (100%)	6,16 (59,45%)	0	12,0 (90,8%)	7,59	-	3,73	12,00	23,32
0,55/9SA1NS	9,20	15,10	3,44	9,20 (100%)	8,93 (59,15%)	0,28 (1,87%)	2,86 (83,0%)	9,20	-	5,87	2,86	17,93
REF 0,70	13,23	15,14	4,22	13,23 (100%)	11,01 (72,73%)	0,44 (2,90%)	2,69 (63,6%)	13,23	-	3,69	2,69	19,61

A porosidade calculada pela combinação das técnicas é aumentada significativamente em todos os casos, no entanto, não é possível obter uma explicação direta entre os valores encontrados e as particularidades de cada traço. Estudos de Cnudde *et al.* (2009) também encontram tal situação. Isso se deve à somatória de porosidades, que carrega em si as variabilidades de cada técnica, fazendo com que não sejam diretamente explicadas por condições simples como relação a/lig ou inserção de finos na mistura.

As Tabelas 4.10 e 4.11 mostram a compatibilização dos valores encontrados e as correlações lineares obtidas entre as propriedades; uma esquematização sinalar representa as correlações fortes e fracas.

Tabela 4.10 – Valores de teor de ar, porosidade total (%) e porosidade calculada para todas as técnicas e combinações

Amostra	Teor de ar incorporado	PIM	BET	RMN	Gravimétrico	μ CT (1,5 μ m)	μ CT (5 μ m)	RMN + μ CT	BET + RMN + μ CT	BET + RMN
REF 0,40	3,60	3,11	5,69	8,64	14,80	9,62	2,38	17,53	18,25	9,35
REF 0,55	3,80	4,09	7,76	14,05	21,80	9,29	5,61	21,37	21,75	14,05
0,55/10MK	4,80	17,84	7,59	10,37	20,30	13,22	6,21	22,37	23,32	11,32
0,55/9SA1NS	3,80	15,96	9,20	15,10	17,40	3,44	6,14	17,68	17,93	15,35
REF 0,70	3,00	4,28	13,23	15,14	22,40	4,22	3,38	17,39	19,61	17,36

Nota-se que a porosidade combinada com melhor relação com o teor de ar incorporado é a RMN+ μ CT ($R^2=0,63$). A combinação BET+RMN é a que melhor se correlaciona com as demais técnicas e com a relação a/lig ($R^2=0,8$). Surpreendentemente, apresenta também correlações muito fortes com ambas as técnicas de origem, mostrando o quão parecidas e correlacionáveis são desde o início. Tudo isso não aconteceu com as demais por conta da inserção da μ CT.

Por outro lado, as relações de RMN+ μ CT e BET+RMN+ μ CT apresentam fortes correlações apenas com a técnica de μ CT. Isso demonstra que a técnica de μ CT, a única que consegue captar os poros de ar, leva consigo sua variabilidade à soma e influencia fortemente os resultados finais.

Tabela 4.11 – Correlações (R e R²) entre parâmetros de teor de ar e todas as porosidades calculadas e combinadas

R	Teor de ar incorporado	PIM	BET	RMN	Gravimétrico	μCT (1,5 μm)	μCT (5 μm)	RMN + μCT	BET + RMN + μCT	BET + RMN
Teor de ar incorporado	-									
PIM	0,74	-								
BET	-0,56	-0,07	-							
RMN	-0,45	0,02	0,77	-						
Gravimétrico	-0,07	-0,05	0,64	0,59	-					
μCT (1,5 μm)	0,75	0,14	-0,68	-0,77	-0,04	-				
μCT (5 μm)	0,67	0,77	-0,04	0,35	0,33	0,13	-			
RMN + μCT	0,79	0,36	-0,35	-0,20	0,44	0,78	0,64	-		
BET + RMN + μCT	0,66	0,28	-0,11	-0,15	0,62	0,73	0,50	0,95	-	
BET + RMN	-0,54	-0,03	0,91	0,96	0,65	-0,78	0,20	-0,28	-0,15	-
R ²	Teor de ar incorporado	PIM	BET	RMN	Gravimétrico	μCT (1,5 μm)	μCT (5 μm)	RMN + μCT	BET + RMN + μCT	BET + RMN
Teor de ar incorporado	-									
PIM	0,55	-								
BET	0,32	0,00	-							
RMN	0,20	0,00	0,59	-						
Gravimétrico	0,00	0,00	0,41	0,35	-					
μCT (1,5 μm)	0,56	0,02	0,46	0,59	0,00	-				
μCT (5 μm)	0,44	0,59	0,00	0,12	0,11	0,02	-			
RMN + μCT	0,63	0,13	0,12	0,04	0,19	0,60	0,41	-		
BET + RMN + μCT	0,44	0,08	0,01	0,02	0,38	0,54	0,25	0,89	-	
BET + RMN	0,29	0,00	0,83	0,93	0,42	0,60	0,04	0,08	0,02	-

Apesar de não seguirem uma tendência tão clara, as combinações podem ser consideradas positivas por alcançar uma porosidade e faixa de poros maior; aproximando-se mais da realidade de materiais cimentícios em serviço.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. CONCLUSÕES

A partir do programa experimental proposto e realizado, é possível listar as seguintes conclusões:

- Dependendo da faixa e estrutura dos poros, os resultados de BET, PIM, RMN e μ CT podem ser mais ou menos representativos, ou seja, dependendo do objetivo buscado e estudado, uma técnica pode se destacar em relação as demais. Os resultados da análise de imagens 3D por μ CT dependem principalmente da sua resolução. Quanto maior a resolução, mais representativos os resultados em 3D serão, contudo, carregarão maior variabilidade volumétrica.
- Os testes de RMN, majoritariamente, captaram uma maior porosidade total para as argamassas estudadas, além disso, é a técnica capaz de abranger a maior faixa de poros. Em vista disso, por ser uma técnica não destrutiva e medir precisamente o diâmetro de poros, o método de relaxometria de RMN pode chegar a uma porosidade mais próxima da realidade, quando comparada com a PIM. Dessa forma, apresenta-se como ótima sucessora da PIM.
- A técnica com melhor correlação linear com o teor de ar incorporado é a μ CT (1,5 μ m, $R^2=0,56$ para toda a amostra ou $R^2=0,9$ para amostras de referência); o teor de ar é considerado, então, o principal fator de influência para os testes de μ CT. Por outro lado, técnicas como RMN e BET, por captarem bem a capilaridade, apresentam fortes correlações com a relação a/lig ($R^2=0,6$ e $R^2=0,89$, respectivamente).
- Devido às diferentes abordagens de cada técnica, é relativamente difícil comparar os resultados dos testes de PIM, BET, RMN e μ CT. Pelo fato de as técnicas terem suas limitações, a correlação direta dos resultados obtidos para porosidade total e distribuição do tamanho dos poros foi dificultada.
- Grande parte das correlações foram essencialmente melhoradas quando as adições saíram do escopo de análise. Dessa forma, a técnica de RMN apresentou boas correlações com todas as outras técnicas estudadas, seja com todo o escopo amostral (BET, $R^2=0,59$) ou levando em consideração apenas as argamassas de referência (PIM, $R^2=0,94$) e (μ CT [1,5 μ m], $R^2=0,58$). A mesma afirmação pode ser feita para a técnica de BET (PIM, $R^2=0,98$) e (μ CT [1,5 μ m], $R^2=0,65$)

- Visando futuros estudos de durabilidade, os grandes capilares apresentaram uma forte correlação entre BET e RMN ($R^2=0,94$). Os poros capilares se mostraram mais dependentes da relação a/lig do que a porosidade total das amostras.
- As técnicas de RMN e μ CT ocupam, juntas, a maior faixa de diâmetro de poros. Ambas são não destrutivas e captam diretamente o diâmetro de poros. Além disso, a μ CT não depende da conectividade entre os poros, o que também pode ser parcialmente argumentado para RMN. Por esses motivos, a combinação das duas é a mais viável. Apesar de não seguir uma tendência tão clara, as combinações entre as técnicas foram consideradas positivas por alcançarem uma porosidade e faixa de poros maior, aproximando-se mais da realidade de materiais cimentícios em serviço.

5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No decorrer da presente pesquisa foram evidenciadas algumas temáticas que merecem um aprofundamento em trabalhos futuros; são elas:

- Buscar a associação da técnica de μ CT com novas técnicas de imagem, como: Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia Óptica, contrastando, assim, resultados 2D e 3D;
- Buscar aprofundamento nas propriedades associadas à durabilidade das estruturas de concreto, como resistência ao ataque por sulfatos, cloretos e carbonatação. Procurando correlacioná-las com a porosidade encontrada para cada método;
- Analisar se há correlações entre os resultados das técnicas de porosidade com as propriedades de fluxo dos materiais, como: permeabilidade à água e ao gás, absorção capilar e difusão, agregando análises por meio de simulações ou modelagens computacionais.

REFERÊNCIAS

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.

ABNT, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - **NBR 15895 - Materiais pozolânicos - Determinação do teor de hidróxido de cálcio fixado - Método Chapelle modificado**. Rio de Janeiro: ABNT: 6 p. 2010.

_____ **NBR 16372 - Cimento Portland e outros materiais em pó - Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método de Blaine)**. Rio de Janeiro: ABNT: 11 p. 2015.

_____ **NBR 16607 - Cimento Portland — Determinação dos tempos de pega**. Rio de Janeiro: ABNT: 4 p. 2017.

_____ **NBR 16605 - Cimento Portland e outros materiais em pó — Determinação da massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT: 4 p. 2017.

_____ **NBR 16697 - Concreto — Cimento Portland - Requisitos**. Rio de Janeiro: ABNT: 12 p. 2018.

_____ **NBR 5738 - Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova**. Rio de Janeiro: ABNT: 9 p. 2015.

_____ **NBR 7211 - Agregados para concreto - Especificação**. Rio de Janeiro: ABNT: 9 p. 2009.

_____ **NBR 7215 - Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão de corpos de prova cilíndricos**. Rio de Janeiro: ABNT: 12 p. 2019.

_____ **NBR 7218 - Agregados — Determinação do teor de argila em torrões e materiais friáveis**. Rio de Janeiro: ABNT: 3 p. 2010.

_____ **NBR 9778 - Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica**. Rio de Janeiro: ABNT: 1 p. 2005.

_____ **NBR NM 53: Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água**. Rio de Janeiro: ABNT: 8 p. 2009.

_____ **NBR NM 248: Agregados – Determinação da composição granulométrica**. Rio de Janeiro: 6 p. 2003.

ALIGIZAKI, K. K. **Pore structure of cement-based materials: Testing, interpretation and requirements**. London and New York: Taylor & Francis, 2006. 387 p.

ALMEIDA, M. A. M. **Contribuição ao estudo da durabilidade e do transporte de fluidos em concretos contendo adições minerais**. 2016. 174 P. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

ASTM, AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **C1069 - Standard Test Method for Specific Surface Area of Alumina or Quartz by Nitrogen Adsorption.** WestConshohocken: ASTM International: 2 p. 2009.

ASTM, AMERICA SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – **C150 - Standard Specification for Portland Cement.** WestConshohocken: ASTM International: 10 p. 2018.

BARRET, E. P.; JOYNER, L. G.; HALANDA, 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, p. 373-380, 1951.

BEDE, A.; SCURTU, A.; ARDELEAN, I. NMR relaxation of molecules confined inside the cement paste pores under partially saturated conditions. **Cement and Concrete Research**, v. 89, p. 56–62, 2016.

BOGUE, R. H. **Calculation of the Compounds in Portland Cement.** Industrial and Engineering Chemistry, v. 1, n. 4, 1929.

BRAKEL, J. V.; HEERTJES, P. M. Analysis of diffusion in macroporous media In terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. **Heat Mass Transfer.**, v. 17, p. 1093-1103, 1974.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-319, 1938.

BUINAK, C. F.; BOSSI, R. H. Applied X-ray computed tomography. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 99, p. 772-774, 1995.

CANTARELLI, G. M. **Percolação de água em protótipos de concreto com elevados teores de escória e cinza volante com adição de cal.** 2017. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2017.

CARMO, H. G.; CARASEK, H.; CASCUDO, O. Métodos de caracterização da porosidade do concreto: Mapeamento Sistemático da Literatura. *In: 3^o Encontro Luso-Brasileiro de Degradação em Estruturas de Concreto Armado*, 2018, São Carlos, São Paulo, Brasil. **Anais:....**, 2018.

CASTRO, A. **Influência das adições minerais na durabilidade do concreto sujeito à carbonatação.** 2003. 236 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2003.

CHEN, X.; WU, S.; ZHOU, J. Experimental study and analytical model for pore structure of hydrated cement paste. **Applied Clay Science**, v. 101, p. 159–167, 2014.

CNUDDE, V.; CWIRZEN, A.; MASSCHAELE, B.; JACOBS, P. J. S. Porosity and microstructure characterization of building stones and concretes. **Engineering Geology**, v. 103, p. 76–83, 2009.

COATES G. R.; XIAO L. Z.; PRAMMER M. G. **NMR Logging Principles and Applications.** Houston: Halliburton Energy Services. 1999. 251 p.

COHEN, M. H.; MENDELSON, K. S. Nuclear magnetic relaxation and the internal geometry of sedimentary rocks. **Journal of Applied Physics**, v. 53, p. 1127, 1982.

COUSSY, O. **Poromechanics**, 2 ed. England: John Wiley & Sons Ltd. 2004. 315 p.

- DANTAS, M. H. O. **Avaliação dos efeitos da adição de nanossílicas em pó e coloidal em pastas de cimento Portland**. 2013. 103 p. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Pernambuco, Caruaru.
- DAY, R. L.; MARSH, B. K. Measurement of porosity in blended cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 18, p. 63-73, 1988.
- DIAMOND, S.; DOLCH, W. L. Generalized Log-Normal Distribution of Pore Sizes in Hydrated Cement Paste. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 38, n. 1, 1972.
- DIAMOND, S. Mercury porosimetry an inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. **Cement and Concrete Research**, v. 30, p. 1517-1525, 2000.
- DONG, H.; GAO, P.; YE, G. Characterization and comparison of capillary pore structures of digital cement pastes. **Materials and Structures**, v. 50, p. 154, 2017.
- DUAN, P.; SHUI, Z.; CHEN, W. SHEN, C. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. **Construction and Building Materials**, v. 44, p. 1–6, 2013.
- DUAN, P.; SHUI, Z.; CHEN, W. SHEN, C. Efficiency of mineral admixtures in concrete: microstructure, compressive strength and stability of hydrate phases. **Applied Clay Science**, v. 83–84, p. 115–121, 2013.
- DUAN, P.; ZHOU, W. Pore Structure and Interfacial Transition Zone of Concrete Blended with Mineral Admixtures under Seawater Environment. **EGJE**, v. 19, 2014.
- EISBERG, R. RESNICK, R. **Quantum Physics**. New York: John Wiley & Sons Inc., 1974.
- ERNST, R.R.; ANDERSON, W. A. Application of Fourier Transform Spectroscopy to Magnetic Resonance. **THE REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS**, v. 37, n. 1, 1966.
- FANG, T.; ZHANG, L.; LIU, N.; ZHANG, L.; WANG, W.; YU, L.; LI, C.; LEI, Y. Quantitative characterization of pore structure of the Carboniferous-Permian tight sandstone gas reservoirs in eastern Linqing depression by using NMR technique. **Petroleum Research**, v. 3, p. 110-123, 2018.
- FAURE, P. F.; CARÉ, S.; MAGAT, J.; CHAUSSADENT, T. Drying effect on cement paste porosity at early age observed by NMR methods. **Construction and Building Materials**, v. 29, p. 496–503, 2012.
- FERREIRA, M. B. **Estudo da carbonatação natural de concretos com diferentes adições minerais após 10 anos de exposição**. 2013. 197 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2013.
- FLANNERY, B. P.; DECKMAN, H. W.; ROBERGE, W. G.; D'AMICO, K. L. Three-Dimensional X-ray Microtomography. **Articles**, v. 237, p. 1439-1444, 1987.
- 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, p. 1467–1477, 2001.

- GE, X.; FRAN, Y.; LIU, J.; ZHANG, L.; HAN, Y.; XING, D. An improved method for permeability estimation of the bioclastic limestone reservoir based on NMR data. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 283, p. 96–109, 2017.
- GIOSUÈ, C.; YU, Q. L.; RUELLO, M. L.; TITTARELLI, F.; BROWERS, H. J. H. Effect of pore structure on the performance of photocatalytic lightweight lime-based finishing mortar. **Construction and Building Materials**, v. 171, p. 232–242, 2018.
- GLADDEN, L. F. Nuclear magnetic resonance in chemical engineering: principles and applications. **Chemical Engineering Science**, v. 49, n. 20, pp. 3339-3408, 1994.
- GRODIZINS, L. OPTIMUM ENERGIES FOR X-RAY TRANSMISSION TOMOGRAPHY OF SMALL SAMPLES. Applications of synchrotron radiation to computerized tomography I. **Nuclear Instruments and Methods**, v. 206, p. 541-545, 1983.
- HASSEN, E. W.; GRAN, H. C.; KVERNBERG, P. O.; PEDERSEN, B. Surface-to-Volume Ratio of Porous Materials Obtained by a Combined Use of NMR and MIP. **Journal Phys. Chem. B**, v. 101, p. 9206-9214, 1997.
- HASSENBRUCH, A. A brief history of x-rays. **Endeavour**, p. 137-141, 2002
- HORNAK, J. P. The basics of NMR. Disponível em: <<http://www.cis.rit.edu/htbooks/nmr/>> Acesso em: 15 de dezembro de 2018.
- JACOBS, P.; SEVENS, E.; KUNNEN, M. Principles of computerised X-ray tomography and applications to building materials. **The Science of the Total Environment**, v. 167, p. 161-170, 1995.
- JUENGER, M. C. G.; SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 78, p. 71–80, 2015.
- KAUFMANN, J.; LOSER, R.; LEEMANN, A. Analysis of cement-bonded materials by multi-cycle mercury intrusion and nitrogen sorption. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 336, p. 730–737, 2009.
- KONTOLEONTOS, F.; TSAKIRIDIS, P. E.; MARINOS, A.; KALOIDAS, V.; KATSIOTI, M. Influence of colloidal nanosilica on ultrafine cement hydration: Physicochemical and microstructural characterization. **Construction and Building Materials**, v. 35, p. 347–360, 2012.
- KORAT, L.; DUCMAN, V.; LEGAT, A.; MIRTIC, B. Characterisation of the pore-forming process in lightweight aggregate based on silica sludge by means of X-ray micro-tomography (micro-CT) and mercury intrusion porosimetry (MIP). **Ceramics International**, v. 39, p. 6997–7005, 2013.
- KORPA, A.; TRETTIN, R. The influence of different drying methods on cement paste microstructures as reflected by gas adsorption: Comparison between freeze-drying (F-drying), D-drying, P-drying and oven-drying methods. **Cement and Concrete Research**, v. 36 p. 634 – 649, 2005.
- KUMAR, R.; BHATTACHARJEE, B. Study on some factors affecting the results in the use of MIP method in concrete research. **Cement and Concrete Research**, v. 33, p. 417–424, 2003.

LANGMUR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. **Eucken**, v. 16, 1918.

LEVITZ, P. Toolbox for 3D imaging and modeling of porous media: Relationship with transport properties. **Cement and Concrete Research**, v. 37, p. 351–359, 2007.

LIAN, C.; ZHUGE, Y.; BEECHAM, S. The relationship between porosity and strength for porous concrete. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 4294–4298, 2011.

LI, D.; LI, Z.; LV, C.; ZHANG, G.; YIN, Y. A predictive model of the effective tensile and compressive strengths of concrete considering porosity and pore size. **Construction and Building Materials**, v. 170, p. 520–526, 2018.

LIMA, I. C. B. **Caracterização de estruturas internas ósseas através das técnicas de Microtomografia computadorizada tridimensional e Fluorescência de Raios x**. 2006. 167 P. Tese (Doutorado COPPE, Engenharia Nuclear). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LOPES, R. T.; RODRIGUES, J. L.; ASSIS, J. T.; JESUS, E. F. O.; OLIVEIRA, L. F. Evaluation of a Microtomography System with an X-ray Microfocus Tube. **Appl. Radiat. Isot.** v. 48, n. 10-12, p. 1437-1442, 1997.

LOWELL, S.; SHIELDS, J. E.; THOMAS, M. A.; THOMMES, M. **Characterization of Porous solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density**. Springer Science, New York, 2004.

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, p. 611–620, 2006.

MA, H.; TANG, S.; LI, Z. New Pore Structure Assessment Methods for Cement Paste. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, 2015.

MACEDO, R. H. **Permeabilidade ao gás em concreto com adições minerais e sua contribuição no campo dos indicadores de durabilidade**. 2018. 165 f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

MARTINS, A. M. **Transporte de Cloretos em Concretos com Adições Minerais e o Desempenho em Relação à Corrosão das Armaduras**. 2016. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.

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, p. 1656–1663, 2010.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concrete: microstructure, properties, and materials**. 3 ed. New York; London: McGraw-Hill, 2006. 684 p.

MITCHELL, J.; WEBBER, J. B. W.; STRANGE, J. H. Nuclear magnetic resonance cryoporometry. **Physics Reports**, v. 461. p. 1-36, 2008.

- MOON, H. Y.; KIM, H. S.; CHOI, D. S. Relationship between average pore diameter and chloride diffusivity in various concretes. **Construction and Building Materials**, v. 20, p. 725–732, 2006.
- MORADIAN, M.; HU, Q.; ABOUSTAIT, M.; LEY, M. T.; HANAN, J. C.; XIAO, X.; SCRERER, G. W.; ZHANG, Z. Direct observation of void evolution during cement hydration. **Materials and Design**, v. 136, p. 137-149, 2017.
- 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, 2017.
- NEVILLE, A. M.; BROOKS, J. J. **Concrete Technology**. 2 ed. London: Pearson Education Limited. 2010. 460 p.
- OLIVEIRA, A. P. 2019. **Microestrutura de concretos contendo sílica ativa e nanossílica**. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- OLLIVIER, J. P.; MASO, J. C.; BOURDETTE, B. Interfacial Transition Zone in Concrete. **ADVANCED CEMENT BASED MATERIALS**, v. 2, p. 30-38, 1995.
- OLLIVIER, J. P.; TORRENTI, J. M.; CARCASSÈS, M. **Physical properties of concrete and concrete constituents**. 1 ed. UK: ISTE and John Wiley & Sons, 2012. 343 p.
- OLLIVIER, J. P.; TORRENTI, J. M.. **A estrutura porosa dos concretos e as propriedades de transporte**. In: OLLIVIER, J. P; VICHOT, A. Durabilidade do concreto. Editores nacionais: CASCUDO, O; CARASEK, H. 1 ed. São Paulo: IBRACON, 2014. 615 p.
- PASSOS, P. M. **Influência das características microestruturais de diferentes metacaulins nas propriedades e microestrutura de concretos**. 2019. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- PATIL, K. K.; PALKOVIC, S. D.; BUMAJDAD, A.; SORIANO, C.; BÜYÜKÖZTÜRK, O. Use of silica fume and natural volcanic ash as a replacement to Portland cement: Micro and pore structural investigation using NMR, XRD, FTIR and X-ray microtomography. **Construction and Building Materials**, v. 158, p. 574–590, 2018.
- PEREIRA, A; LEIDERMAN, R; ALMEIDA, R; BAGUEIRA, R. Experiências na engenharia da UFF com micro tomografia de raios-X. In: XXXVII Iberian Latin-American Congress on Computational Methods in Engineering - CILAMCE, 2016, Brasília, DF, Brasil. **Anais:....**, 2016.
- PERIM, J. R. **Influência do metacaulim na durabilidade de concretos usuais de mercado sujeitos à carbonatação acelerada**. 2013. 176 p. Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia.
- PETKOVIĆ, J.; HUININK, H. P.; PEL, L.; KOPINGA, K. Diffusion in porous building materials with high internal magnetic field gradients. **Journal of Magnetic Resonance**, v. 167, p. 97–106, 2004.

- PIPILIKAKI, P.; BEAZI-KATSIOTI, M. The assessment of porosity and pore size distribution of limestone Portland cement pastes. **Construction and Building Materials**, v. 23, p. 1966–1970, 2009.
- POWERS, T. C.; BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened cement paste, **J. Amer. Concr. Instit**, v. 18, p. 1946-1947, 1946.
- PURCELL, E. M.; TORREY, H. C.; POUND, R. V. Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid. **Physical Review**, v. 69, p. 37-38, 1945.
- RADLINSKI, A. P.; IONNIDIS, M. A.; HINDE, A. L.; HAINBUCHNER, M.; BARON, M.; RAUCH, H.; KLINE, S. R. Angstrom-to-millimeter characterization of sedimentary rock microstructure. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 607–612, 2004.
- RAGAÏ, J.; POYET, T.; BEURROIES, I.; ROUQUEROL, F.; LIEWELLYN, P. Characterising the porous structure of Egyptian mortars using thermoporometry, mercury intrusion porometry and gas adsorption manometry. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.144, p. 435-441, 2002.
- RECHES, Y. Nanoparticles as concrete additives: Review and perspectives. **Construction and Building Materials**, v. 175, n. 483–495, 2018.
- RIFAI, H.; STAUDE, A.; MEINEL, D.; ILLERHAUS, B.; BRUNO, G. In-situ pore size investigations of loaded porous concrete with nondestructive methods. **Cement and Concrete Research**, v. 111, p. 72–80, 2018.
- RITTER, H. L.; DRAKE, L. C. Pore-Size Distribution in Porous Materials. **Industrial and engineering chemistry**, v. 17, n. 12, 1945.
- ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p. 1739-1758, 1994.
- SATO, N. M. N. **Análise da porosidade e das propriedades de transporte de massa de concretos com vistas à avaliação de suas durabilidades**. 1998. 172 p. Tese (doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 1998.
- 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, 2015.
- SCRIVENER, K. L.; SNELLINGS, R.; LOTHENBACH, B. **A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials**. 1 ed. New York: CRC Press Taylor & Francis Group, 2016. 530 p.
- SELLEVOLD, E. J. Mercury porosimetry of hardened cement paste Cured or stored at 97°C. **Cement and concrete research**, v. 4, p. 399-404, 1974.
- SUGIYAMA, T.; PROMENTILLA, M. A. B.; HITOMI, T.; TAKEDA, N. Application of synchrotron microtomography for pore structure characterization of deteriorated cementitious materials due to leaching. **Cement and Concrete Research**, v. 40, p. 1265–1270, 2010.
- TEODORO, R. **Avaliação das características de diferentes metacaulins e sua influência na estrutura interna do concreto e em propriedades ligadas à durabilidade**. 2016. 191p.

Dissertação (Mestrado em Geotecnia, Estruturas e Construção Civil). Escola de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2016.

TIŠLOVA, R.; KOZLOWSKA, A.; KOZLOWSKI, R.; HUGHES, D. Porosity and specific surface area of Roman cement pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 39, p. 950–956, 2009.

TRACZ, T. Open porosity of cement pastes and their gas permeability. **BULLETIN OF THE POLISH ACADEMY OF SCIENCES TECHNICAL SCIENCES**, v. 64, n. 4, 2016.

TUTIKIAN, B. F.; HELENE, P. **Dosagem dos Concretos de Cimento Portland**. In: ISAIA, G. C. **CONCRETO: CIÊNCIA E TECNOLOGIA**. 1 ed. São Paulo: Arte Interativa, 2011, v. I e II. 1946 p.

TZIOTZIOU, M.; KARAKOSTA, E.; DIAMANTOPOULOS, G.; SAPALIDIS, A.; FARDIS, M.; MARAVELAKI-KALAITZAKI, P.; PAPAVALASSIOU, G.; KILIKOGLU, V. Application of ¹H NMR to hydration and porosity studies of lime–pozzolan mixtures. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 139, p. 16–24, 2011.

VALORI, A.; MCDONALD, P. J.; SCRIVENER, K. L. The morphology of C–S–H: Lessons from ¹H nuclear magnetic resonance relaxometry. **Cement and Concrete Research**, v. 49, p. 65–81, 2013.

XU, H.; FAN, Y.; HU, F.; LI, C.; YU, J.; LIU, Z.; WANG, F. Characterization of Pore Throat Size Distribution in Tight Sandstones with Nuclear Magnetic Resonance and High-Pressure Mercury Intrusion. **Energies**, v. 12, p. 1528, 2019.

ZHANG, J.; GUO, J.; LI, D.; ZHANG, Y.; BIAN, F.; FANG, Z. The influence of admixture on chloride time-varying diffusivity and microstructure of concrete by low-field NMR. **Ocean Engineering**, v. 142, p. 94–101, 2017.

ZHANG, M.; HE, Y.; YE, G.; LANGE, D. A.; BREUGEL, K. V. Computational investigation on mass diffusivity in Portland cement paste based on X-ray computed microtomography (ICT) image. **Construction and Building Materials**, v. 27, p. 472–481, 2012.

WANG, Y.; YUAN, Q.; DENG, D.; YE, T.; FANG, L. Measuring the pore structure of cement asphalt mortar by nuclear magnetic resonance. **Construction and Building Materials**, v. 137, p. 450–458, 2017.

WASHBURN, E. W. The dynamics of capillary flow. **Second Series**, v. 17, n. 3, 1921.

WINSLOW, D. N.; DIAMOND, S. **A mercury porosimetry study of the evolution of porosity in Portland cement**. 1 ed. Indiana: JHRP 1969. 43 p.

APÊNDICE

APÊNDICE A – Valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade

Nome do Traço	Resistência a compressão 7 dias (MPa)		σ	CV	Resistência a compressão 28 dias (MPa)		σ	CV	Resistência a compressão 91 dias (MPa)		σ	CV
REF 0,40	59,1	56,80	1,69	0,03	63,20	67,10	2,82	0,04	74,8	74,33	0,88	0,01
	56,2				68,30				73,1			
	55,1				69,80				75,1			
REF 0,55	35,6	36,43	0,62	0,02	43,50	43,13	0,39	0,01	47,9	47,10	0,57	0,01
	37,1				43,30				46,6			
	36,6				42,60				46,8			
REF 0,70	22,1	22,40	0,50	0,02	28,30	28,03	1,00	0,04	30,0	29,97	0,37	0,01
	22,0				26,70				30,4			
	23,1				29,10				29,5			
0,55/10MK	38,10	37,53	1,33	0,04	48,50	46,80	1,21	0,03	53,6	54,63	0,73	0,01
	35,70				45,80				55,2			
	38,80				46,10				55,1			
0,55/9SA1NS	44,00	43,87	0,12	0,00	57,80	60,47	1,89	0,03	62,5	65,23	2,17	0,03
	43,70				61,90				67,8			
	43,90				61,70				65,4			

Nome do Traço	Módulo de elasticidade 7 dias (MPa)		σ	CV	Poisson		Módulo de elasticidade 28 dias (MPa)		σ	CV	Poisson		Módulo de elasticidade 91 dias (MPa)		σ	CV	Poisson	
REF 0,40	29,9	29,70	0,28	0,01	0,16	0,16	30,3	32,97	2,96	0,09	0,15	0,17	32,6	33,33	0,83	0,03	0,17	0,17
	29,3				0,15		37,1				0,19		34,5				0,15	
	29,9				0,16		31,5				0,17		32,9				0,18	
REF 0,55	24,2	23,30	0,67	0,03	0,14	0,12	27,3	26,60	0,62	0,02	0,11	0,13	28,8	27,90	0,67	0,02	0,09	0,10
	23,1				0,11		26,7				0,15		27,2				0,09	
	22,6				0,12		25,8				0,14		27,7				0,11	
REF 0,70	21,7	21,97	1,00	0,05	0,07	0,10	21,5	23,10	1,73	0,07	0,11	0,12	25	25,47	0,88	0,03	0,15	0,12
	20,9				0,14		22,3				0,10		24,7				0,10	
	23,3				0,08		25,5				0,15		26,7				0,10	
0,55/10MK	25,1	25,47	0,45	0,02	0,14	0,13	28,4	29,17	0,76	0,03	0,11	0,14	30,6	29,43	1,87	0,06	0,16	0,14
	25,2				0,09		30,2				0,17		30,9				0,15	
	26,1				0,16		28,9				0,14		26,8				0,10	
0,55/9SA1NS	25,9	25,40	0,45	0,02	0,14	0,13	29,3	28,97	0,69	0,02	0,17	0,16	31,7	31,10	0,99	0,03	0,18	0,17
	24,8				0,10		28,0				0,15		29,7				0,17	
	25,5				0,14		29,6				0,17		31,9				0,16	

APÊNDICE B – Porosidade total e porcentagem relativa de cada classe de tamanho de poro em relação ao volume total de poros

PIM	REF 0,40 (3,11%)	REF 0,55 (4,09%)	0,55/10MK (17,84%)	0,55/9SA1NS (15,96%)	REF 0,70 (4,28%)
Poros de gel (0 nm-2,5 nm)					
Pequenos capilares (2,5 nm-10 nm)			1,60	1,51	
Medios capilares (10 nm-50 nm)	1,36	2,38	12,30	12,47	0,65
Grandes capilares (50 nm-10 µm)	0,62	0,37	2,20	0,92	2,34
Vazio incorporado (10 µm-1 mm)	1,13	1,34	1,74	1,06	1,29
Vazio aprisionado (>1 mm)					
BET	REF 0,40 (5,96%)	REF 0,55 (7,76%)	0,55/10MK (7,59%)	0,55/9SA1NS (9,20%)	REF 0,70 (13,23%)
Poros de gel (0 nm-2,5 nm)					
Pequenos capilares (2,5 nm-10 nm)	1,59	2,47	2,65	1,92	4,20
Medios capilares (10 nm-50 nm)	3,08	3,01	2,88	5,44	5,41
Grandes capilares (50 nm-10 µm)	1,02	2,28	2,06	1,84	3,61
Vazio incorporado (10 µm-1 mm)					
Vazio aprisionado (>1 mm)					
RMN	REF 0,40 (8,64%)	REF 0,55 (14,05%)	0,55/10MK (10,4%)	0,55/9SA1NS (15,1%)	REF 0,70 (15,14%)
Poros de gel (0 nm-2,5 nm)			0,29		
Pequenos capilares (2,5 nm-10 nm)	1,06	1,21	2,92	1,81	1,02
Medios capilares (10 nm-50 nm)	3,13	6,20	2,43	5,92	6,97
Grandes capilares (50 nm-10 µm)	1,72	3,03	3,06	2,73	3,93
Vazio incorporado (10 µm-1 mm)	2,73	3,60	1,67	4,65	3,20
Vazio aprisionado (>1 mm)					
µCT (1,5 µm)	REF 0,40 (9,62%)	REF 0,55 (9,29%)	0,55/10MK (13,22%)	0,55/9SA1NS (3,44%)	REF 0,70 (4,22%)
Poros de gel (0 nm-2,5 nm)					
Pequenos capilares (2,5 nm-10 nm)					
Medios capilares (10 nm-50 nm)					
Grandes capilares (50 nm-10 µm)	0,32	0,77	0,39	0,33	0,51
Vazio incorporado (10 µm-1 mm)	9,29	8,52	12,83	3,11	3,71
Vazio aprisionado (>1 mm)					
µCT (5 µm)	REF 0,40 (2,38%)	REF 0,55 (5,61%)	0,55/10MK (6,21%)	0,55/9SA1NS (6,14%)	REF 0,70 (3,38%)
Poros de gel (0 nm-2,5 nm)					
Pequenos capilares (2,5 nm-10 nm)					
Medios capilares (10 nm-50 nm)					
Grandes capilares (50 nm-10 µm)					
Vazio incorporado (10 µm-1 mm)	2,38	5,61	6,21	6,14	3,38
Vazio aprisionado (>1 mm)					

APÊNDICE C – Correlações completas entre técnicas para todas as classes de poros

Pequenos Capilares					Pequenos Capilares				
R	PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)	R ²	PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)
PIM	-				PIM	-			
BET	-	-			BET	-	-		
RMN	-	-0,13	-		RMN	-	0,02	-	
μ CT (1,5 μ m)	-	-	-	-	μ CT (1,5 μ m)	-	-	-	-
Médios Capilares					Médios Capilares				
	PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)		PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)
PIM	-				PIM	-			
BET	0,08	-			BET	0,01	-		
RMN	-0,34	0,70	-		RMN	0,12	0,49	-	
μ CT (1,5 μ m)	-	-	-	-	μ CT (1,5 μ m)	-	-	-	-
Grandes Capilares					Grandes Capilares				
	PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)		PIM	BET	RMN	μ CT (1,5 μ m)
PIM	-				PIM	-			
BET	0,64	-			BET	0,41	-		
RMN	0,68	0,97	-		RMN	0,46	0,94	-	
μ CT (1,5 μ m)	-0,23	0,45	0,45	-	μ CT (1,5 μ m)	0,05	0,20	0,20	-
Ar incorporado					Ar incorporado				
	PIM	RMN	μ CT (1,5 μ m)	μ CT (5 μ m)		PIM	RMN	μ CT (1,5 μ m)	μ CT (5 μ m)
PIM	-				PIM	-			
RMN	-0,79	-			RMN	0,63	-		
μ CT (1,5 μ m)	0,73	-0,84	-		μ CT (1,5 μ m)	0,54	0,70	-	
μ CT (5 μ m)	0,41	0,16	0,12	-	μ CT (5 μ m)	0,16	0,03	0,01	-
Esquematização sinalar de cores para categorização de R:	0,9 para mais ou para menos indica uma correlação muito forte; 0,7 a 0,9 positivo ou negativo indica uma correlação forte; 0,5 a 0,7 positivo ou negativo indica uma correlação moderada; 0,3 a 0,5 positivo ou negativo indica uma correlação fraca; 0 a 0,3 positivo ou negativo indica uma correlação desprezível.								