UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL

“FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS DE PASTA DE CIMENTO *PORTLAND* COM POROSIDADE ORIENTADA POR *FREEZE-CASTING*”

Autor: Leandro Henrique Moura Silva

Orientador: Dr. Manuel Houmard

Co-orientadora: Dr[a]. Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte

Dezembro/2017

Leandro Henrique Moura Silva

“FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS DE PASTA DE CIMENTO *PORTLAND* COM POROSIDADE ORIENTADA POR *FREEZING-CASTING*”

Dissertação apresentada a Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Materiais de Construção Civil. Linha de pesquisa: Resíduos como materiais de Construção Civil.

Orientador: Prof. Dr. Manuel Houmard

Co-orientadora: Prof. Dr^{a}. Augusta Cerceau Isaac Neta

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2017

Leandro Henrique Moura Silva

“FABRICAÇÃO DE ESTRUTURAS DE PASTA DE CIMENTO *PORTLAND* COM POROSIDADE ORIENTADA POR *FREEZING-CASTING*”

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Construção Civil do Departamento de Engenharia de Materiais e Construção da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Belo Horizonte, 11 de dezembro de 2017.

_____

Profª. Drª. Maria Teresa Paulino Aguilar
Coordenadora do Programa de Pós-graduação em Construção Civil

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Manuel Houmard
Orientador - UFMG/DEMC

_____

Profª. Drª. Augusta Cerceau Isaac Neta
Co-orientadora UFMG/DEMET

_____

Prof. Dr. Eduardo Henrique Martins Nunes
UFMG/DEMET

_____

Prof. Drª. Agda Aline Rocha de Oliveira
JHS Laboratório Químico Ltda.

Não comece algo que não vá terminar.

O diferente é só questão de conhecimento, à medida que se conhece o diferente se torna normal.

Dedico este trabalho a minha mãe.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar agradecendo àquele que tornou esse trabalho possível, ao meu professor orientador Doutor Manuel Houmard, pela paciência que teve comigo durante esses dois longos anos que pareciam não terminar, me ensinando tudo que podia. Eu preciso reconhecer que sem você o trabalho jamais seria possível. Muito obrigado pela amizade e por ser essa inspiração para os seus alunos. Uma humildade que eu nunca havia visto antes, junto a inteligência que possui, acabou por te tornar um ídolo meu.

Gostaria de fazer um agradecimento especial a Professora Doutora Augusta Isaac, se eu fui capaz de concluir o trabalho e apresentar resultados foi graças a ela, muito obrigado.

Ao Professor Dr. Roberto Braga por ter estado presente e ajudado sempre que necessário no desenvolver do trabalho.

Ao Mestre e futuro Dr. Douglas Fernandes de Souza por ter me ajudado sempre que necessário, com empresta de equipamentos, mão de obra e ensinamentos.

A Mestre e futura Dra Dayana Cristina Silva Garcia que sempre se propôs a ajudar na execução de todas as etapas do trabalho, transmitindo sempre seu conhecimento e sendo uma amiga incrível em todos os momentos da minha vida na UFMG.

Ao Professor e futuro Dr. Luciano Emerich Faria, por ter me inspirado a buscar o melhor de mim.

A Professora Dra. Maria Teresa Paulino, por abrir meus olhos para um mundo de descobertas incríveis.

A Taise Leal, que sempre foi uma inspiração de vida pra mim, e contribuiu muito para a finalização deste trabalho.

A Aretha que foi um suporte psicológico nos textões enviados pelo whatsapp nas madrugadas da vida, durante toda essa minha passagem pela UFMG.

Aos amigos de laboratório que levarei um pouco deles para toda a minha vida, Laisa, Suellen, Hugo, Laura, Isabela e Cláudio, pelas conversas, ensinamentos e amizade.

A toda galera do Grifo, em especial meu time de vôlei, por ter sido minha família quando eu precisava, muito obrigado, fui, sou e serei, muito feliz graças a vocês.

Agradeço muito a Ariela e William pela amizade, ajuda e sempre que possível facilitando a minha vida.

Agradeço ao departamento de metalurgia, o laboratório do professor Vicente Tadeu Lopes Buono, por ter fornecido sempre que solicitado o nitrogênio líquido e INCT-Acqua por ter permitido e possibilitado a utilização do liofilizador.

A futura engenheira metalúrgica Paula, que se dispôs a ajudar para realizar a análise das imagens da microtomografia de raios X.

Existe uma pessoa que nada o que eu escrever, será capaz de descrever a gratidão que eu sinto por ela. Irei então expor e eternizar o meu sentimento nesse parágrafo. Agradeço a ela pois, não consigo imaginar minha vida se eu não tivesse tido ela, sem a sua influência e presença constante. Não consigo prever onde estaria. Se hoje sou o que sou e é porque tenho você em minha vida, me apoiando mesmo que isso me leve para longe de você. Eu mais do que nunca agradeço a minha mãe Cida Moura que é a pessoa responsável pela minha existência e responsável por grande parte do homem que me tornei. Nesse

trabalho como em toda a minha vida ela foi importante, e eu não poderia deixar de te dizer isso mãe: muito obrigado.

As minhas irmãs, Ana Elisa e Maria Gabriela pelo companheirismo.

Ao Programa de Pós Graduação em Construção Civil e Materiais pela formação acadêmica e por ter me tornado mais humano durante esses dois anos.

A CAPES pela bolsa concedida.

E finalmente a Universidade Federal de Minas Gerais, que me possibilitou além de um aprendizado amplo, um desenvolvimento pessoal, hoje sou uma pessoa melhor porque tive a oportunidade aqui dentro de conviver com pessoas incríveis.

O MEU MUITO OBRIGADO!

RESUMO

O cimento *Portland* tem sido um material utilizado na construção civil desde a sua descoberta até hoje. Suas características e propriedades são bem conhecidas, difundidas e utilizadas em todo o planeta, entretanto a cada dia novas utilizações e aplicabilidade do cimento são desvendadas. Um exemplo disso, é que a porosidade no cimento pode possibilitar o surgimento de novas aplicações como isolante térmico e/ou acústico, alguns tipos específicos de filtros podendo separar fases e realizar a dessalinização da água, confecção de pavimentos permeáveis, assim como, em alguns segmentos de pesquisas que necessitam de materiais com porosidade conhecida e dimensionada. O processo de produção do material poroso dá a ele, diferente formato estrutural e propriedades únicas. Entre outros, existe um processo de estruturação de porosidade orientada que tem sido muito difundido atualmente e que tem apresentado bons resultados com a sua utilização: o *freeze-casting*. Esse processo possibilita a orientação da porosidade, seguindo o gradiente de temperatura, através do congelamento de uma suspensão fluida com uma determinada concentração de partículas sólidas. Nesse contexto foram estudadas diversas proporções de água e cimento *Portland* junto com dispersante para encontrar as proporções que tornassem a solução a mais fluida possível, para facilitar e permitir a orientação da porosidade através da solidificação no congelador ou utilizando nitrogênio líquido. As estruturas foram comparadas às endurecidas por um processo convencional sem orientação. Os corpos de prova foram analisadas para caracterizar a densidade, porosidade total (quantidade de vazios), resistência a compressão e estrutura 3D usando a microtomografia de raios X. Os resultados foram promissores, o processo de orientação aplicado ao cimento *Portland* foi um sucesso e demonstraram um aumento na resistência à compressão das amostras orientadas por *freeze-casting* com nitrogênio líquido, quando comparado ao processo convencional, assim como um aumento na porosidade aberta da estrutura.

Palavras-chave: *Cimento Portland, Freeze-casting, Estruturas porosas, Materiais de construção.*

ABSTRACT

Portland cement has been a material used in civil construction since its discovery until today. Its characteristics and properties are already well known, widespread and used all over the planet. Every day new uses and applicability of the cement are discovered. An example of this is that the presence of porosity in the cement can enable the emergence of new applications, such as thermal insulation, acoustic, some specific types of filters to separate phases and perform water desalination, fabrication of permeable pavements, as well as in some segments of researches that need materials with controlled and dimensioned pores. The process to produce the porous material is principally responsible to its unique structures and properties. Among others, there is a process to structure oriented porosity that has been very widespread nowadays and that has presented good results with its use: the freeze-casting. This process enables the porosity orientation, following the temperature gradient, by freezing a fluid suspension with a certain concentration of solid particles. In this context, several proportions of water, cement and dispersant, were studied to find the proportions that made the solution as fluid as possible, to facilitate and allow the orientation of the porosity through solidification in freezer or using liquid nitrogen. The specimens were tested to characterize their density, total porosity (number of voids), compression strength test and 3D structures by x-ray microtomography. The results were promising, the orientation process applied to the cement was a success and demonstrated an increase of the compressive strength of the freeze-casting oriented samples with liquid nitrogen, when compared to the conventional process, as well as an increase in the open porosity of the structure.

Keywords: *Portland cement, Freeze-casting, Porous structures, Construction materials.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS ..... **x**
LISTA DE TABELAS ..... **xiv**
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS ..... **xv**
LISTA DE SÍMBOLOS ..... **xvii**
1. INTRODUÇÃO **1**
2. OBJETIVOS **3**
2.1. OBJETIVO GERAL **3**
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS **3**
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA **4**
3.1. MATERIAIS POROSOS **4**
3.2. MÉTODOS DE FABRICAÇÃO DE MATERIAIS POROSOS **8**
3.2.1. Direct foaming (Espumação) *8*
3.2.2. Réplica *9*
3.2.3. Sinterização parcial *9*
3.2.4. Material de sacrifício *10*
3.3.* PROCESSO *FREEZE-CASTING **10**
3.4. MATERIAIS POROSOS NO SETOR DA CONSTRUÇÃO CIVIL **16**
3.5.* CIMENTO *PORTLAND **17**
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL **28**
4.1. MATERIAIS **30**
4.1.1. Cimento *30*
4.1.2. Superplastificante *31*
4.1.3. Água *32*
4.1.4. Nitrogênio líquido *32*
4.2. PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES **32**
4.3. MOLDAGEM DOS CORPOS DE PROVAS **34**
4.3.1. Solidificação sem orientação *36*
4.3.2. Solidificação usando N_2 líquido *37*
4.3.3. Solidificação em congelador *38*

4.4. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS 40
4.4.1. Medidas de porosidade e densidade 40
4.4.2. Microtomografia computadorizada de raios-X 43
4.4.3. Testes de resistência à compressão 43
5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS 45
5.1. MICROGRAFIA 45
5.1.1. Microscopia ótica 45
5.1.2. Microtomografia computadorizada de raios-X 49
5.2. POROSIDADE E DENSIDADE 54
5.2.1. Porosidade 54
5.2.2. Densidade 58
5.3. RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO 59
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES 64
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 3.1 – SEÇÃO TRANSVERSAL ESQUEMÁTICA DE UM MATERIAL POROSO. AS LETRAS REPRESENTAM OS POROS OU ÁREAS, "A" PORO FECHADO, "B", "C", "D", "E" E "F" POROS ABERTOS E "G" RUGOSIDADE (ROUQUEROL, *ET AL.* 1974) 6

FIGURA 3.2 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DIFERENTES TIPOS DE MICROESTRUTURA. 7

FIGURA 3.3 – EQUIPAMENTO DE FREEZE-CASTING UTILIZADO POR SYLVAIN DEVILLE 12

FIGURA 3.4 – PROCESSO FREEZE-CASTING (DEVILLE, *ET AL.* 2013) 13

FIGURA 3.5 – RESULTADO DO PROCESSO DE FREEZE-CASTING. VISTA DE CIMA, PERPENDICULARMENTE A ORIENTAÇÃO, A FRENTE DE SOLIDIFICAÇÃO. CERÂMICA OBTIDA COM UMA PROPORÇÃO DE 50% DE SOLVENTE, (A) ÁGUA (B) ÁCIDO CÍTRICO E ADIÇÃO DE AÇÚCAR EM ÁGUA. BARRAS DE ESCALA: (A) 100 µM (B), 200 µM (DEVILLE, 2013). 14

FIGURA 3.6 - FOTOMICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV DE MATERIAIS A BASE DE ALUMINA FABRICADOS A PARTIR DE SUSPENSÕES COM DIFERENTES SOLVENTES. EM (A) ÁGUA, (B) CANFENO, (C) CANFORA-NAFTALENO (MISTURA HIPOEUTÉTICA) E (D) TERC-BUTANOL (SOUZA, 2014).....14

FIGURA 3.7 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE SÓLIDOS EM SUSPENSÃO SOBRE A POROSIDADE TOTAL 15

FIGURA 3.8 - ESTÁGIOS GLOBAIS QUE COMPÕE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND 23

FIGURA 3.9 – DESENVOLVIMENTO MICROESTRUTURAL DAS FASES DURANTE A HIDRATAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND (COSTA, 2017 APUD BENTUR E MONTEIRO, 1990 APUD PAULON, 2004) 26

FIGURA 4.1 – FLUXOGRAMA DAS ATIVIDADES REALIZADAS.....29

FIGURA 4.2 – IMAGENS DOS CORPOS DE PROVA TESTES. 33

FIGURA 4.3 – MISTURA CONTENDO 40% DE VOLUME DE ÁGUA 34

FIGURA 4.4 – SUSPENSÃO IDEAL PARA ORIENTAÇÃO PELO PROCESSO DE *FREEZE-CASTING* 35

FIGURA 4.5 - HASTE UTILIZADA PARA DESMOLDAR AS AMOSTRAS.....36

FIGURA 4.6 – EQUIPAMENTO PARA FREEZE-CASTING UNIDIRECIONAL 37

FIGURA 4.7 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MONTAGEM UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS QUANDO NITROGÊNIO LÍQUIDO É USADO (SOUZA, 2014) 38

FIGURA 4.8 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA MONTAGEM UTILIZADA NA FABRICAÇÃO DE AMOSTRAS QUANDO O CONGELADOR DA GELADEIRA É UTILIZADO. 39

FIGURA 4.9 – PROCESSO FREEZE-CASTING COM CIMENTO. 40

FIGURA 4.10 – BALANÇA DE PRECISÃO ONDE É POSSÍVEL REALIZAR O CÁLCULO DA DENSIDADE ATRAVÉS DO MÉTODO DE ARQUIMEDES. 42

FIGURA 5.1 – FOTOGRAFIA DA PARTE SUPERIOR DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS USANDO O CONGELADOR DA GELADEIRA. 45

FIGURA 5.2 – IMAGENS POR MICROSCOPIA ÓPTICA DA SUPERFÍCIE DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS, COM CONCENTRAÇÕES E CONDIÇÕES DE RESFRIAMENTO DIFERENTES, SENDO A PRIMEIRA LINHA COM A UTILIZAÇÃO DE NITROGÊNIO LÍQUIDO, A SEGUNDA COM O CONGELADOR DA GELADEIRA E A TERCEIRA SEM ORIENTAÇÃO, E AS COLUNAS A) 50%, B) 40% E C) 30% DE VOLUME INICIAL DE CIMENTO NA SUSPENSÃO (BARRA DE ESCALA DE 1 MM). 46

FIGURA 5.3 – MAIOR TAMANHO DE PORO EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE CIMENTO INICIAL NA SUSPENSÃO INICIAL. 48

FIGURA 5.4 – IMAGEM OBTIDA ATRAVÉS DA MICROTOMOGRAFIA DE RAIO-X NO INTERIOR DA PEÇA E A OLHO NU DA PARTE SUPERIOR DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS NO CONGELADOR. 50

FIGURA 5.5 – IMAGEM DOS CORPOS DE PROVA RECONSTITUÍDO PELO SOFTWARE AVIZO PARA AS TRÊS CONDIÇÕES DE FABRICAÇÃO E COM 30%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL, SENDO (A) SEM ORIENTAÇÃO, (B) NO CONGELADOR E (C) COM NITROGÊNIO LÍQUIDO. 50

FIGURA 5.6 – IMAGENS OBTIDAS ATRAVÉS DA MICROTOMOGRAFIA DE RAIOS X DE SEÇÃO LONGITUDINAL DO INTERIOR DAS AMOSTRAS, (A) É SEM ORIENTAÇÃO, (B) PRODUZIDA NO CONGELADOR E (C) PRODUZIDA USANDO NITROGÊNIO LÍQUIDO, COM 30%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL. 51

FIGURA 5.7 – IMAGEM DO CORPO DE PROVA PRODUZIDO NO CONGELADOR DA GELADEIRA E RECONSTITUÍDO PELO PROGRAMA AVIZO COM 30%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL. 52

FIGURA 5.8 – IMAGENS DE SEÇÃO TRANSVERSAL DOS CORPOS DE PROVA PRODUZIDOS, (A) SEM ORIENTAÇÃO, (B) NO CONGELADOR E (C) COM NITROGÊNIO LÍQUIDO, COM 30%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL, RECONSTITUÍDO PELO PROGRAMA AVIZO. 53

FIGURA 5.9 – IMAGEM DO INTERIOR DA AMOSTRA PRODUZIDA COM NITROGÊNIO LÍQUIDO, PRODUZIDA PELA MICROTOMOGRAFIA DE RAIO X. 54

FIGURA 5.10 – POROSIDADE TOTAL MEDIDO POR ARQUIMEDES PARA AS AMOSTRAS DE CIMENTO ORIENTADAS POR NITROGÊNIO LÍQUIDO, CONGELADOR E SEM ORIENTAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CIMENTO DA SUSPENSÃO INICIAL. 55

FIGURA 5.11 – POROSIDADE ABERTA MEDIDA POR ARQUIMEDES PARA AS AMOSTRAS DE CIMENTO ORIENTADAS POR NITROGÊNIO LÍQUIDO, CONGELADOR E SEM ORIENTAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CIMENTO DA SUSPENSÃO INICIAL. 56

FIGURA 5.12 – RESULTADO DA POROSIDADE FECHADA MEDIDA POR ARQUIMEDES PARA AS AMOSTRAS DE CIMENTO ORIENTADAS POR NITROGÊNIO LÍQUIDO, CONGELADOR E SEM ORIENTAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CIMENTO DA SUSPENSÃO INICIAL.....57

FIGURA 5.13 – DENSIDADE MEDIDA POR ARQUIMEDES PARA AS AMOSTRAS DE CIMENTO ORIENTADAS COM NITROGÊNIO LÍQUIDO, CONGELADOR E SEM ORIENTAÇÃO EM FUNÇÃO DO TEOR DE CIMENTO DA SUSPENSÃO INICIAL. 58

FIGURA 5.14 – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ESTRUTURADAS SEM ORIENTAÇÃO COM 30, 40, 50 E 60%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL. 60

FIGURA 5.15 – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ORIENTADAS UTILIZANDO NITROGÊNIO LÍQUIDO COM 30, 40 E 50%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL. 60

FIGURA 5.16 – CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO PARA AMOSTRAS ORIENTADAS UTILIZANDO O CONGELADOR COM 30, 40 E 50%V DE CIMENTO NA SUSPENSÃO INICIAL...61

FIGURA 5.17 – RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DO VOLUME INICIAL DE CIMENTO DA SUSPENSÃO PARA AMOSTRAS PRODUZIDAS SEM ORIENTAÇÃO E ORIENTADOS NO CONGELADOR E COM NITROGÊNIO LÍQUIDO. 62

FIGURA 5.18 – RESISTÊNCIA A COMPRESSÃO EM FUNÇÃO DA POROSIDADE TOTAL DAS AMOSTRAS PRODUZIDAS COM VOLUME INICIAL DE CIMENTO DA SUSPENSÃO DE 60, 50, 40 E 30%, PRODUZIDOS SEM ORIENTAÇÃO E ORIENTADOS NA GELADEIRA E COM NITROGÊNIO LÍQUIDO. 63

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 – CLASSIFICAÇÃO DOS POROS SEGUNDO A IUPAC 5

TABELA 3.2 - PRINCIPAIS ÓXIDOS UTILIZADOS COMO MATÉRIA PRIMA NA FABRICAÇÃO DO CIMENTO PORTLAND 19

TABELA 3.3 - PRINCIPAIS COMPOSTOS CONSTITUINTES DO CIMENTO PORTLAND 20

TABELA 4.1 - COMPOSIÇÃO QUÍMICA QUANTITATIVA DO CIMENTO PORTLAND CPV-ARI UTILIZADO 31

TABELA 4.2 - RESULTADOS DAS PROPORÇÕES TESTADAS PARA SE ENCONTRAR A DOSAGEM ÓTIMA DE SUPERPLASTIFICANTE, ÁGUA E CIMENTO 34

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a/c - Fator água cimento

ABCP - Associação Brasileira de Cimento Portland

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFm - Monossulfoaluminato

AFt - Etringita

Al_2O_3 - Óxido de alumínio ou alumina

C_2S - Silicato dicálcio (belita)

C_3A - Aluminato tricálcio (celita)

C_3S - Silicato tricálcio (alita)

C_4AF - Ferroaluminato tetracálcio (ferrita)

$C_6A\bar{S}_3H_{32}$ - Trisulfato hidratado (etringita)

Ca - Cálcio

CaO - Óxido de cálcio ou cal

$Ca(OH)_2$ - Hidróxido de cálcio (portlandita)

$CaSO_4.2H_2O$ - Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)

CH - Hidróxido de cálcio (portlandita)

CP V - ARI - Cimento Portland tipo V de alta resistência inicial

C-S-H - Silicato de cálcio hidratado

$C\bar{S}H$ - Sulfato de cálcio hidratado (gipsita)

DEMC - Departamento de Engenharia de Materiais e Construção

DEMET - Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

F - Óxido de ferro

Fe_2O_3 - Óxido de ferro

H_2O – Água

H - Água

HNO_3 - Ácido nítrico

K_2O - Óxido de potássio

M - Óxido de magnésio

MgO - Óxido de magnésio

Na_2O - Óxido de sódio

NBR - Norma Brasileira Registrada

S - Óxido de sílica

$\bar{S}$ - Anidrido sulfúrico

SiO_2 - Óxido de sílica

SO_3 - Anidrido sulfúrico

TiO_2 - Óxido de titânio

UFMG - Universidade Federal de Minas Gerais

3D – Três dimensões

µ-CT – Microtomografia de raios X

LISTA DE SÍMBOLOS

Å - Ångström (unidade de comprimento)

λ - Comprimento de ondas dos raios X incidentes

ø - Diâmetro

θ - Ângulo de difração

(°) - Graus

°C - Grau Celsius

% - Porcentagem

μ - Micro (10^{-6})

μl - Microlitro

cps - Centipoise (unidade de viscosidade)

d - Diâmetro

$d_{médio}$ - Diâmetro médio

g - Gramas

g/cm^2 - Grama por centímetro quadrado

g/cm^3 - Grama por centímetro quadrado

GPa - Giga Pascal

J/m^2 - Joule por metro quadrado

Kg - Quilograma

kg/m^3 - Quilograma por metro cúbico

L - Comprimento

m - Metro

m^2 - Metro quadrado

m^2/g - Metro quadrado por grama

m^3 - Metro cúbico

mm - Milímetros

MPa - Mega Pascal

n - Nano (10^{-9})

pH - Concentração molar dos íons de hidrogênio (H+)

rpm - Rotações por minuto

1. INTRODUÇÃO

Desde antes da descoberta do átomo, sabe-se que há espaços não preenchidos nos materiais, sabemos dimensionar e calcular a densidade, que se mostrou muito útil no desenvolvimento da humanidade e de novas tecnologias. Controlar e conhecer a formação de poros em uma estrutura faz com que um novo material seja formado, e que com as evoluções das pesquisas científicas, novos métodos e técnicas são desenvolvidas todos os dias. A necessidade de se ir cada vez mais além do que já é conhecido e a sede por novas descobertas, acabou por gerar um grande volume de formas diferentes para analisar e desenvolver novos materiais. Materiais porosos, por si só, possuem uma ampla gama de aplicações que vão variar de acordo com as características do material e sua estrutura de poros, podendo ser empregados desde a construção civil até a indústria de tecnologia e biomateriais. Mas para que o potencial pleno do novo material produzido seja atingido, é necessário ter controle e conhecimento sobre o tamanho, a quantidade, o volume e a geometria da porosidade nele presentes, criando assim um método que possa ser repetido diversas vezes obtendo sempre materiais com o mesmo padrão.

A porosidade é caracterizada pela quantidade de vazios em uma peça, vazios estes que podem ser preenchidos por um fluido, líquido ou gás de elementos diferentes dos da peça. Em muitos casos a porosidade não é desejada, pois modifica as características do material e sua densidade. Porem quando há porosidade o material pode ser utilizado de diversas outras formas devido a estas mudanças nas propriedades. Hoje, há a necessidade em algumas pesquisas cientificas de se utilizar materiais porosos, o que frente a isso acabou por desenvolver linhas de pesquisas destinadas a controlar várias formas de se produzir materiais porosos possuindo orientação controlada. Porém poucos métodos orientam a estrutura proporcionando uma uniformidade estrutural, como por exemplo a dimensão dos poros, distribuição da porosidade na peça e a conectividade entre eles. A conectividade é ainda mais complexa de acessar

quando se procura poros com dimensões bem pequenas, não sendo visíveis a olho nu, que podem ser classificados como microporos, mesoporos e macroporos. Dentre os métodos mais utilizados para obtenção de porosidade o processamento por *freeze-casting* unidirecional se destaca, pois possibilita a formação de um material com morfologia padronizada, e é um processo de fabricação muito utilizado em cerâmicas que vem ganhado espaço nos últimos anos. O processo de *freeze-casting* consiste no congelamento de uma suspensão líquida, que solidificará organizando as partículas sólidas, seguida pela sublimação do solvente solidificado e, subsequentemente, na sinterização do material poroso, originando no final do processo uma peça porosa.

O cimento *Portland* é um dos materiais mais utilizados pelo homem, o que acabou por modificar toda a história da humanidade. Porém ainda há muito o que se descobrir sobre ele e suas formas de utiliza-lo. Por isso a escolha do material sólido para ser utilizado no processo foi dirigida nessa pesquisa para o cimento *Portland*, que já é um material muito difundido e conhecido no mercado mundial, assim como suas propriedades. Também é interessante constatar como as grandes mudanças na forma de construir se devem à descoberta de novos materiais estruturais e como o domínio do conhecimento sobre materiais estruturais marcaram o poder e o desenvolvimento das nações ao longo dos anos (HELENE e ANDRADE, 2007). No caso da fabricação de estruturas porosas de cimento, o processo de sinterização seria dispensado, uma vez que, em uma atmosfera úmida, o material já se solidificaria reagindo com a água ali presente. Além disso, outras vantagens em seu uso como matéria prima são seu baixo custo e seu fácil acesso.

O presente trabalho, propôs produzir peças porosas de estruturas com porosidades orientadas, a base de cimento *Portland* e água, através do processo de *freeze-casting* unidirecional. Além disso o estudo variou o gradiente de temperatura objetivando a produção de amostras com características diversas. Para isso foi necessário definir as proporções ideais de cimento, água e dispersante, e foram utilizadas duas formas diferentes de velocidade de

congelamento. Amostras de cimento fabricadas pelo método convencional usado na construção civil foram confeccionadas a título de comparação. As amostras produzidas foram caracterizadas através de ensaios de determinação de densidade, porosidade, resistência mecânica a compressão e por meio da técnica de microtomografia de raios X.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O estudo possuiu como finalidade a produção e caracterização de estruturas porosas orientadas através do processo de *freeze-casting* unidirecional utilizando cimento *Portland* e água.

2.2. Objetivos específicos

Para o alcance do objetivo geral, alguns fatores são extremamente importantes, sendo assim é apresentado os seguintes objetivos específicos que foram atingidos:

a) Estudo de um traço adequado utilizando dispersante para a formação de uma suspensão cimentícias o mais fluída possível. Além disso foi estabelecido o teor de partículas mais adequado para solidificar a suspensão sem que houvesse decantação ou sedimentação das partículas de cimento, mantendo a homogeneidade da estrutura do material;

b) Produção de corpos-de-prova à base de cimento *Portland* utilizando o processo de *freeze-casting*;

c) Caracterização das estruturas pelos volume, dimensão e formato dos poros dos corpos-de-prova fabricados;

d) Analise das amostras através de técnica de microtomografia computadorizada de raios X;

e) Avaliação do comportamento mecânico através do ensaio de resistência à compressão das amostras.

f) Elaboração de um estudo comparativo de propriedades ensaiadas entre as amostras fabricadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Materiais porosos

Essencialmente, um material poroso é aquele que possui espaços vazios em sua estrutura que são preenchidos por um fluido, seja ele gasoso ou liquido. Há uma grande procura por materiais porosos, pois estruturas porosas tem diversas utilizações de acordo com o material da qual são produzidas. Os processos para obtenção de porosidade podem ser utilizados para produção de materiais cerâmicos, metálicos e polímeros, sendo diferentes processos para cada tipo de material e estrutura de poros desejada. A presença de poros muitas vezes acaba por resultar em uma redução das propriedades mecânicas, pois a existência de vazios em um material, diminui sua densidade total. Porém novos estudos apresentam a presença de poros como um fator positivo na estrutura de um material, e demonstram a utilização de cerâmicas com porosidade controlada em aplicações como: remoção de inclusões em metais líquidos, catalisadores e suportes para catálise, matrizes para fabricação de compósitos, implantes ósseos, controle térmico de satélites, dentre outras utilizações em que a presença de poros é necessária (SOUZA,2014).

Os materiais podem apresentar poros abertos ou fechados, externos ou internos e além disso a International Union of Pure And Applied Chemistry (IUPAC) propõe uma classificação em microporos, mesoporos e macroporos apresentado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Classificação dos poros segundo a IUPAC
(Adaptado de ROUQUEROL, *et al*. 1974)

Nomenclatura do Poro	**Dimensão do Poro**
Microporos	0 a 2 nm
Mesoporos	2 a 50 nm
Macroporos	> 50 nm

A Figura 3.1 ilustra os diversos tipos de poros que podem estar presentes em um determinado material. Rouquerol (1994) classifica os poros com letras na figura para facilitar o entendimento, o poro onde está presente a letra “a” se trata de um poro fechado onde não há comunicação com o exterior (closed pores). Esse tipo de poro tem influência sobre as propriedades macroscópicas do material, tais como: diminuir a densidade, assim como as condutividades térmicas e elétricas, além de prejudicar a resistência mecânica. Mas por se tratar de poros totalmente isolados não permitem a absorção ou transporte de fluidos. Por outro lado, os poros que possibilitam a entrada de fluidos e, se comunicam com a superfície externa do material, são classificados como poros abertos (open pores) que estão representados pelas letras “b”, ”c”, ”d”, ”e” e ”f”. Alguns poros são abertos apenas em uma extremidade, como no caso das letras “b” e “f”, eles são chamados de poros cegos (blind). Outros que possuem “entrada” e “saída”, possibilitam a passagem de um fluido, que é o caso do poro da letra “e”, esses são chamados de poros passantes (through pores). Os poros também são classificados de acordo com o seu formato, sendo eles cilíndricos (“c” e “f”) ou na forma de frasco de tinta (ink-bottle) (“b”), funil (“d”) ou lamelar (slit-shaped). Algumas outras imperfeições também podem estar presentes, como é o caso da letra “g” que não são considerados poros, mas sim uma rugosidade na extremidade da peça.

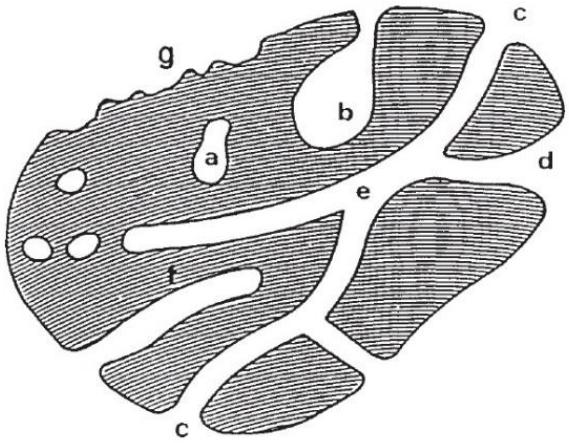

Figura 3.1 – Seção transversal esquemática de um material poroso. As letras representam os poros ou áreas, “a” poro fechado, “b”, “c”, “d”, “e” e “f” poros abertos e “g” rugosidade (ROUQUEROL, *et al.* 1974)

A quantidade de volume de vazios (V_v) na peça e o formato dos poros, diâmetro médio (d_p), tem influência no transporte de fluidos na estrutura quando há a presença de poros abertos. A Figura 3.2 apresenta esquematicamente diferentes microestruturas possíveis. A quantidade de poros na estrutura II é maior que o apresentado na estrutura I, sendo assim, a passagem de fluidos na estrutura II teoricamente é mais fácil que na estrutura I. Quando comparada duas estruturas com mesmo volume de poros, porém com diâmetros diferentes, temos, que na estrutura III, quando comparada com a estrutura IV que apresenta maior d_p, uma maior facilidade de passagem de matéria, uma vez que moléculas grandes podem ficar retidas nos poros da estrutura III. As estruturas V e VI apresentam o mesmo valor de V_v, porem na estrutura V os poros são fechados, o que prejudica a permeabilidade segundo Souza (2014).

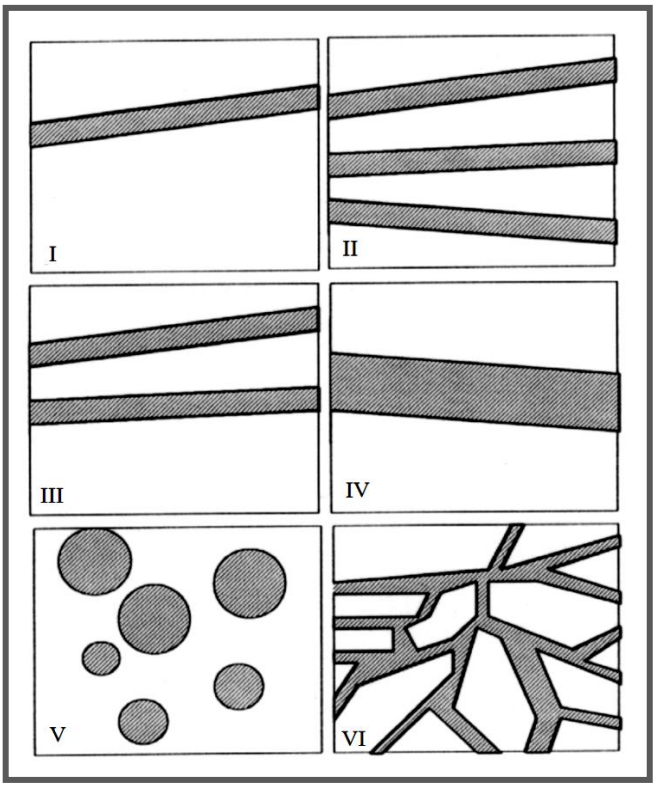

Figura 3.2 – Representação esquemática de diferentes tipos de microestrutura.
(SOUZA, 2014, *apud* VASCONCELOS, 1997)

Frente a grande preocupação com a preservação, conservação e recuperação do meio ambiente, o uso dos materiais porosos no desenvolvimento de tecnologias sustentáveis e ambientalmente amigáveis, como processos de separação de gases e tratamento de água em que podem ser utilizados, é também recorrente. Um grande número de aplicações para esses materiais tem sido possível devido à variedade de morfologias, dimensões dos poros e propriedades alcançadas, que somente estão surgindo pelo fato de haver o desenvolvimento de novos processos de fabricação de estruturas com porosidade controlada (SOUZA, 2014).

Todas estruturas que são produzidas com a finalidade de possuírem poros abertos, deverão permitir que algo adentre essa porosidade, como água ou ar, logo o tamanho dos poros é de alta relevência sobre a possível aplicação do produto poroso. As propriedades dos materiais porosos são determinantes para o

desempenho do mesmo, e tanto da fração de sólidos, quanto das características da estrutura de poros (tamanho médio, distribuição, forma, tortuosidade, interconectividade, razão entre poros abertos e fechados e porosidade total) (SOUZA,2014).

3.2. Métodos de fabricação de materiais porosos

Para se produzir materiais cerâmicos porosos, existem vários métodos, e cada um é utilizado para se produzir porosidade de uma forma diferente para necessidades diversas, alguns produzem a porosidade a fim de ganhar volume e diminuir a densidade, que é o que acontece na produção da argila expandida e do concreto celular, em outros os poros tem como objetivo possibilitar a passagem de água ou um determinado fluido, como o caso do pavimento permeável e filtros. Seguindo esse pensamento muitos métodos foram surgindo para produzir materiais cerâmicos porosos de diversas formas, desde poros grandes os macroporos, mesoporosos com diâmetro variando entre $2 < \varnothing < 50$ nm, a poros microscópicos, os microporos com diâmetro $\varnothing < 2$ nm. Os métodos mais conhecidos estão apresentados a seguir.

3.2.1. Direct foaming (Espumação)

No método da espumação os poros existentes na estrutura são caracterizados pela presença de ar, diminuindo a densidade da peça final. O que há é a incorporação de bolhas de ar, através da incorporação de um agente espumígero na fase liquida da peça, que após a solidificação manterá as bolhas solidificando ao redor das mesmas. Também pode ser realizado através de agitação mecânica (aeração), injeção de gás na suspensão, segregação de um gás dissolvido na suspensão, formação de vapor devido a reações químicas, decomposição térmica e ou também evaporação de um solvente de acordo com Colombo e Degischer (2010). Esse processo pode ser utilizado para a produção do concreto celular, que é um concreto classificado como sendo leve e que no momento da mistura entre água e cimento é adicionado uma espuma ou reagentes químicos que darão

origem aos poros da estrutura, podendo resultar em uma quantidade de vazios que podem variar de 30 a 80 por cento, segundo George C. Hoff (1972). O concreto leve obtido pela introdução em argamassa de bolhas de ar, com dimensões milimétricas, homogêneas, uniformemente distribuídas, estáveis, incomunicáveis e indeformadas ao fim do processo é como define a NBR 12645. Logo a quantidade de vazios e a porosidade total na estrutura será relacionada e proporcional à quantidade de bolhas formadas nos processos citados acima.

3.2.2. Réplica

O método da réplica consiste primeiramente em selecionar uma estrutura porosa, podendo ser constituída de diversos materiais sintéticos como polímeros, poliuretano, látex, poliestireno, celulose, policloreto de vinila (PVC) e substratos naturais como madeira, corais e esponjas marinhas. Essa estrutura porosa será então preenchida pelo material de estudo, geralmente uma suspensão cerâmica, e depois a estrutura porosa original será retirada, por sublimação ou queima, deixando assim vazios dentre as partículas cerâmicas secas. Fook (2010) utiliza esponjas poliméricas de poliuretano, que podem ser compradas nos comércios locais e são comumente utilizadas nas residências, com densidades variadas para a produção de cerâmicas porosas para se utilizar no preenchimento de defeitos ósseos. Este afirma que durante o processo de sinterização a esponja é totalmente eliminada em uma temperatura de aproximadamente 550°C. O que pode ocorrer nesse processo são fraturas e trincas dentro da peça pela elevada pressão que ocorre devido a queima do substrato. Materiais cerâmicos obtidos através do método da réplica podem apresentar porosidade total variando entre 40% e 95% segundo Studart *et al.* (2006).

3.2.3. Sinterização parcial

Para produção de cerâmicas porosas, o processo mais utilizado e convencional é a sinterização parcial. As dimensões dos poros nesse processo são controlados pelo tipo de matéria prima e o grau de sinterização das mesmas, variando de

acordo com esse fator. Também se deve destacar que o aumento da temperatura e da pressão utilizadas e o tempo de sinterização, tem uma contribuição significativa sobre a redução da porosidade nas estruturas. A peça também sofre influência do meio ambiente em questão, atmosfera e umidade relativa do ar, o que causa forte influência sobre a dimensão dos poros e a microestrutura final do processo. Nesse processo a porosidade total não ultrapassa 50% do volume da peça (OHJI, T.; FUKUSHIMA, M. 2012).

3.2.4. Material de sacrifício

Para realizar o processo de material de sacrifício é necessário a preparação de uma suspensão, na qual será inserida um material para sacrifício, ou agente porogênico, que será adicionado e distribuído uniformemente na suspensão para que a porosidade não fique concentrada em uma única região. Esse material que pode ter origem natural ou sintética, são os responsáveis pela existência dos poros na estrutura. É chamado de sacrificial porque para finalizar o processo é necessário a eliminação desses agentes. Um exemplo seria o amido, que por suas características específicas, pode ser utilizado como aditivo tanto como fase sacrificial quanto como agente gelificante no método de gel-casting, segundo Mesquita (2008).

Dentre todos os processos apresentados previamente um consegue se destacar pelo fato de se ter um maior controle do processo, da porosidade a ser gerada e da facilidade com a qual pode ser estruturado o material, esse processo é o freeze-casting.

3.3. Processo *freeze-casting*

O *freeze-casting* é um processo que vem sendo difundido e muito estudado quando o assunto é gerar macroporosidade em pequenas estruturas. O nome é devido a exploração de diferentes solventes, o que também acabou por gerar outros nomes devido aos diferentes métodos de se produzir a porosidade

segundo Sylvain Deville (2013), nomes como modelo de gelo (ice-templating), segregação induzida por auto-montagem de gelo (ice segregation induced self-assembly) e outros mais genéricos como liofilização (freeze-drying), unidirecional liofilização (unidirectional freeze-drying), gelificação por congelamento (freeze-gelation), método de separação de fase (phase separation method) e claro o montagem por congelamento (freeze-casting) que é o nome mais difundido dentre todos. Cada método resulta em uma formação diferente de porosidade, logo cada um é utilizado com uma finalidade distinta.

Dentre todos os processos citados na seção anterior, o *freeze-casting* é o que apresenta o maior número de vantagens, apesar de ser um processo recente, já é bem conhecido e a produção das porosidades podem ser controladas e bem definidas. Já existem muitos trabalhos publicados com a sua utilização para produção de cerâmicas, metais e polímeros com porosidade orientada.

O processo da orientação dos poros, envolve basicamente o resfriamento de uma suspensão, aquosa ou orgânica, depende do solvente usado, seguido da sublimação do solvente solidificado. Dependendo do material de partida e das propriedades desejadas, pode ser necessário o tratamento térmico segundo Deville (2008). No geral, uma suspensão devidamente preparada, com as proporções ideias capazes de gerar a estrutura, é vertida em um molde posicionado sobre uma superfície metálica cuja temperatura pode ser reduzida de forma controlada, de modo que se variar o gradiente de temperatura, uma estrutura diferente pode ser gerada. Sob condições específicas de resfriamento, cristais de solvente são formados e crescem ao longo da direção a qual o gradiente térmico é imposto. A velocidade com que esses cristais avançam é denominada velocidade da frente de solidificação. O que causa a porosidade é a capacidade do solvente sendo utilizado, de se congelar formando cristais, separando assim a parte liquida da sólida e moldando a estrutura.

Na Figura 3.3 – Equipamento de freeze-casting utilizado por Sylvain Deville está representado o equipamento de *freeze-casting* unidirecional utilizado no trabalho

de Sylvain Deville para a execução de seus experimentos (DEVILLE, S. 2006). Esse tipo de equipamento produz materiais com porosidade orientada da base para a superfície, unidirecionalmente, com poros que vão variar de acordo com a temperatura de fusão do solvente utilizado, já que a velocidade do congelamento influencia na dimensão dos poros. No equipamento temos de baixo para cima, um suporte onde será introduzido um fluido com temperatura baixa para congelar a suspensão, usualmente é utilizado o nitrogênio (N_2) líquido, devido ao fato de se encontrar a uma temperatura de -196°C, o recipiente possui paredes com material para isolamento térmico, o que conserva o N_2 líquido por mais tempo. Na parte de cima da estrutura existe um metal que estará em contato com o N_2 líquido e uma parte dele em contato com a solução, esse é utilizado para transferir a temperatura a fim de congelar a suspensão orientando-a. Tem uma fita aquecedora capaz de controlar a temperatura, aumentando ou diminuindo, com a finalidade de controlar o gradiente de temperatura para congelar a suspensão. Assim é orientado a estrutura, sendo necessário ainda a sinterização das partículas para densifica-la.

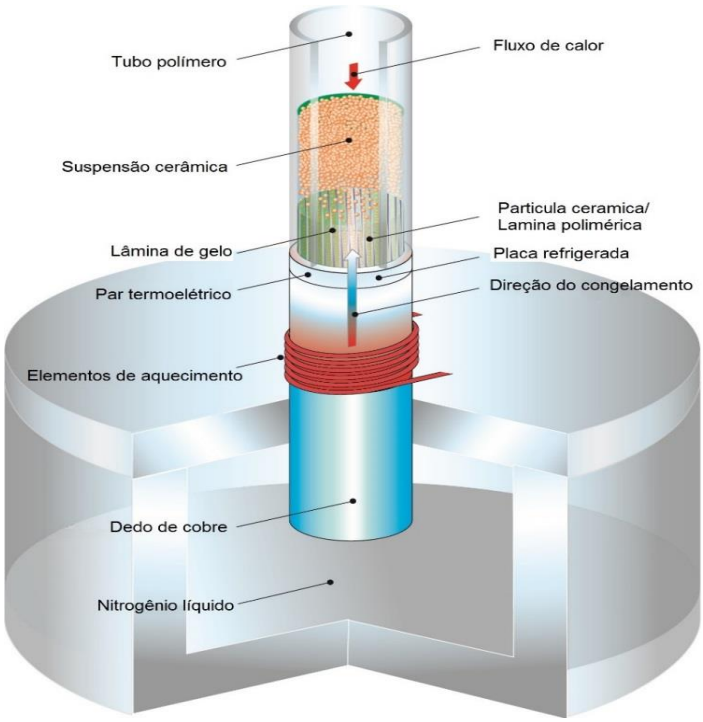

Figura 3.3 – Equipamento de freeze-casting utilizado por Sylvain Deville (DEVILLE, *et al*. 2006)

A suspensão então é submetida ao congelamento, da base para a superfície superior o que caracteriza um processo de freeze-casting unidirecional; o que ocorre ao longo do processo está representado na Figura 3.4. Na primeira parte “a” (coloides), a suspensão contendo o material a ser orientado com um solvente é preparada, a quantidade de solvente é crucial para a estrutura, uma vez que é ela quem moldará a peça porosa. Na etapa “b” (congelamento), ocorre o congelamento da parte líquida da suspensão, formando cristais de gelo se o solvente for água por exemplo, que servirão de molde para as partículas sólidas. Assim de um lado está a estrutura congelada, e as partículas do outro, de modo que elas se agrupem entre os cristais de solvente sólidos. Após o congelamento, a estrutura está orientada, porém é necessário a sublimação do solvente e a densificação das partículas que iram formar o material poroso e concluir o processo.

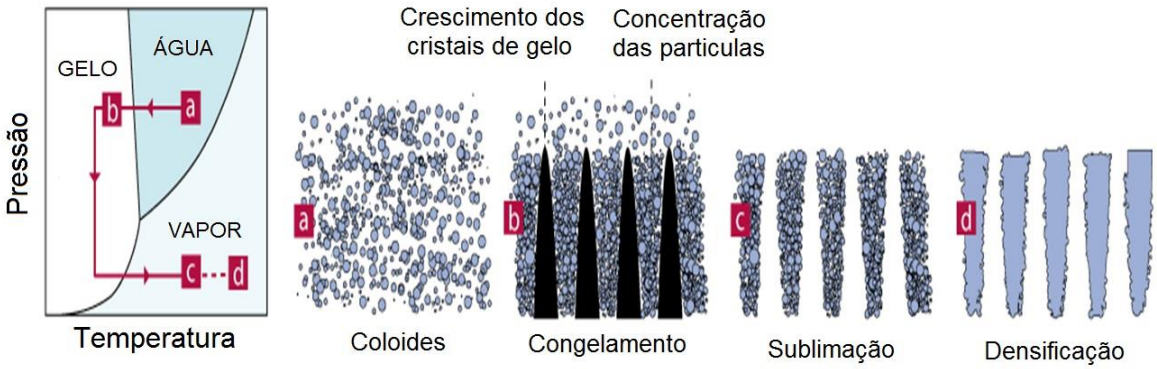

Figura 3.4 – Processo freeze-casting (DEVILLE, *et al.* 2013)

Com a utilização desse processo resultamos em materiais que possuem estruturas como as ilustradas na Figura 3.5 e Figura 3.6.

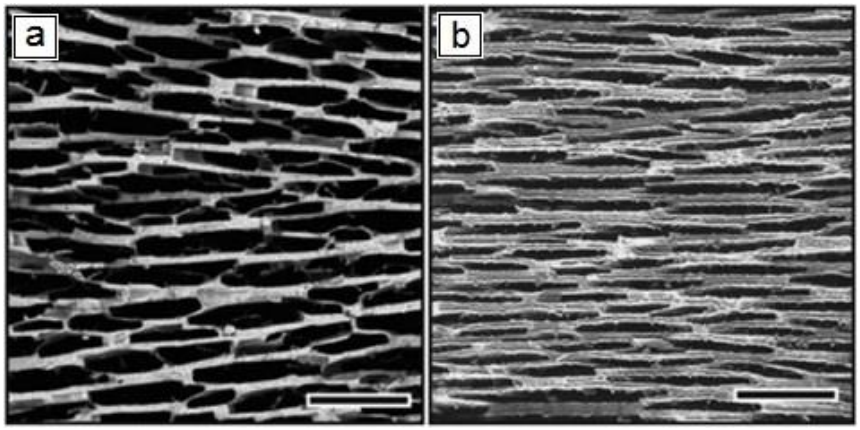

Figura 3.5 – Resultado do processo de freeze-casting. Vista de cima, perpendicularmente a orientação, a frente de solidificação. Cerâmica obtida com uma proporção de 50% de solvente, (a) água (b) ácido cítrico e adição de açúcar em água. Barras de escala: (a) 100 µm (b), 200 µm (DEVILLE, 2013).

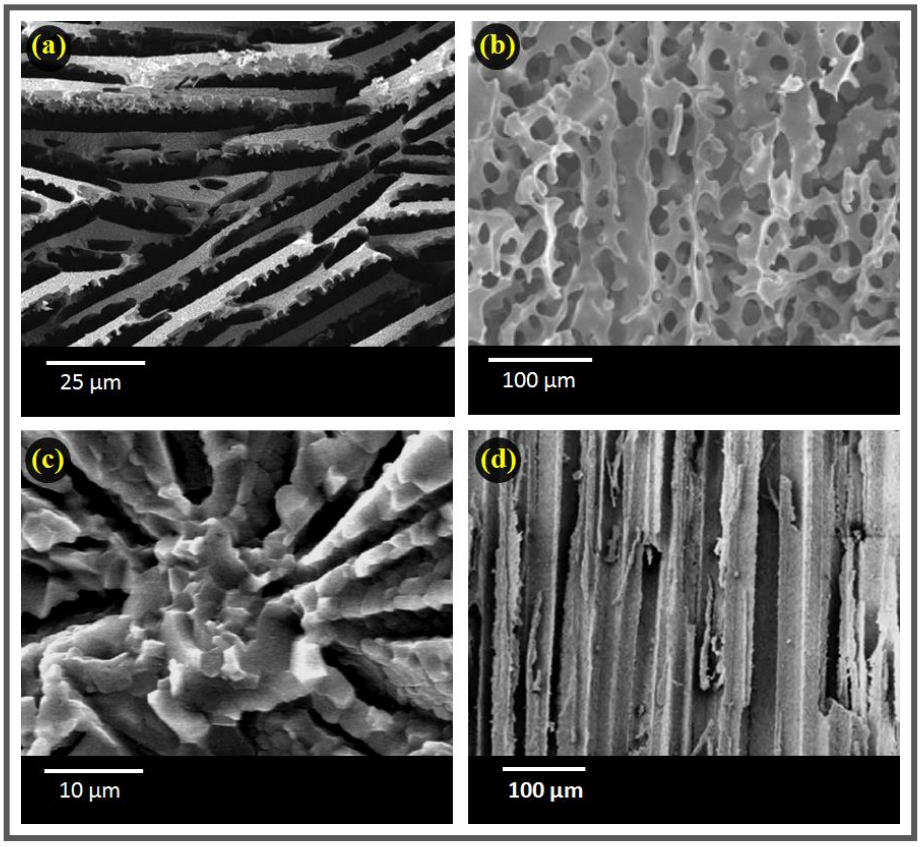

Figura 3.6 - Fotomicrografias obtidas por MEV de materiais a base de alumina fabricados a partir de suspensões com diferentes solventes. Em (a) água, (b) canfeno, (c) canfora-naftaleno (mistura hipoeutética) e (d) terc-butanol (SOUZA, 2014).

Com a utilização de diferentes tipos de solvente obtemos novas estruturas, pois cada um irá se solidificar de uma forma diferente. Quando utiliza água como solvente os poros resultantes são lamelares e quando se utiliza canfeno os poros já são mais arredondados.

Deville (2010) afirma que quanto menor a concentração de sólidos, maior o tamanho dos poros formados. Porem quanto maior a quantidade de vazios, menor será a densidade da peça e possivelmente a resistência também será inferior. Quando se utiliza o processo de freeze-casting as concentrações de sólidos presentes na mistura variam entre 10 e 50 por cento em volume (%v) (FUKASAWA, *et al.* 2001), o que possibilita uma grande formação de poros, uma vez que os poros serão originados após a retirada do solvente da mistura. Na Figura 3.7 há uma representação ilustrativa da relação entre porosidade e a quantidade de solvente; esta é aproximadamente linear e não depende do tipo de solvente ou partícula sólida utilizada (DEVILLE, S. 2010).

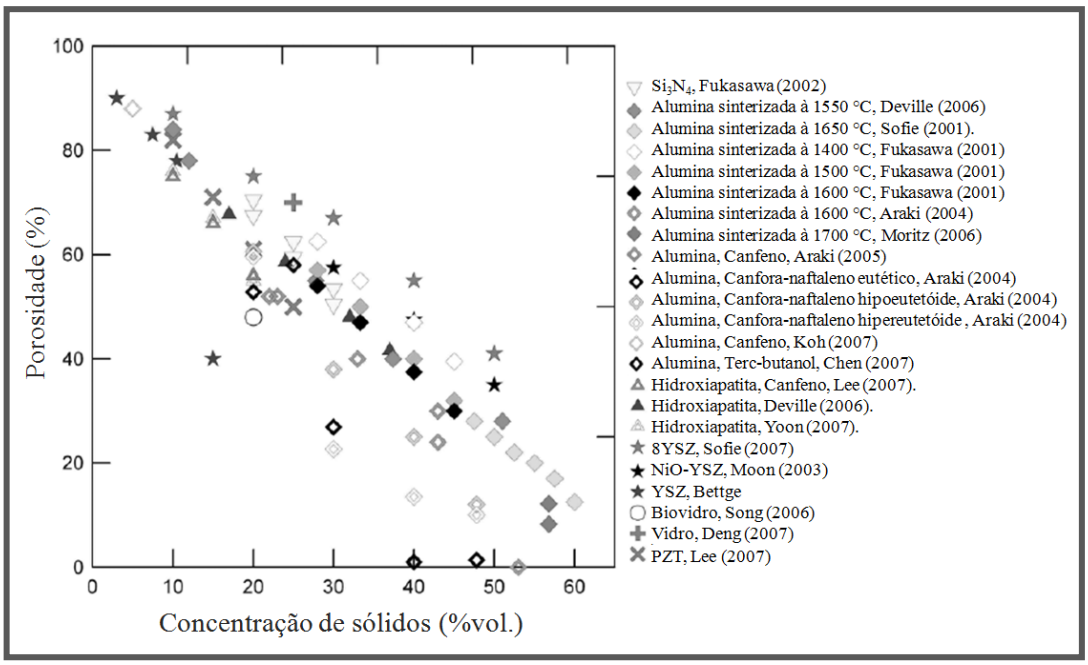

Figura 3.7 - Efeito da concentração de sólidos em suspensão sobre a porosidade total
Adaptado de Deville (2010).

Quanto maior for a quantidade de partículas em suspensão, mais difícil é de ocorrer a orientação da porosidade. O aumento de sólidos dificulta a dispersão e a estabilização, o que aumenta a probabilidade de formação de aglomerados (SOUZA, 2014).

O *freeze-casting* destaca-se entre os outros pela simplicidade com que permite a orientação da porosidade, produzindo poros conectados, com estrutura anisotrópica com resistência mecânica melhorada em certas direções, logo é o processo que mais se adequa ao que estamos propondo no trabalho.

3.4. Materiais porosos no setor da construção civil

Alguns materiais porosos já são utilizados no setor da construção civil, uns pelo fato dos poros diminuírem a densidade do material, o tornando mais leve em comparação com os tradicionais, o que diminui o peso do material, podendo este ser utilizado na edificação a qual é necessário uma menor solicitação. Cita-se como exemplo o uso de do bloco de concreto celular como peça de vedação em alvenarias. A presença dos poros também pode possibilitar ao material o isolamento térmico e acústico. A argila expandida, já vem sendo utilizada para esse tipo de isolamento, e junto da vermiculita expandida incorporada ao concreto, produzem um concreto mais leve, geralmente sem função estrutural. Outros materiais como revestimentos cerâmicos porosos que são muito utilizados em construções onde é necessário a permeabilidade da água para evitar poças como ao redor de piscinas e espaços gourmet.

Poros em blocos de concreto, também conhecido como concreto permeável, que como o próprio nome diz possui permeabilidade, é produzido para proporcionar a passagem de água da superfície para o solo, com a finalidade de evitar enchentes, alagamentos e acúmulo de água na superfície. De acordo com Virgiliis (2009), o pavimento permeável é capaz de absorver grande parte das águas provenientes de chuva e assim minimizar as enchentes e inundações nos grandes centros urbanos. A água infiltrada realimenta o aquífero subterrâneo, além de

impedir que as impurezas e metais pesados atinjam o lençol freático, pois a estrutura do produto funciona como um filtro. A alimentação do lençol freático nas grandes cidades não ocorre, devido a pequena quantidade de solo exposto permeável que permite a passagem da água. De fato, grande parte da cidade é construída utilizando concreto, que causa a impermeabilização do solo, e acaba por gerar uma maior velocidade de escoamento da água na superfície causando os alagamentos nas regiões mais baixas das cidades. Essas modificações no solo proporcionam uma melhor infraestrutura para os habitantes, porem devem ser modificadas proporcionando a permeabilidade do solo.

Um meio de se produzir o pavimento permeável é através da utilização de um único tipo de agregado, geralmente o agregado graúdo possuindo granulação uniforme segundo Virgiliis (2009). O não preenchimento dos vazios deixado pela granulação única no material, gera a a porosidade e possibilita a passagem de água. Porem a resistência mecânica da peça é prejudicada pela porosidade, o que torna esse tipo de pavimento utilizado apenas na pavimentação de vias que necessitam de pouca solicitação mecânica, por exemplo podendo ser utilizado em calçadas, estacionamentos, ruas de características residenciais (VIRGILIIS, 2009).

3.5. Cimento *Portland*

A palavra cimento vem do latim *caementu* que traduzindo para o português significa lascas e pó de pedra (ABCP, 2013). O cimento já é utilizado desde a Roma antiga, onde uma espécie de pedra natural de rochedos não esquadrejada era utilizada como aglomerante, não como é conhecido hoje, mas semelhante. A definição atual menciona que o cimento é um material com propriedades adesivas e coesivas, que quando ocorre a mistura com água, é capaz de unir fragmentos de minerais entre si de modo a formar um todo compacto e desenvolver elevada resistência mecânica ao longo do tempo (COSTA, M. 2016). O uso de materiais cimentícios não é uma exclusividade das civilizações atuais, muitos materiais semelhantes já foram utilizados pelo decorrer da história humana para modificar o

meio ambiente possibilitando a construção de abrigos, estradas e modificando o meio para facilitar a vida dos que ali habitavam. Porém, é difícil determinar com precisão as primeiras construções que adotaram este tipo de material, uma vez que ele começou a ser utilizado na pré-história. Algumas civilizações antigas como as dos assírios e babilônios faziam uso de argamassas provenientes da mistura de argilas não calcinadas com fibras vegetais, que auxiliavam na resistência. Os egípcios empregavam uma mistura de compostos de gesso e areia para a construção das pirâmides e as civilizações grega e romana utilizavam solos de origem vulcânica que possuíem propriedades semelhantes ao cimento Portland, das proximidades da cidade italiana de *Pozzuoli* (HEWLETT, 2003). Com o surgimento do cimento Portland em meados do século XVIII, foi quando o novo material atingiu seu auge com a patente estabelecida pelo engenheiro inglês Joseph Aspdin em 1824. O nome cimento *Portland* surgiu devido à sua semelhança com rochas calcárias da Península de *Portland*, que se localiza no sul da Inglaterra (SCANDIUZZI E ANDRIOLO, 1986).

O concreto de cimento *Portland* é o material estrutural de construção civil mais importante da atualidade, estando presente nas maiores construções por todo o planeta. Mesmo sendo o mais recente dos materiais de construção, pode ser considerado como uma das descobertas mais interessantes da história do desenvolvimento da humanidade e proporcionando uma melhor qualidade de vida. Sua descoberta no fim do século XIX e seu intensivo uso no século XX, que o transformaram no produto mais consumido pelo homem depois da água, revolucionaram a arte de projetar e construir estruturas cuja evolução sempre esteve associada ao desenvolvimento das civilizações ao longo da história da humanidade (HELENE, P. e ANDRADE, T. 2010).

O cimento *Portland* é um material pulverulento, o que significa um material composto basicamente de pós finos, que possuem propriedades aglutinantes, quando em presença de água, formando uma mistura de consistência plástica, que endurece e adquire resistência mecânica, e é rico em sílica e cal. A matéria prima fundamental à fabricação do cimento Portland é constituída essencialmente

de cal (CaO), alumina (Al_2O_3), sílica (SiO_2) e óxido de ferro (Fe_2O_3). Magnésia (MgO) e anidrido sulfúrico (SO_3) também estão presentes, assim como os compostos de óxidos de sódio (Na_2O), óxido de potássio (K_2O), óxido de titânio (TiO_2) e impurezas em pequena quantidade (COSTA, M. 2016). Na Tabela 3.2 estão representados os principais óxidos constituintes do cimento Portland conhecido e comercializado atualmente (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995).

Tabela 3.2 - Principais óxidos utilizados como matéria prima na fabricação do cimento Portland
(Adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2013)

Óxido	**Abreviação do Óxido**	**Nomenclatura do Óxido**	**Nomenclatura Usual**
CaO	C	óxido de cálcio	cal
Al_2O_3	A	óxido de alumínio	alumina
SiO_2	S	dióxido de silício	sílica
Fe_2O_3	F	óxido de ferro	hematita
MgO	M	óxido de magnésio	magnésia
SO_3	$\bar{S}$	trióxido de enxofre	anidrido sulfúrico

No processo para a fabricação do cimento *Portland* a matéria prima utilizada, rochas calcárias com argilas, é moída e misturada em quantidades adequadas e aquecidas em alta temperatura, de aproximadamente 1450 °C, formando um novo material, em forma de pelotas com formato esférico, denominado clínquer. O clínquer é resfriado, moído em moinhos de bolas e recebe uma adição de gipsita *in natura* ($CaSO_4.2H_2O$ - sulfato de cálcio hidratado) ao final do processo, resultando assim em compostos químicos constituindo o cimento *Portland*. Esses compostos são normalmente expressos e conhecidos em termos dos óxidos constituintes do cimento *Portland* e suas abreviações. Na Tabela 3.3 estão presentes os cinco principais compostos existentes no cimento Portland, os quais, são os grandes responsáveis pelo endurecimento e propriedades das pastas

cimentícias. Essas propriedades podem ser alteradas de acordo com a quantidade de cada constituinte (MEHTA e MONTEIRO, 2013; NEVILLE, 1995; ALVES, 1978).

Tabela 3.3 - Principais compostos constituintes do cimento Portland
(Adaptado de MEHTA e MONTEIRO, 2013)

Compostos	**Abreviação do Composto**	**Nomenclatura do Composto**	**Nomenclatura Usual**
$3CaO \cdot SiO_2$	C_3S	silicato dicálcio	alita
$2CaO \cdot SiO_2$	C_2S	silicato tricálcio	belita
$3CaO \cdot Al_2O_3$	C_3A	aluminato tricálcio	celita
$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	C_4AF	ferroaluminato tetracálcio	ferrita
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$C\bar{S}H$	sulfato de cálcio hidratado	gipsita

Quando o cimento *Portland* é misturado com água, ocorre um fenômeno conhecido como hidratação do cimento. Os seus constituintes sofrem uma série de reações químicas que possibilitam o desenvolvimento das propriedades de endurecimento do cimento (BULLARD *et al.*, 2011). Os compostos constituintes do cimento *Portland*, aluminatos e silicatos presente na Tabela 3.3, ao reagirem com a água, dão origem a compostos hidratados do cimento, caracterizando assim a hidratação do cimento *Portland*. Precisa-se de um tempo até que se finalize o processo para a pasta solidifica (tempo de pega). As reações químicas do cimento são complicadas e não são muito bem definidas. Muitas fases sólidas diferentes são formadas durante a hidratação deste e estas fases vão mudando com o tempo em que está ocorrendo a reação (ANDERSON, *at al.* 1988).

Quando é misturado o cimento *Portland* com a água se inicia a reação química transformando as partículas de cimento em uma pasta de consistência plástica. A medida que a água é adicionada mais fluidez a pasta (massa) apresenta, a qual ao envelhecer, endurece e adquire resistência mecânica. O fator água/cimento (a/c) também é de grande importância na pasta cimentícia, porem quando há uma excessiva utilização de água, pode comprometer as propriedades mecânicas e

reológicas (MEHTA e MONTEIRO, 2013). Os compostos formados a partir da hidratação do cimento são na sua maioria, silicatos de cálcio hidratado (C-S-H) e hidróxido de cálcio, também conhecidos como portlandita ($Ca(OH)_2$) cuja abreviatura é CH, podendo ocorrer ainda o trisulfato hidratado ($C_6A\bar{S}_3H_{32}$), mais conhecido como etringita (AFt), e o monossulfato (AFm) (NEVILLE, 1995). A Equação 3.1 apresenta de forma geral e simplificada a reação de hidratação do cimento (TAYLOR, 1997).

cimento + água → CSH + CH + calor (3.1)

Onde: CH = Portlandita e CSH = Silicato de Cálcio hidratado

De acordo com Taylor (1997) as reações de hidratação do cimento *Portland* são mais complexas do que a simples mudança de partículas anidras em hidratadas após a incorporação de água, a reação de hidratação do cimento *Portland* é uma composição de inúmeras reações, por isso a hidratação do clínquer é geralmente explicada por equações simplificadas e generalizadas. A hidratação do cimento pode ser influenciada por vários fatores, especialmente pela natureza e finura do cimento, pois quanto mais fino são as partículas, maior área de contato e maior facilidade para hidratação. A temperatura e a presença de aditivos ou adições minerais também influenciam na reatividade (NEVILLE, 1995). A forma, o tamanho e a estrutura cristalina das partículas do cimento Portland pode inclusive afetar a reatividade deste. Isso explica o fato de compostos com a mesma composição química podem apresentar reatividades diferentes (SCANDIUZZI e ANDRIOLLO, 1986).

Para exemplificar melhor como as reações influenciam na resistência e características finais do cimento, é necessário explica-las. As reações de hidratação dos silicatos C_3S e C_2S são dadas pelas equações 3.2 e 3.3. A reação de hidratação do aluminato C_3A é dada pelas equações 3.4 e 3.5. E por fim, a reação de hidratação do ferroaluminato C_4AF é dada pelas equações 3.6 e 3.7 como descreveu Costa (2016).

C_3S + *água* → *CSH* + *CH* + *calor* (3.2)

C_2S + *água* → *CSH* + *CH* + *calor* (3.3)

$C_3A + C\bar{S}H_2$ + *água* → *AFt* + *calor* (3.4)

C_3A + *AFt* + *água* → *AFm* + *CH* + FH_3 (3.5)

$C_4AF + C\bar{S}H_2$ + *água* → *AFt* + *CH* + FH_3 + *calor* (3.6)

C_4AF + *AFt* + *água* → *AFm* + *CH* + FH_3 (3.7)

Onde: C=CaO, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3, $\bar{S}$=SO_3 H=H_2O, AFt = etringita, AFm = monossulfoaluminato.

De acordo com Bullard et al. (2011), a hidratação do cimento envolve várias reações químicas, que acontecem com velocidades e cinéticas diferentes devido a natureza e ao estado do sistema no momento da hidratação. Essas reações são: dissolução/dissociação, nucleação, crescimento, difusão, complexação e adsorção (GARCIA, D. 2015). O mecanismo de hidratação do cimento *Portland* pode ocorrer tanto por fenômeno químico quanto físico. Inicialmente ocorre o fenômeno químico de hidratação dos compostos, em seguida o fenômeno físico de cristalização dos hidratados e, depois, o entrelaçamento de fibras cristalinas. A Figura 3.8 mostra as etapas das reações químicas que acontecem durante a hidratação do cimento. Por ser um material extremamente heterogêneo o processo de hidratação das fases do cimento *Portland* ocorre simultaneamente, mas com velocidades distintas e, por isso ele não é um processo linear (GARCIA, 2015; NEVILLE, 1995).

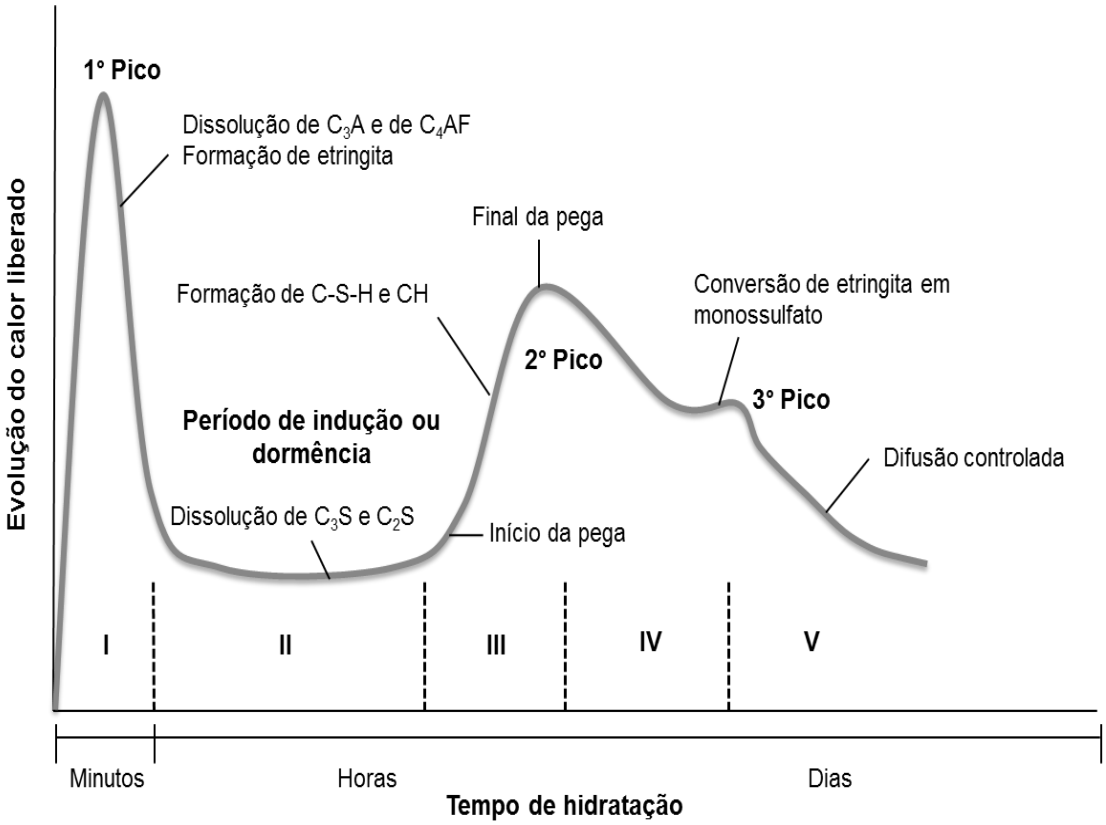

Figura 3.8 - Estágios globais que compõe a hidratação do cimento Portland (Adaptado de DOMONE, 2004)

Conforme está expresso na Figura 3.8, o primeiro pico exotérmico acontece nos primeiros minutos após ocorrer a mistura de água e cimento (estagio I). É iniciada uma dissolução dos íons oriundos do aluminato C_3A, constituinte do cimento *Portland*. A dissolução, além de ser praticamente instantânea, gera uma elevada quantidade de calor liberado. Devido à velocidade com que essa reação ocorre, a presença de gipsita ($CaSO_4.2H_2O$ ou $C\bar{S}H$ - sulfato de cálcio hidratado) adicionada ao final da fabricação do cimento Portland se faz essencial. De fato, a gipsita tem como principal função no cimento Portland de retardar e controlar o tempo de pega da mistura, aumentando assim, o período que se pode trabalhar com a pasta de cimento, evitando que este seja imediato inviabilizando a utilização da pasta cimentícia (COSTA, 2016). É nos primeiros minutos após a hidratação, que a gipsita reage com o C_3A resultando na formação de etringitas que assumem formas de agulhas e são responsáveis pela resistência inicial e

perda de plásticidade do cimento (COSTA, 2016; BULLARD *et al*., 2011; MEHTA e MONTEIRO, 2013; ROSSETTO, 2007; CARVALHO, 2002; NEVILLE, 1995). Desta forma, a reação de dissolução do C_3A é sempre tratada em conjunto com a gipsita conforme apresentado pelas equações 3.8 e 3.9 (MEHTA e MONTEIRO, 2013):

$$C_3A + 3C\bar{S}H_2 + 26H \rightarrow C_6A\bar{S}_3H_{32} \quad (3.8)$$

$$3CaO.Al_2O_3 + 3(CaSO_4.2H_2O) + 26H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O \quad (3.9)$$

Onde: C=CaO, A=Al_2O_3, $\bar{S}$=SO_3, H=H_2O

A hidratação do aluminato C_4AF acontece ao mesmo tempo que a hidratação do C_3A, porem a capacidade reativa do C_4AF é bem mais lenta quando comparada com a do C_3A. Devido a sua resistência a sulfatos, mesmo o C_4AF não contribuindo diretamente com a resistência mecânica do cimento, é importante na pasta cimentícia. O resultado final da reação de hidratação do C_4AF é comumente aluminato tricálcio hidratado (C_3AH_6) e monocálcio de ferro hidratado (CFH), conforme apresentado nas equações 4.13 e 4.14 (COSTA, 2016 apud COUTINHO, 1997; NEVILLE, 1995; DOMONE, 2004):

$$C_4AF + 7H \rightarrow C_3AH_6 + CFH \quad (3.10)$$

$$4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 + 7H_2O \rightarrow 3CaO.Al_2O_3.6H_2O + CaO.Fe_2O_3.H_2O \quad (3.11)$$

Onde: C=CaO, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3, H=H_2O

No estágio II da Figura 3.8, é representado o período de indução. Neste período ocorre poucas reações químicas, o que por esse motivo também é conhecido como período de dormência. Nesse período acontece à dissolução dos silicatos C_3S (alita) e da C_2S (belita) que depois irão formar os silicatos de cálcio

hidratados (CSH) que possuem composições químicas variadas. Os compostos de CSH e CH acabam por preencher os espaços que antes eram ocupados pela água e pelas partículas de cimento em dissolução. As reações de hidratação do C_3S e do C_2S acontecem poucas horas depois de adicionar a água ao cimento, após o início da hidratação, e são bem semelhantes entre si, diferenciando somente nas taxas de reações (CARVALHO, 2002). O C_3S representa entre 60% e 67% do cimento Portland e após a sua hidratação, em pouco tempo, é responsável pela resistência mecânica nas primeiras idades das pastas cimentícias de acordo com Neville (1995). O C_2S que por sua vez, representa entre 17% e 25% do cimento Portland, hidrata-se de forma mais lenta quando comparada com o C_3S, sendo responsável pela resistência mecânica nas idades mais avançadas. A hidratação do C_3S produz aproximadamente cerca de 61% de C-S-H e 39% de CH. Já no caso do C_2S, a hidratação forma aproximadamente cerca de 82% de C-S-H e 18% de CH. Abaixo são apresentadas as equações, simplificada e individual de seus compostos, frequentemente mais utilizadas para expressar a reação de hidratação do C_3S (Equações 3.12 e 3.13) e do C_2S (Equações 3.14 e 3.15) (MEHTA e MONTEIRO, 2013):

$$2C_3S + 6H \rightarrow C_3S_2H_3 + 3CH \quad (3.12)$$

$$2(3CaO.SiO_2) + 6H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + 3Ca(OH)_2 \quad (3.13)$$

$$2C_2S + 4H \rightarrow C_3S_2H_3 + CH \quad (3.14)$$

$$2\,(2CaO.SiO_2) + 4H_2O \rightarrow 3CaO.2SiO_2.3H_2O + Ca(OH)_2 \quad (3.15)$$

Onde: C=CaO, S=SiO_2, H=H_2O

A Figura 3.9 apresenta um diagrama esquemático do desenvolvimento microestrutural durante a hidratação de um grão presente em pasta de cimento Portland.

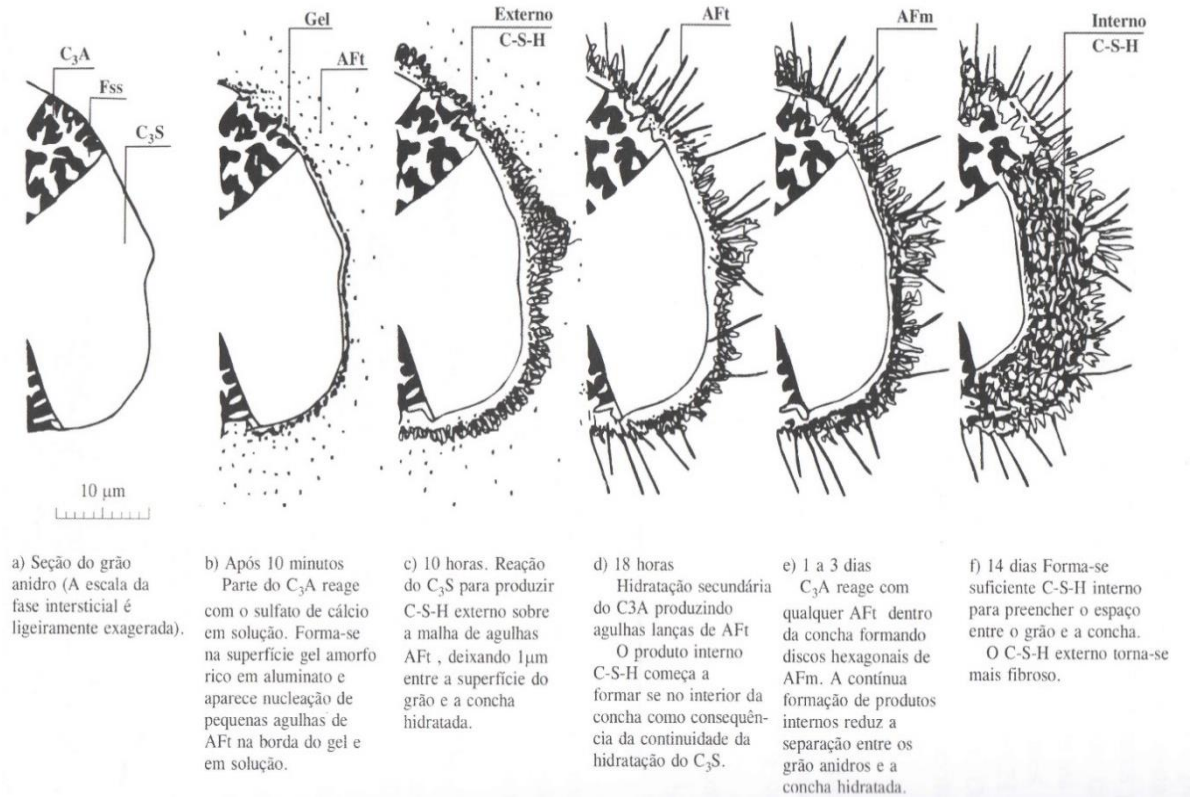

Figura 3.9 – Desenvolvimento microestrutural das fases durante a hidratação do cimento Portland (COSTA, 2017 apud BENTUR e MONTEIRO, 1990 apud PAULON, 2004)

Os desenhos apresentados na Figura 3.9 apresenta um grão anidro de cimento Portland na primeira imagem (a), e que, ao entrar em contato com a água (b), inicia o processo de dissolução. Esta representação gráfica corresponde à formação de camada de C-S-H na superfície do C_3S, bem como ao aparecimento de gel rico em aluminato, o qual forma-se sobre o C_3A. Após aproximadamente uma hora do início da hidratação, formam-se pequenos cristais de etringita. A ilustração (c), indica o crescimento rápido do silicato de cálcio hidratado (de morfologia laminar) e do hidróxido de cálcio (na forma de discos hexagonais). O desenho (d), representa o crescimento secundário da AF_t enquanto as ilustrações (e) e (f), retratam idades mais avançadas da hidratação, nas quais os poros são reduzidos (COSTA 2017, *apud* PAULON, 2005).

No estágio III da Figura 3.8 acontece o início da pega do cimento, que é o nome que se dá quando a pasta começa a enrijecer e perde sua trabalhabilidade. Devido ao fato do C_2S hidratar a uma taxa mais lenta, em função da sua menor reatividade, o período de dormência apresentado na Figura 3.8 apresenta uma baixa liberação de calor. Já no segundo pico exotérmico, quando o período de dormência terminou inicia-se a formação de hidratos e consequentemente a microestrutura da mistura (MEHTA e MONTEIRO, 2013; CARVALHO, 2002).

Entre o estágio II e III, o monocálcio de ferro hidratado (CFH), resultante da reação de hidratação do C_4AF, reage com o hidróxido de cálcio (CH) ou portlandita, oriundo das reações de hidratação do C_3S e do C_2S, onde ocorre a transformação em tricálcio de ferro hidratado (C_3FH_m) conforme expresso pelas equações 3.16 e 3.17 (COUTINHO, 1997).

$$CFH + 2CH + nH \rightarrow C_3FH_m \quad (3.16)$$

$$CaO.Fe_2O_3.H_2O + 2Ca(OH)_2 + nH_2O \rightarrow 3CaO.Fe_2O_3.mH_2O \quad (3.17)$$

Onde: C=CaO, A=Al_2O_3, F=Fe_2O_3, H=H_2O, m e n são fatores multiplicadores.

No estágio IV, toda gipsita já foi quase toda consumida pelo processo, e por isso ocorre uma baixa nas quantidades de $C\bar{S}H$ (sulfato de cálcio hidratado) que é necessário para reagir com os aluminatos. Devido a isso, no terceiro pico exotérmico, a etringita se torne instável, virando uma fonte de sulfato até se converter gradualmente em um monossulfato com o aluminato restante. Além de gerar calor, essa reação também acelera a hidratação das fases silicatos. Nesta fase, devido à instabilidade da etringita, se o sulfato voltar a estar disponível, forma-se novamente etringita. As equações simplificadas desta reação de conversão de etringita em monossulfoaluminato de cálcio hidratado são expressas segundo as equações 3.18 e 3.19 (MEHTA e MONTEIRO, 2013; COUTINHO, 1997).

$$2C_3A + C_6A\bar{S}_3H_{32} + 4H \rightarrow 3C_4A\bar{S}H_{12} \quad (3.18)$$

$$2(3CaO.Al_2O_3) + 6CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.32H_2O + 4H_2O \rightarrow 3(4CaO.\ Al_2O_3.\ CaSO_4.\ 12H_2O) \quad (3.19)$$

Onde: C=CaO, A=Al_2O_3, $\bar{S}$=SO_3, H=H_2O

Na última fase, representada pelo estágio V, que ocorre após o terceiro pico exotérmico, a reação entre etringita e aluminato se transforma em uma difusão controlada como é representado na Figura 3.8. Nesta fase, os grãos de cimento estão praticamente todos cobertos por uma camada de hidratos a qual vai se tornando cada vez mais espessa. Devido a isso, é cada vez mais difícil para as moléculas de água chegar às partes não hidratadas das partículas de cimento, reduzindo assim a hidratação pois a água não chega onde deveria (MEHTA e MONTEIRO, 2013; CARVALHO, 2002).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O programa experimental realizado no presente trabalho foi organizado de forma a alcançar o objetivo de avaliar o efeito do processo *freeze-casting* na estrutura e resistência mecânica à compressão da pasta de cimento *Portland* com elevado fator água/cimento. Foi moldado corpo de prova de pasta de cimento misturando unicamente cimento com água e superplastificante. A matriz experimental adotada para este trabalho é apresentada esquematicamente no fluxograma da Figura 4.1.

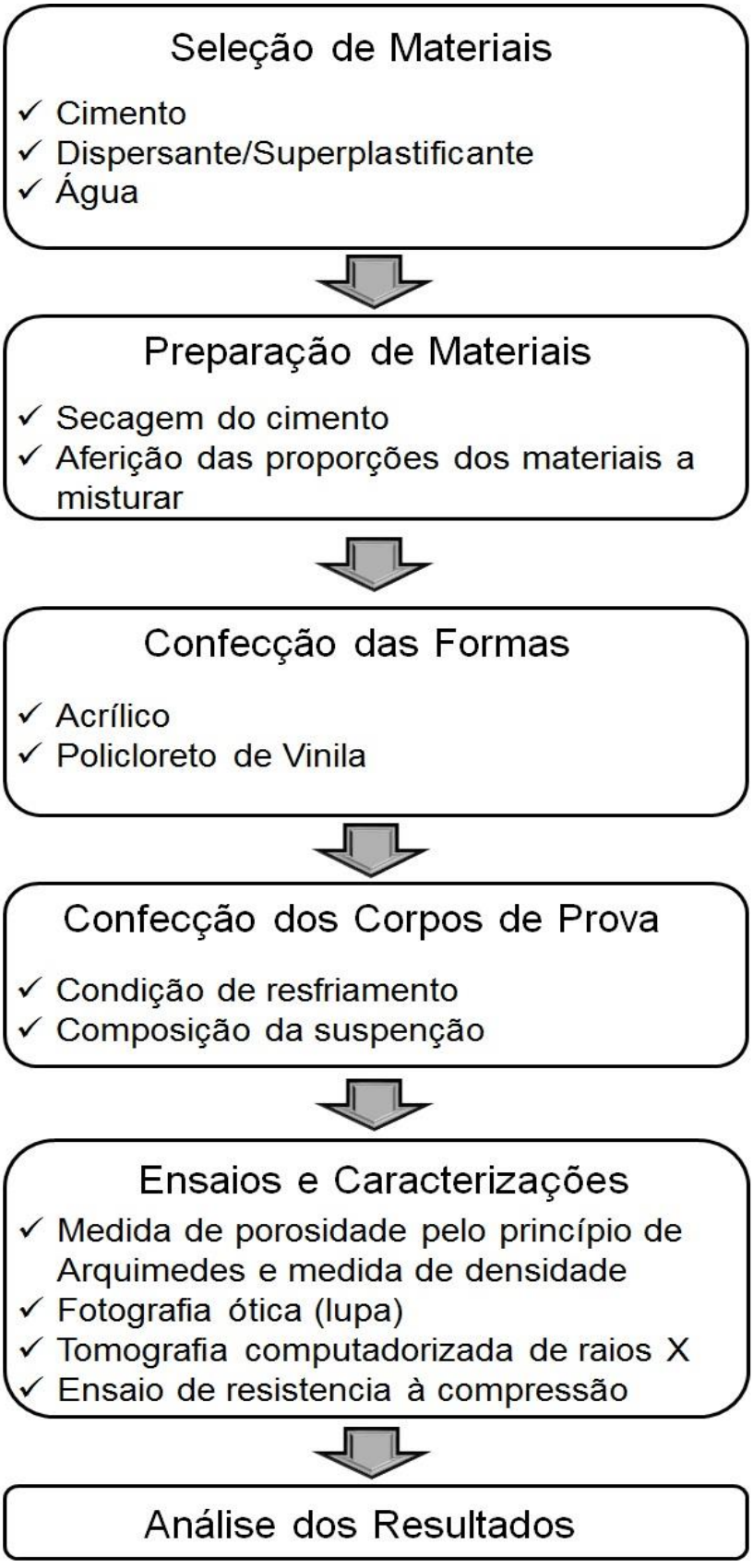

Figura 4.1 – Fluxograma das atividades realizadas.

4.1. Materiais

Para a realização do trabalho foi utilizado cimento *Portland*, água, superplastificante, um equipamento de *freeze-casting* utilizando nitrogênio líquido, uma geladeira e um liofilizador.

4.1.1. Cimento

O cimento utilizado foi o cimento *Portland* CP V-ARI MAX (cimento *Portland* de alta resistência inicial), fabricado pela empresa Brennand Cimentos, localizada na cidade de Sete Lagoas no estado de Minas Gerais. Este tipo de cimento apresenta baixo teor de adições e se diferencia dos demais por ficar um período maior de tempo dentro dos moinhos de bolas, onde são triturados. Assim ele atinge uma alta finura (Blaine) promovendo uma maior área superficial específica, tornando este cimento muito reativo nas primeiras idades facilitando a hidratação das partículas. A massa específica aparente do cimento utilizado é de 3,15 g/cm^3, a área superficial específica de 0,470 m^2/g e o diâmetro médio dos aglomerados de 10,03 μm. A composição química quantitativa deste cimento está descrita na Tabela 4.1 e indica que o cimento utilizado está de acordo com as especificações da NBR 5733 (ABNT, 1991).

Tabela 4.1 - Composição química quantitativa do cimento Portland CPV-ARI utilizado (COSTA, 2016 *apud* SALES, 2014)

Características	**Sigla**	**(%)**
Óxido de cálcio	CaO	56,47
Óxido de silício	SiO_2	24,59
Óxido de alumínio	Al_2O_3	7,19
Óxido de magnésio	MgO	2,43
Trióxido de enxofre	$^{*}SO_3$	2,60
Anidrido carbônico	CO_2	2,74
Resíduo insolúvel	RI	1,00
Perda ao fogo	PF	3,50
* Quando C_3A do Clínquer <8%		

4.1.2. Superplastificante

Para alcançar uma melhor dispersão de partículas de cimento na solução, foi necessário a utilização de um aditivo superplastificante. O que mostrou melhor desempenho para a fluidez da solução foi o Glenium® 51 da BASF. O superplastificante é utilizado para melhorar a fluidez da mistura e diminuir o fator água cimento. Porém no trabalho foi utilizado para melhorar a dispersão das partículas com a finalidade de ajudar na orientação da porosidade na estrutura. O Glenium® 51 é considerado um superplastificante de 3ª geração, o produto possui consistência líquida viscosa, coloração branco turvo, odor característico, é isento de cloretos. Segundo a ficha técnica de produto emitida pelo fabricante, o superplastificante em questão é à base de éter policarboxílico e permite alta taxa de redução de água, 40% aproximadamente. Sua densidade está entre 1,07g/cm^3 e 1,11 g/cm^3, pH de 5 a 7, viscosidade de 95 a 160 cps a 20 °C e teor de sólidos entre 28,5% e 31,5%.

4.1.3. Água

A água utilizada em todos os processos desta pesquisa, foi disponibilizada pela rede pública de abastecimento de água da cidade de Belo Horizonte em Minas Gerais.

4.1.4. Nitrogênio líquido

O equipamento de *freeze-casting* necessita congelar a suspensão, para isso será necessário a utilização de nitrogênio líquido, que se encontra em uma temperatura de -196°C. O nitrogênio líquido (N_2) foi fornecido pelo departamento de Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal de Minas Gerais.

4.2. Preparação das suspensões

A pesagem de todo o material a ser utilizado na produção das pastas de cimento que serão utilizadas na pesquisa foram executadas, em uma balança de precisão de 0,001g da *Marte*, modelo AD330. Foram utilizados agitadores magnéticos da marca Fisatom Brasil, modelo Mod. 752A série 1172663, para homogeneizar a solução à temperatura ambiente.

Inicialmente foram produzidos vários corpos de prova visando a busca pela solução com o maior fator água cimento, para que fosse possível utilizar o processo de freeze-casting, sem ter segregação da suspenção das partículas de cimento. Se tiver problema de segregação a peça apresenta densidades diferentes da base ao topo da estrutura conforme ilustra a Figura 4.2 onde se observa uma coloração mais escura na base dos corpos de provas, caracterizando uma maior quantidade de cimento e então uma maior densidade nessa parte.

Figura 4.2 – Imagens dos corpos de prova testes.

Observa-se ainda nas peças que independentemente do tamanho do corpo de prova a segregação é proporcional, quando há precipitação do cimento. Para que isso seja evitado foram realizados vários testes através da mistura de quantidades variadas de cimento *Portland* CP V ARI, água e dispersante, variando as proporções de cada item e a quantidade de dispersante necessário para tornar a solução fluida o suficiente para o processo freeze-casting. O fabricante do superplastificante Glenium® 51 sugere a utilização de 3% em peso da quantidade de cimento, porém várias receitas foram realizadas e foi constatado que 1% já seria suficiente para tornar a solução fluida. A mistura foi realizada, agitando a água com o dispersante com um agitador magnético à temperatura ambiente por cerca de dois minutos, após esse período de tempo há a adição de cimento aos poucos, em quantidades que variaram de 5 (cinco) a no máximo 10 (dez) gramas. Quando necessário houve a utilização de um bastão para dispersar melhor as partículas, para que não fosse formado nenhum torrão de cimento, que é a aglomeração de partículas, o que dificultaria a hidratação do mesmo formando o que chamamos de partícula anidra, onde não ocorre a hidratação. Cinco minutos foi o tempo necessário para a adição de todos com componentes da solução. Após quinze minutos de agitação, se iniciou o processo de moldagem dos corpos de prova.

4.3. Moldagem dos corpos de provas

Suspensões contendo cimento, água e dispersante foram preparadas, conforme descrito no item 4.2, nas concentrações de 50, 60 e 70 %v. A Tabela 4.2 mostra as proporções testadas sem apresentar segregação do cimento quando solidificado a temperatura ambiente. Essa dosagem foi utilizada em três condições de solidificação diferentes que serão citadas a seguir.

Tabela 4.2 - Resultados das proporções testadas para se encontrar a dosagem ótima de superplastificante, água e cimento

%v	% de Superplastificante	Água (g)	Cimento (g)
50	1,0	50,00	157,50
60	1,0	60,00	126,00
70	1,0	70,00	94,50

Valores inferiores em água a esse intervalo resultavam em uma mistura extremamente seca, cuja possibilidade de se orientar a estrutura não seria possível com o uso do processo de freeze-casting, conforme ilustra a Figura 4.3. E valores acima do referido formaram uma mistura cuja consistência apresentava poucas partículas em suspensão coloidal, o que levava à segregação das partículas de cimento.

Figura 4.3 – Mistura contendo 40% de volume de água

A solução após preparada, deverá possuir uma fluidez conforme se observa na Figura 4.4, que possibilita a orientação das partículas de cimento.

Figura 4.4 – Suspensão ideal para orientação pelo processo de *freeze-casting*

A suspensão foi então vertida em moldes de policloreto de vinila, PVC, com 21 mm de diâmetro interno e 50 mm de comprimento, respeitando assim a altura próxima a duas vezes o diâmetro da base (NBR 5738, 2015), conforme a norma especifica para o ensaio de resistência à compressão. Desta forma a solução encontrada foi fabricar as próprias fôrmas com tubos de PVC de 25 mm externo e 21 mm interno, comumente utilizados como encanamento de água fria em residências. Os tubos foram cortados de forma a nivelar a base para que o cimento não vaze, em uma máquina de corte *Low Speed Precise Saw*, modelo DTQ-5, à velocidade de 400 rpm, com disco de corte e resfriamento da lâmina com água, no Laboratório de Materiais Metálicos do DEMC-UFMG. Os moldes foram previamente preparados com uma camada fina de vaselina sólida que foi passada na borda do fundo da fôrma, de modo que esta borda solidarizasse na cerâmica evitando vazamentos. A vaselina sólida também foi passada no interior da fôrma para servir como desmoldante em todos os processos. Para desmoldar os corpos de provas, foi necessário a utilização de uma haste plástica, que é

utilizada para empurrar o corpo de prova de dentro da fôrma. O modelo da haste utilizada segue na Figura 4.5.

Figura 4.5 - Haste utilizada para desmoldar as amostras

Conforme descrito na revisão, é sabido que a velocidade de congelamento influencia na dimensão dos poros, logo nesta pesquisa foram utilizados três processos diferentes para a solidificação do cimento para estudar as diferentes estruturas produzidas:

1. um processo padrão usado na construção civil em que a solução é vertida em temperatura ambiente e não sofre qualquer tipo de orientação ou congelamento;

2. um processo utilizando o equipamento de freeze-casting com nitrogênio líquido;

3. um processo utilizando o equipamento de freeze-casting no freezer da geladeira.

4.3.1. Solidificação sem orientação

No primeiro processo a solução é vertida nos moldes de PVC, sobre uma superfície plana a temperatura ambiente no interior do laboratório, cerca de 26°C, e ali permaneceu por sete dias. Após os sete dias foram desmoldadas e

permaneceram mais sete dias em hidratação, submersas em água por todo esse período.

4.3.2. Solidificação usando N_2 líquido

No segundo processo a solução é vertida nos mesmos moldes, em cima de um suporte de cobre, que faz parte do equipamento de freeze-casting unidirecional ilustrado na Figura 4.6. Nesse caso ocorre o congelamento através da utilização de nitrogênio líquido, que está a uma temperatura de aproximadamente -196°C em contato com o suporte de cobre transferindo a temperatura para o corpo de prova e congelando a estrutura da base do corpo de prova, até a parte superior do mesmo.

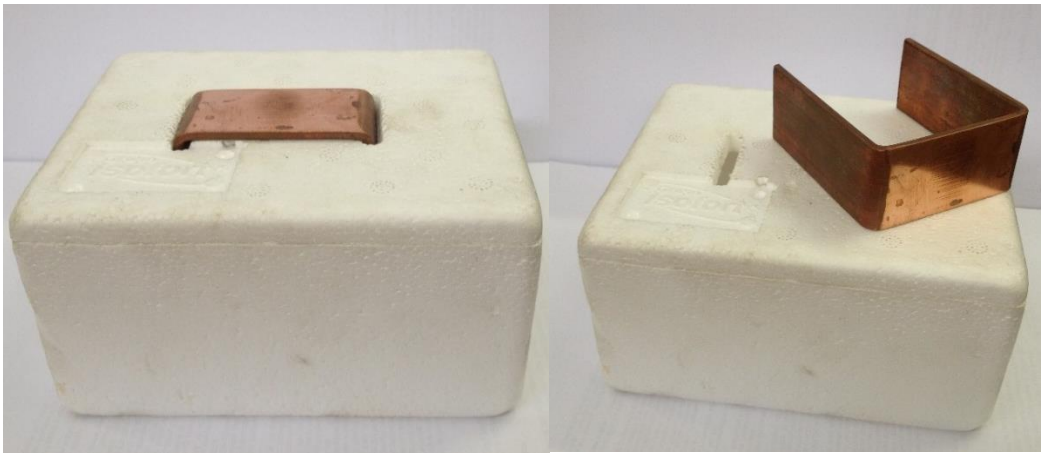

Figura 4.6 – Equipamento para freeze-casting unidirecional

O sistema é composto por um isopor que receberá o nitrogênio líquido e o conservará por mais tempo. Na parte superior da caixa existem dois orifícios que servem de encaixe para a peça metálica de cobre, que foi escolhido pelo fato de ser um metal com boa condutividade térmica, que servirá de condutor da temperatura negativa do nitrogênio para congelar a solução em contato com a parte superior externa do cobre, na Figura 4.7 é possível visualizar o funcionamento do dispositivo. Desta forma, os cristais de gelo são orientados de baixo para cima. Após o congelamento os corpos de prova são desmoldados

ainda congelados e enviados para um liofilizador, onde ocorrerá a sublimação da água congelada. O liofilizador utilizado foi o Liotop L101, a temperatura utilizada foi de -50°C e a pressão foi de $2{,}7.10^{-4}$ bar. Foi necessário a utilização de um liofilizador pois as amostras possuem porosidades pequenas, e o degelo da água provocava o derretimento das paredes internas do corpo de prova que ainda não haviam sido curadas, o que destruía todo o processo que ele havia sofrido. No liofilizador as amostras permaneceram por dois dias, depois foram enviadas para câmara úmida, onde foi hidratada e o cimento reagiu com a água e endureceu. As amostras permaneceram ali por sete dias, com mais sete dias submersas em água, evitando assim a presença de qualquer partícula não hidratada nas estruturas no fim do processo.

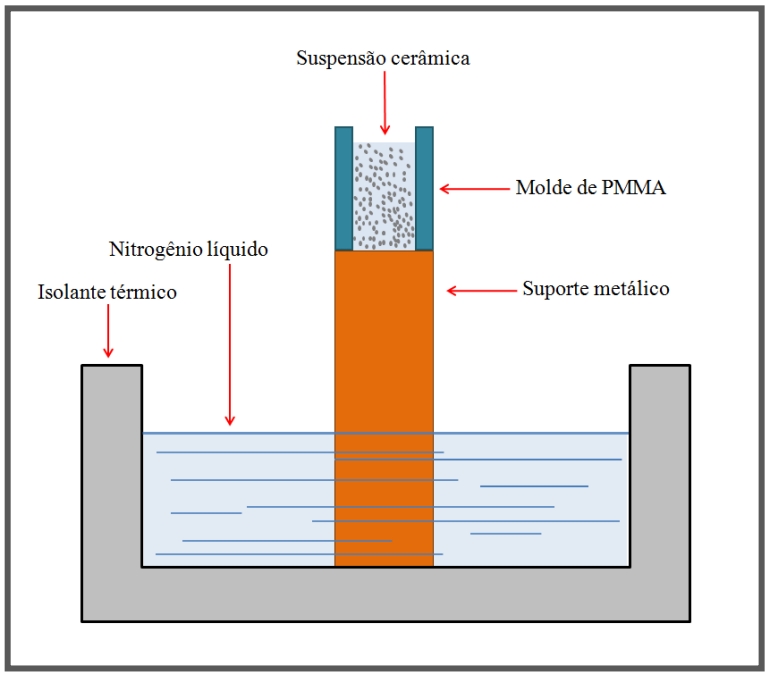

Figura 4.7 – Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação de amostras quando nitrogênio líquido é usado (SOUZA, 2014)

4.3.3. Solidificação em congelador

No terceiro processo a solução foi vertida nos mesmos moldes de PVC, que estão sobre um suporte de cobre, porem desta vez colocado dentro do congelador da

geladeira. O processo foi realizado de modo que ocorresse o congelamento da base para a superfície. A geladeira utilizada, possui um freezer na parte superior interna, onde há um fluido refrigerante nas bordas metálicas do freezer, essas bordas foram isoladas termicamente por um isopor de quatro centímetros de espessura, para que o corpo de prova sofra uma orientação da base para a superfície. Sobre a parte metálica do freezer foi colocado uma chapa de cobre com dois centímetros de espessura, conforme se observa na representação esquemática da Figura 4.8. As peças metálicas conduzindo o calor muito mais rapidamente que o resto da montagem, o gradiente de temperatura congelando a suspensão foi orientada verticalmente.

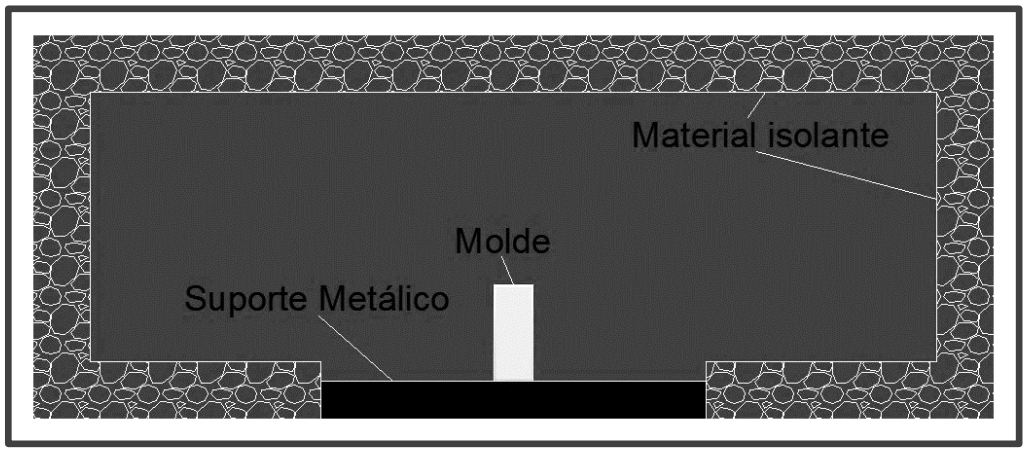

Figura 4.8 – Representação esquemática da montagem utilizada na fabricação de amostras quando o congelador da geladeira é utilizado.

Desta forma o congelamento ocorre da base do molde, de forma unidirecional. A amostra leva aproximadamente uma hora para se congelar completamente. Após o congelamento a amostra congelada, permanece sete dias no congelador ainda no molde de PVC, após os sete dias ela é desmoldada e enviada para câmara úmida ainda congelada. As peças foram colocadas sobre uma superfície absorvente para absorver a água derretida da estrutura evitando que a mesma se desmanche. Os corpos de provas permaneceram por mais sete dias, após isso foram submersas em água onde permaneceram por mais sete dias.

Com a utilização de cimento Portland há uma diferença no processo de freeze-casting comparado com as técnicas das referências bibliográficas. Nesses trabalhos, os autores sempre utilizaram partículas em que a densificação era necessária para solidarizar a peça, porem no nosso caso o cimento reage com a água utilizada, se solidifica e o restante da água que não é utilizada no processo evapora a temperatura ambiente liberando os poros da estrutura. Assim o processo de freeze-casting usado no congelador da geladeira dispensa as etapas de sublimação e densificação. Logo, podemos resultar no esquema adaptado de Deville (2010) a seguir representado esse novo processo pela Figura 4.9.

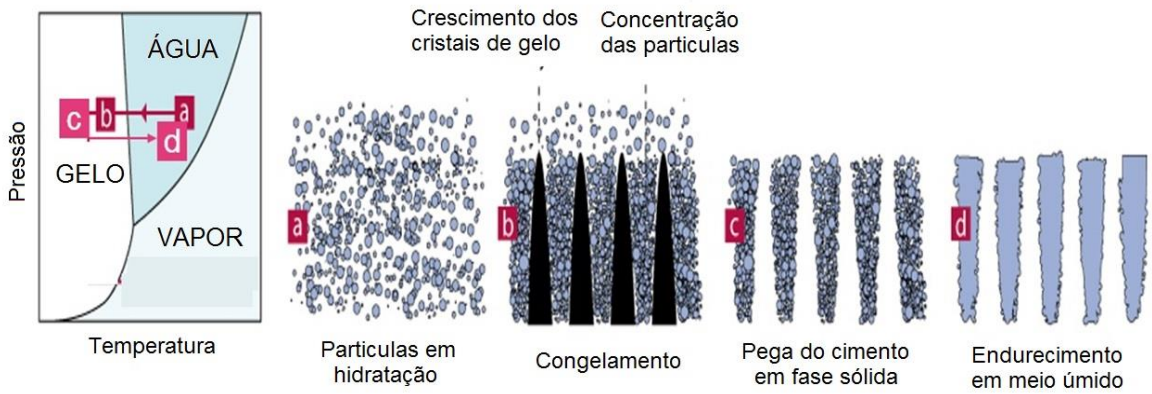

Figura 4.9 – Processo freeze-casting com cimento.

4.4. Caracterização das amostras

4.4.1. Medidas de porosidade e densidade

Para a determinação das porosidades e densidades foram utilizados métodos capazes de calcular os espaços vazios presente na estrutura. Basicamente serão calculados por dois métodos distintos para se aproximar melhor os resultados obtidos.

Pelo princípio de Archimedes, todo corpo, parcial ou totalmente submerso em um líquido, fica sujeito a uma força de empuxo *E* do líquido, de direção vertical, de baixo para cima, e com intensidade igual ao peso do líquido deslocado (COSTA,

M. 2016). Seguindo a teoria de Arquimedes a estrutura, passará por análise de massa em que os corpos de prova feitos no formato cilíndrico. As amostras são inicialmente colocadas em estufa durante vinte e quatro horas para secagem total das peças. Após isso passam pela medição de massa seca e das dimensões de cada corpo de prova. Em seguida, as amostras são totalmente imersas em água, levadas a uma câmara à vácuo para preencher totalmente os poros das estruturas até que nenhuma bolha de ar seja observada saindo dos corpos de prova. Então, é mensurada a massa úmida (com os poros preenchidos por água) e massa submersa em água. Esta metodologia descrita na norma ASTM B962-13, baseada no princípio do método de Arquimedes, permite medir as porosidades total, aberta e fechada de todas as amostras assim como também é possível estimar a densidade. Para isso é necessário a utilização de uma balança equipada com um suporte que possibilite medições do tipo gancho, onde a amostra situa-se sobre um andaime de arames pendurado sobre o gancho de medição da massa. O sistema possui duas plataformas, uma para medição submersa e outra para medição úmida. Cuidados devem ser tomados para evitar presença de água em excesso na superfície dos corpos de prova. As formulas 1 e 2 foram usadas para se obter a porosidade total e aberta, respectivamente, a fechada é obtida através da subtração das duas equações (HOA, 2006). A formula 3 foi utilizada para calcular a densidade das amostras.

$$\%\ \text{Porosidade total} = 100 * \left(1 - \frac{m_{(g)}}{d * (m_{umid} - m_{sub})}\right) \quad (1)$$

$$\%\ \text{Porosidade aberta} = 100 * \frac{(m_{umid} - m_{(g)})}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (2)$$

$$\text{Densidade volumétrica} = \frac{(m_{(g)})}{(m_{umid} - m_{sub})} \quad (3)$$

Sendo que $m_{(g)}$ a massa seca, m_{umid} a massa úmida (com poros preenchido pelo fluido) medida fora d'água, m_{sub} a massa medida submersa, e d é a densidade verdadeira do cimento. Foi usado 3,15 g/cm³, sendo a massa específica teórica

das partículas de cimento após sua hidratação, para melhor aproximar a porosidade total das amostras. A montagem da balança utilizada está representada na Figura 4.10.

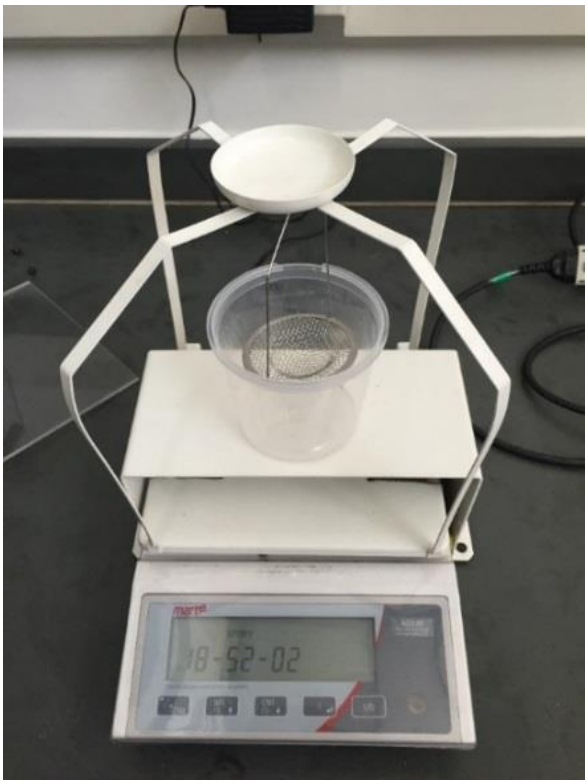

Figura 4.10 – Balança de precisão onde é possível realizar o cálculo da densidade através do método de Arquimedes.

A densidade volumétrica (ρ), definida como a quantidade de massa (m) em uma unidade de volume (V), foi também calculada pela fórmula expressa na Equação (4), considerando as dimensões geométricas das amostras e seus pesos secos.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{m}{h * \frac{\pi D^2}{4}} \tag{4}$$

Onde,

D = diâmetro do corpo de prova

h = altura do corpo de prova

As medidas de porosidade e densidade foram realizadas após o período final de cura das amostras, de modo que após o ensaio não haveria mais alteração significativa nas estruturas das amostras.

4.4.2. Microtomografia computadorizada de raios-X

Para conhecermos a estrutura interna dos corpos de prova foi realizada analises por tomografia computadorizada de raios-X utilizando o equipamento, X-ray Microtomograph Skyscan 1272 do LNNano – Laboratório Nacional de Nanotecnologia / CNPEM – Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais. Esse equipamento utiliza um processamento de imagens por seções, assistida por computador, em que dados de diferentes perfis são combinados e calculados para formar imagens "em fatias" dos objetos analisados. O aparelho utilizado na tomografia é o tomógrafo e a imagem produzida é chamada tomograma. Esse método é usado em diferentes ramos da ciência como a medicina, a biologia, a geofísica, a ciência dos materiais e na engenharia civil. A utilização dessa técnica, com o auxílio de um software chamado Avizo, tornou possível a reconstituição da peça em 3D. Assim foi possível estudar a estrutura interna da peça, como ocorreu a estruturação dos poros, a direção da orientação, a quantidade de vazios presentes, o volume total de vazios, a distribuição da porosidade, a possível conectividade entre os poros e as imagens correspondentes para ilustrar esses parâmetros.

4.4.3. Testes de resistência à compressão

A resistência à compressão é utilizada como um parâmetro comparativo que visa verificar o desempenho das propriedades mecânicas dos corpos de prova e estimar a resistência da estrutura. O ensaio de resistência à compressão, bastante utilizado em análise de concretos e pasta de cimento, fornece a resistência mecânica do material cimentício em seu estado endurecido.

Sabe-se que o tempo de hidratação e vida do concreto e pastas de cimento influenciam na sua resistência à compressão. Logo, para analisar a resistência à compressão neste trabalho, adotou-se como parâmetros fixos a idade de forma a igualar todos os métodos de produção de porosidade orientada e estabelecer paramentos para que não haja erro nos resultados. Assim, foi adotado um tempo de 30 (trinta) dias após a hidratação para o rompimento das amostras de pasta de cimento. O resultado apresentado é a média aritmética do rompimento de pelo menos quatro amostras junto com o desvio padrão correspondente.

Para realizar o ensaio de resistência a compressão em pastas de cimento e obtermos um resultado mais preciso, é necessário regularizar a base e a parte superior das amostras que apresentaram irregularidades após serem desmoldadas. Para evitar que o resultado do ensaio pudesse ser comprometido, as faces superior e inferior dos corpos de provas foram aparadas de modo a ficarem o mais paralelas e planas possível, utilizando para isto uma máquina de corte *Low Speed Precise Saw*, modelo DTQ-5, à velocidade de 600 rpm, com disco de corte e resfriamento da lâmina com água. O processo de aparo das amostras foi realizado no Laboratório de Materiais Metálicos do DEMC-UFMG. Após aparadas, as amostras foram submetidas ao ensaio de compressão utilizando uma maquina de compressão universal computadorizada. Uma velocidade de deslocamento de 0,5 mm/s foi utilizada para a realização do ensaio, o qual foi feito no Laboratório de Concreto do DEMC-UFMG. As deformações e o carregamento aplicado foram lidos por um sistema de aquisição de dados, *software* Tesc versão 2.0, interligado a prensa hidráulica. O ensaio das amostras de pasta de cimento foi realizado seguindo as orientações da NBR 7215 (ABNT, 1996).

5. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

5.1. Micrografia

5.1.1. Microscopia ótica

Conforme afirma a literatura, após confeccionar os corpos-de-prova através do processo de *freeze-casting* é possível visualizar no topo dos corpos de prova a olho nu que os mesmos apresentam uma superfície imperfeita, com vazios, o que pode indicar que foram devidamente orientados. Se observa na Figura 5.1 a superfície de uma amostra que foi produzida utilizando o congelador da geladeira. Nos corpos de prova orientados utilizando nitrogênio líquido os poros são menores, logo se faz necessário a utilização de um microscópio ótico para visualizar melhor os poros na parte superior, e se ocorreu a orientação.

Figura 5.1 – Fotografia da parte superior das amostras produzidas usando o congelador da geladeira.

Na Figura 5.1 podemos visualizar que houve uma orientação na superfície, porem outros testes são necessários para averiguar se a peça foi realmente orientada da base até a parte superior. Na imagem da Figura 5.1 se observa que a olho nu é possível visualizar os poros quando se utiliza o processo no congelador da geladeira, o tempo de congelamento demora cerca de 60 (sessenta) minutos para congelar totalmente, o que permite uma organização mais lenta quando

comparada a com nitrogênio líquido, e apresenta no final do processo uma porosidade de maior dimensão, quando comparada as outras porosidades produzidas. Na Figura 5.2 estão presentes as imagens da superfície por microscopia óptica das amostras obtidas em todos os processos, orientadas com a utilização de nitrogênio líquido, no congelador e as sem orientação, sendo apresentadas nessa ordem de cima para baixo e as colunas possuindo uma variação na quantidade de volume de cimento utilizado na suspensão, sendo (a) com 50%, (b) 40% e (c) 30% de volume inicial.

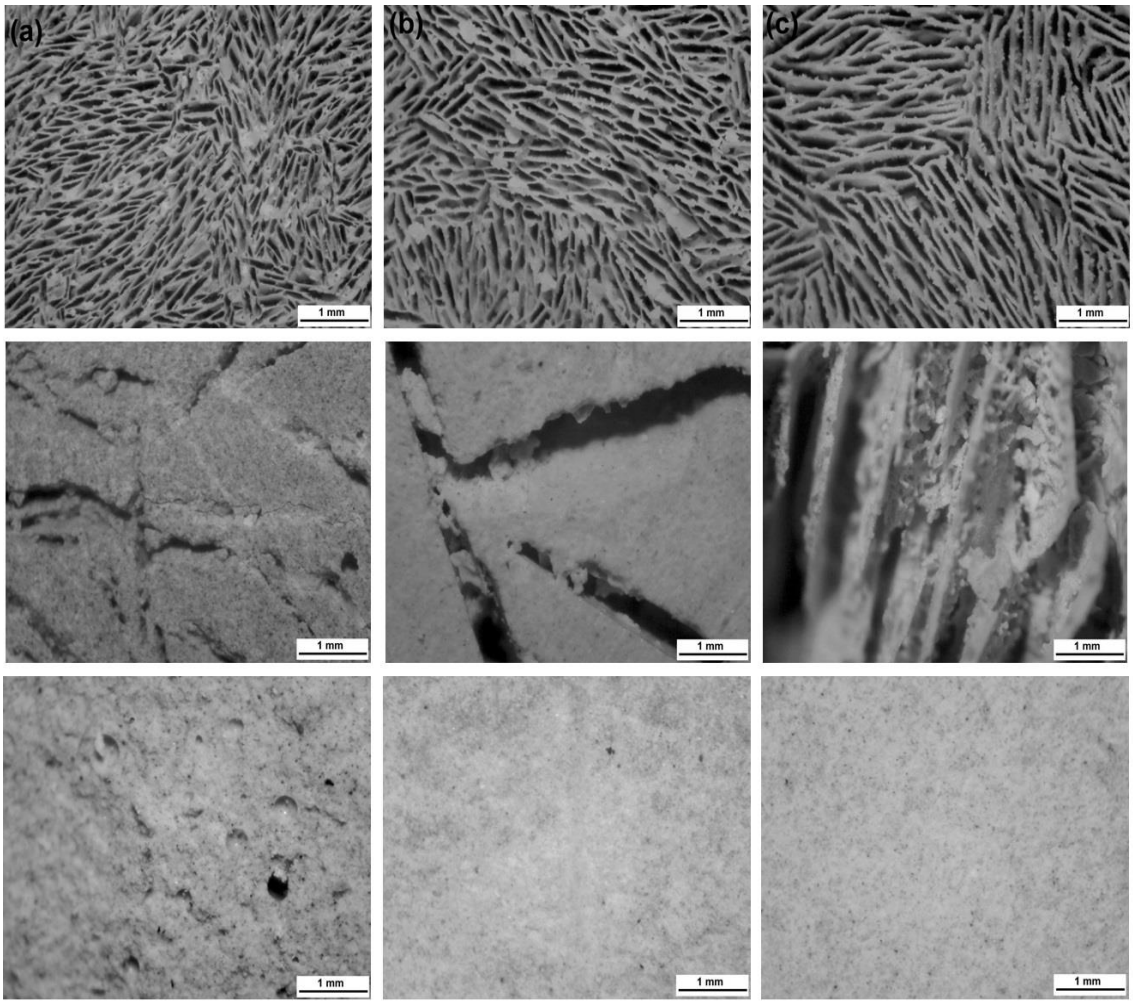

Figura 5.2 – Imagens por microscopia óptica da superfície das amostras produzidas, com concentrações e condições de resfriamento diferentes, sendo a primeira linha com a utilização de nitrogênio líquido, a segunda com o congelador da geladeira e a terceira sem orientação, e as colunas a) 50%, b) 40% e c) 30% de volume inicial de cimento na suspensão (barra de escala de 1 mm).

Na imagem é possível identificar que há uma variação na formação dos poros quando ocorre a mudança de qualquer variável, seja a quantidade de cimento ou o processo utilizado na obtenção da porosidade. Conforme afirma a literatura sobre o freeze-casting, é possível confirmar que quanto mais rápido ocorre o congelamento da suspensão, menor são os poros formados, enquanto que por outro lado quanto menor a quantidade de cimento em relação a de água utilizada na suspenção inicial, maior são os poros gerados no final do processo (DEVILLE, 2013). Esse resultado resulte do fato que resfriamento mais rápido promove uma fácil nucleação de cristais de gelo durante a etapa de solidificação do solvente, esses cristais crescem e, ápos sua sublimação, deixam uma estrutura com poros mais finos. Isoladamente, quase não se vê diferença nas imagens produzidas com a utilização de nitrogênio líquido, pois as paredes de cimento são praticamente idênticas, possuindo uma espessura de aproximadamente 50 µm. A forma como os poros foram formados e orientados são tambem bem semelhantes pelo fato de ser o mesmo processo, mas quando colocadas uma imagem ao lado da outra, como apresentado na Figura 5.2 e focando num poro padrão, é possível visualizar as diferenças, sendo que o da coluna (a) que possui maior quantidade de cimento, apresenta os menores poros quando comparado aos outros, com largura de aproximadamente 125 µm. À medida que há um aumento no volume inicial de água, o poro fica mais comprido, apresentando uma formação lamelar mais nítida nas imagens das colunas (b) e (c), pois quanto menor a quantidade de cimento, i.e. maior a quantidade de água, maior o volume de poro final. Sendo (b) o corpo de provas possuindo 40%v de cimento e 60%v de água no momento do congelamento, apresenta poros com largura de aproximadamente 166 µm, e (c) que possui 30%v de cimento no momento do congelamento possui poros com a largura de aproximadamente 200 µm.

A quantidade de água influencia diretamente no tamanho dos poros e o gradiente de temperatura também tem uma influência significativa, nas imagens da segunda linha da Figura 5.2 estão apresentadas as superfícies das amostras produzidas no congelador, a diferença é bem grande quando comparadas com as de nitrogênio líquido que apresentam formato semelhante para todos os poros e em

todas as situações. Os poros obtidos no congelador, com a velocidade de congelamento, bem mais lenta, influenciou de tal forma que os poros formados apresentaram uma formatação bem mais grosseira do que aqueles obtidos utilizando nitrogênio líquido. Na coluna (a), a quantidade de cimento utilizado foi de 50%v, esta concentração é a que possui a pior fluidez, a pasta que é formada tem características de um fluido não newtoniano, que quando há agitação brusca se apresenta de forma mais rígida, sólida, e quando é movimentado mais lentamente, é mais fluido e susceptível de ser orientado, provavelmente esse seja o motivo do corpo de provas apresentar essa formação porosa diferente dos demais produzidos no congelador, a dimensão dos poros, que é a distância entre as paredes de cimento é de aproximadamente 0,2 mm em seu maior vão. Em (b) os poros são mais evidentes e bem maiores quando comparados ao anterior produzido no congelador, e apresentam uma dimensão de aproximadamente 0,6 mm em seu maior vão. Já no (c), é possível identificar uma quantidade maior de poros e com dimensões maiores quando comparados com o (b), e paredes mais finas devido à pouca quantidade de cimento, chegando a medir aproximadamente 1 mm em alguns vãos. Para visualizar melhor a diferença e o comportamento do tamanho dos poros com a quantidade de cimento, a Figura 5.3 foi gerada.

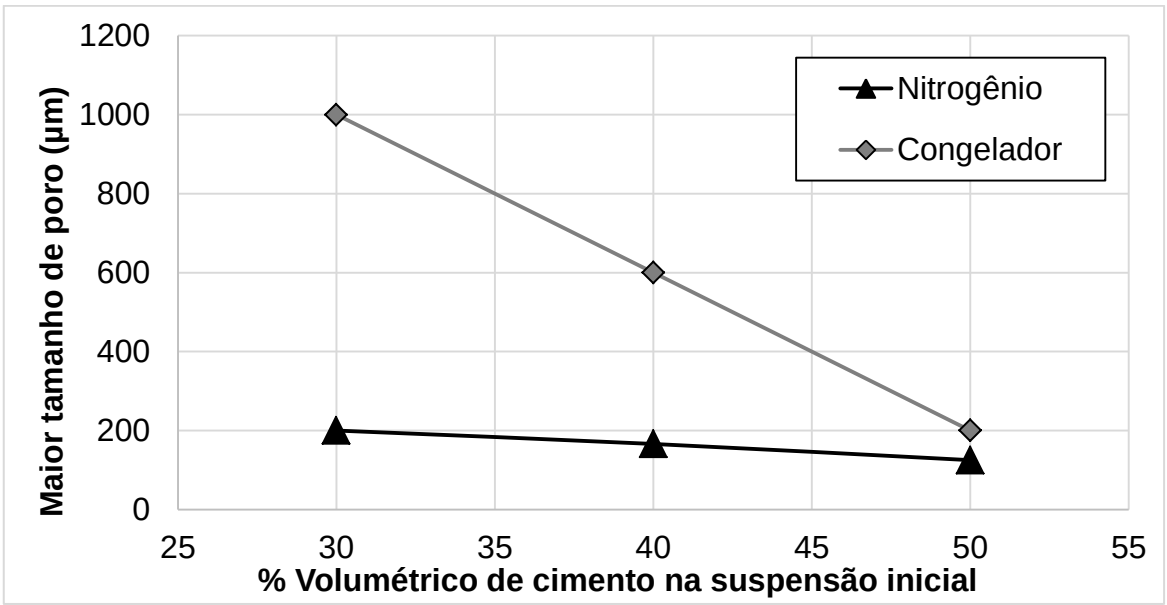

Figura 5.3 – Maior tamanho de poro em função da porcentagem de cimento inicial na suspensão inicial.

A terceira linha da Figura 5.2, contém as imagens das amostras produzidas sem orientação, elas possuem as mesmas concentrações de cimento e água das respectivas colunas, e porosidade semelhante, porém sem o processo de orientação os poros são muito finos e espalhados pela peça de forma totalmente aleatória, dificultando até a sua identificação, sendo visível somente quando bolhas de ar ficam presas na estrutura devido a uma viscosidade importante da massa cimentícias como observado na primeira imagem (5.2a). O tamanho dos poros então não foram medidos e não foram transcritos na Figura 5.3. O tamanho dos poros das amostras que foram orientadas por freeze-casting diminui à medida que a quantidade de cimento na suspensão inicial aumenta. As amostras produzidas no congelador são as que apresentam uma maior variação no tamanho dos poros quando comparada com os orientados com nitrogênio líquido. A velocidade de congelamento influencia tambem no tamanho dos poros, sendo que refriamento mais rápido, i.e. usando nitogênio liquido, deixa a estrutura com poros mais finos.

5.1.2. Microtomografia computadorizada de raios-X

As peças de pasta de cimento produzidas apresentavam uma estruturação na superfície superior, porém quando cortadas na transversal ou longitudinal, para a visualização dos poros no interior, os poros eram tampados e não havia como identificar a orientação na parte interna dos corpos de prova. Uma solução para visualizar o interior da estrutura foi usar a técnica conhecida como Microtomografia Computadorizada de Raios-X, onde pode se observar melhor se houve e como ocorreu a orientação no interior da peça. Utilizando esse método foi possível visualizar a peça em três dimensões, e movimenta-la, secciona-la e escolher qualquer parte para uma melhor visualização dos poros no interior da peça. O corpo de prova que possui uma maior dimensão dos poros é mais fácil de visualizar a estrutura dos poros formados. Então foi escolhido a concentração de 30%v de cimento para ser estudado por µ-CT. O programa trabalha com tons de cinza, variando de 0 a 255, assim para montar a estrutura é necessário realizar a

segmentação das partes de cimento e dos poros. A Figura 5.4 apresenta a superfície de um corpo de provas orientado no congelador.

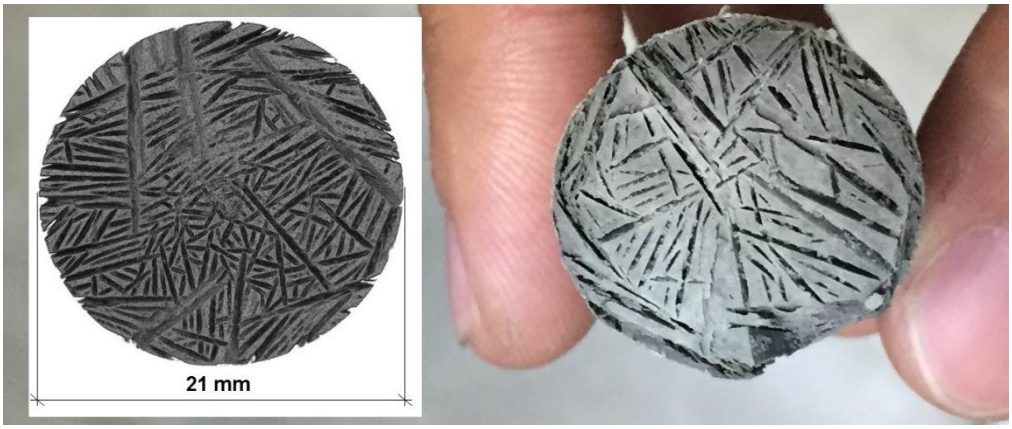

Figura 5.4 – Imagem obtida através da microtomografia de raio-x no interior da peça e a olho nu da parte superior das amostras produzidas no congelador.

É possível visualizar que ocorreu a orientação em toda a estrutura, e as imagens que serão apresentadas a seguir ilustraram melhor como ocorreu a orientação nos corpos de prova de cimento. A Figura 5.5 apresenta as imagens reconstituídas para as três condições de fabricação e com 30%v de cimento na suspensão inicial.

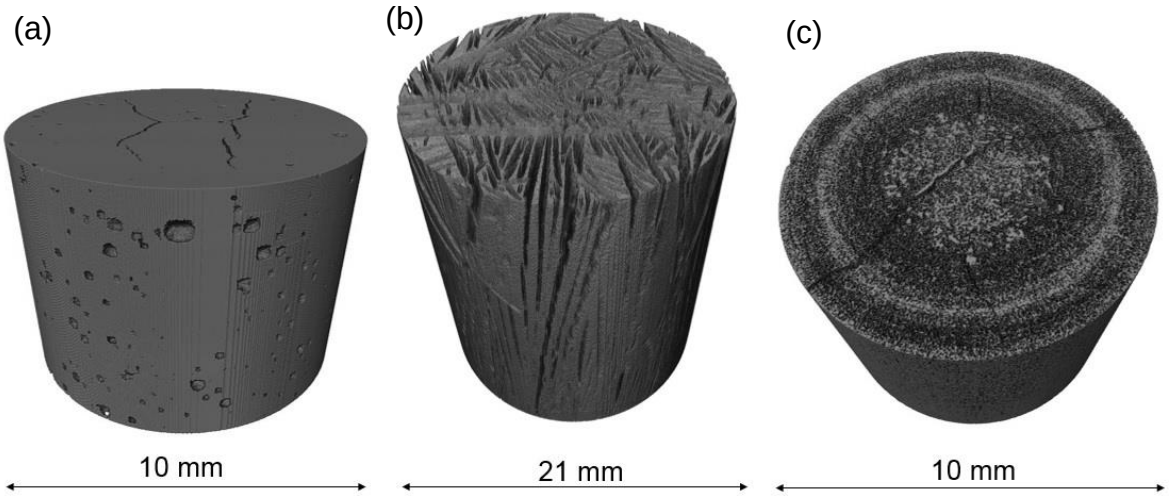

Figura 5.5 – Imagem dos corpos de prova reconstituído pelo software Avizo para as três condições de fabricação e com 30%v de cimento na suspensão inicial, sendo (a) sem orientação, (b) no congelador e (c) com nitrogênio líquido.

Na Figura 5.5 estão apresentadas imagens retiradas do programa Avizo, que utiliza as imagens em fatias produzidas na tomografia de raios X para montar a estrutura em 3D. A primeira imagem não teve a porosidade orientada, logo só possível visualizar poros que resultaram de bolhas de ar espalhadas por toda a estrutura aleatoriamente e os poros mais finos estão provavelmente fora da faixa de resolução espacial da caracterização realizada. A segunda peça foi orientada utilizando o congelador, os poros são maiores, distribuídos por toda a estrutura e os seus formatos em forma de parede são bem definidos. A terceira foi orientada utilizando nitrogênio líquido, possui uma orientação bem definida; porém, os poros são muito pequenos e não é tão visível quando comparado com o do congelador. A Figura 5.6, as imagens são de seção longitudinal do corpo de prova que se encontra no meio da estrutura.

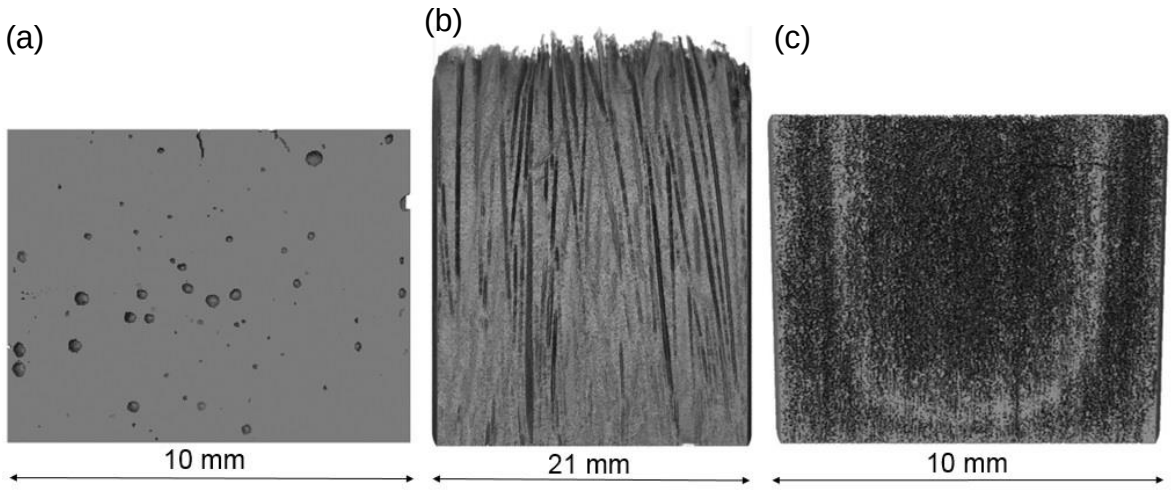

Figura 5.6 – Imagens obtidas através da microtomografia de raios X de seção longitudinal do interior das amostras, (a) é sem orientação, (b) produzida no congelador e (c) produzida usando nitrogênio líquido, com 30%v de cimento na suspensão inicial.

Pode-se observar com clareza que houve uma orientação das estruturas porosas no interior dos corpos de provas que passaram pelo processo freeze-casting (b) e (c), vindo da base para a superfície superior. Observa-se também na estrutura interna da Figura 5.6 que os poros têm uma tendência a se direcionarem para o centro da estrutura na parte superior. Isso demonstra que o congelamento a partir da superficie do molde em contato com o ar frio do congelador gerou, mesmo que

pouco, uma tendência dos poros a se orientarem não somente em uma direção, mas sim de baixo para cima e de fora para dentro. Na Figura 5.7 foi realizada um corte somente nessa peça para expor melhor esse aspecto. Caso usasse um molde metálico com grande capacidade de transferência de calor, a porosidade poderia seguir frentes de congelamento bem claras de baixo para cima e das extremidades para o interior da peça.

Figura 5.7 – Imagem do corpo de prova produzido no congelador da geladeira e reconstituído pelo programa Avizo com 30%v de cimento na suspensão inicial.

Na Figura 5.8, as reconstruções foram cortadas transversalmente no meio para visualizar a estrutura dos poros na metade da estrutura, e pode-se observar que a orientação está presente nas que foram orientadas por freeze-casting. Tambem, se observa que o interior do corpo de prova que não houve orientação é composto por bolhas de ar espalhadas por toda a peça, de forma desorientada e sem nenhum padrão de diâmetro e distribuição dos poros na estrutura. A que foi

orientada utilizando o congelador possui poros maiores, bem definidos e visualizados perfeitamente pela microtomografia, já o orientado com nitrogênio líquido, é possível notar que há uma orientação dos poros e que essa orientação é distribuída igualmente por toda a estrutura, porém, como mencionado previamente, a microtomografia não dá uma clareza muito boa do formato dos poros, devido a uma fraca resolução espacial. Essa analise comprove a formação e orientação dos poros no interior da peça e não so na extreme superfície das estruturas fabricadas.

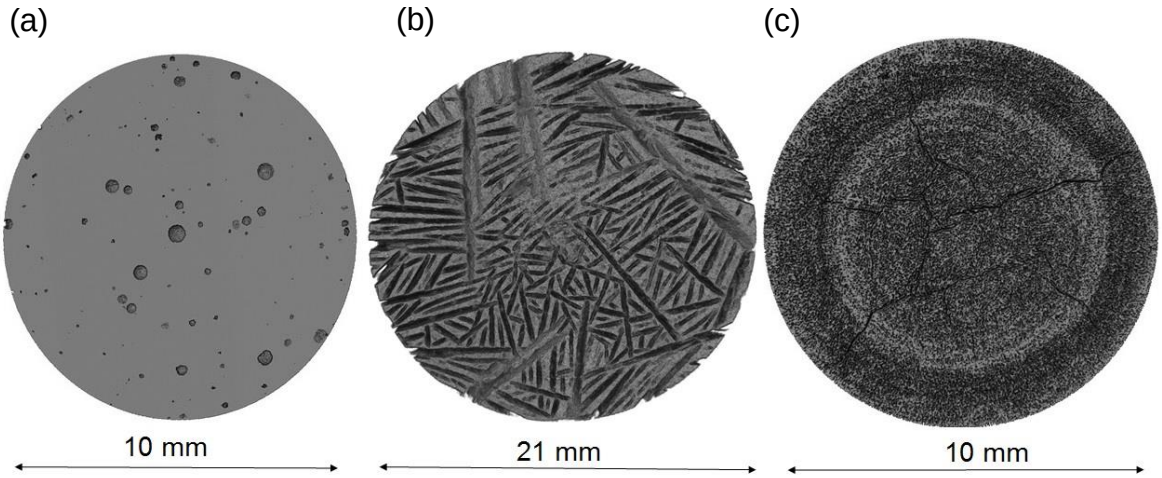

Figura 5.8 – Imagens de seção transversal dos corpos de prova produzidos, (a) sem orientação, (b) no congelador e (c) com nitrogênio líquido, com 30%v de cimento na suspensão inicial, reconstituído pelo programa Avizo.

A microtomografia de raios X também possibilitou a visualização de rachaduras no interior dos corpos de prova. A Figura 5.9 ilustra tal rachadura para o corpo de prova produzido utilizando nitrogênio líquido. É possível visualizar que ocorreu uma fissuração inesperada na estrutura, isso ocorreu em algumas amostras que possuíam uma grande quantidade de água em relação ao cimento. Sendo a fissuração visível a olho nu, e presente na superfície superior da amostra, acredita-se que o motivo dessa ocorrência seja a retração da pasta de cimento, que contrai durante a cura e com a evaporação das partículas de água, possibilitando o surgimento dessas fissuras. Amostras com o teor de cimento

maior não mostraram tais fissurações, mas essas amostras não foram caracterizadas por µ-CT. Apesar desse fenômeno de retração poder gerar tais macro-defeitos, não foi possível medir porcentagens de retração para nenhuma composição das amostras fabricadas nesse trabalho.

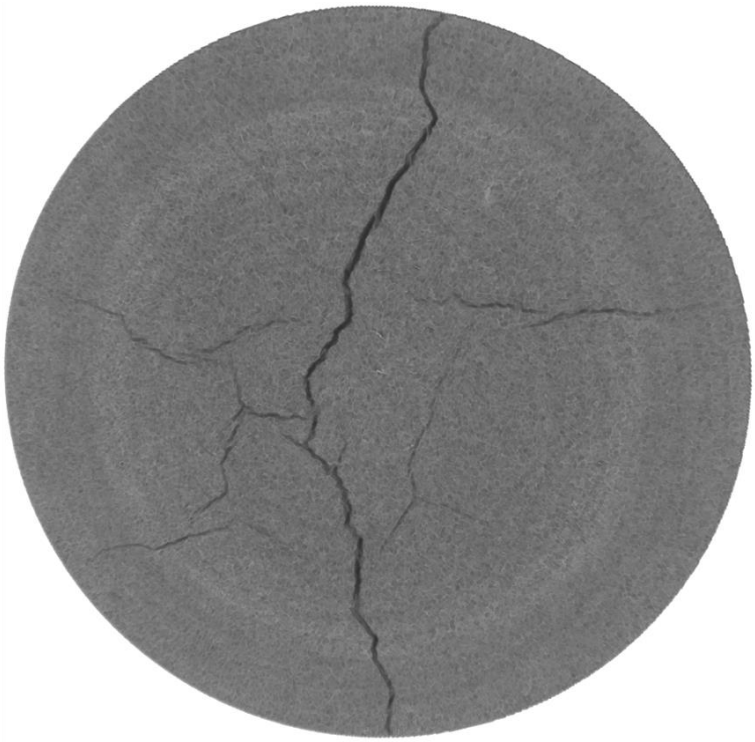

Figura 5.9 – Imagem do interior da amostra produzida com nitrogênio líquido, produzida pela microtomografia de raio x.

5.2. Porosidade e densidade

5.2.1. Porosidade

A porosidade foi calculada através do princípio de Arquimedes, a Figura 5.10 apresenta os resultados obtidos. Os resultados mostram que a porosidade é diretamente relacionada com o fator água/cimento, assim como do tipo de cimento utilizado. No caso de um mesmo tipo de cimento, a porosidade depende unicamente do fator água/cimento (ABRAMS, 1919 *apud* NEVILLE, 1997). Quanto maior a quantidade de água presente na suspensão, maior a porosidade presente

na estrutura. Os corpos de prova que não passaram pelo processo de orientação da porosidade, apresentam um volume total de poros menor quando comparado com os outros que foram orientados. Tal observação é principalmente devido ao fato da água expandir quando ela é congelada, deixando assim mais poros após a etapa de sublimação. Poderia também ser o resultado de uma certa evaporação do solvente com o processo sem congelamento onde o endurecimento demora bastante tempo. Uma grande diferença se observa quando analisamos os dados dos poros abertos e fechados. Os corpos de prova orientados pelo processo de *freeze-casting* apresentam maior quantidade de poros abertos quando comparados com os não orientados e proporcionalmente, menor quantidade de fechados, como se pode observar nas Figura 5.11 e Figura 5.12 apresentando os volumes de poros abertos e fechados, respectivamente.

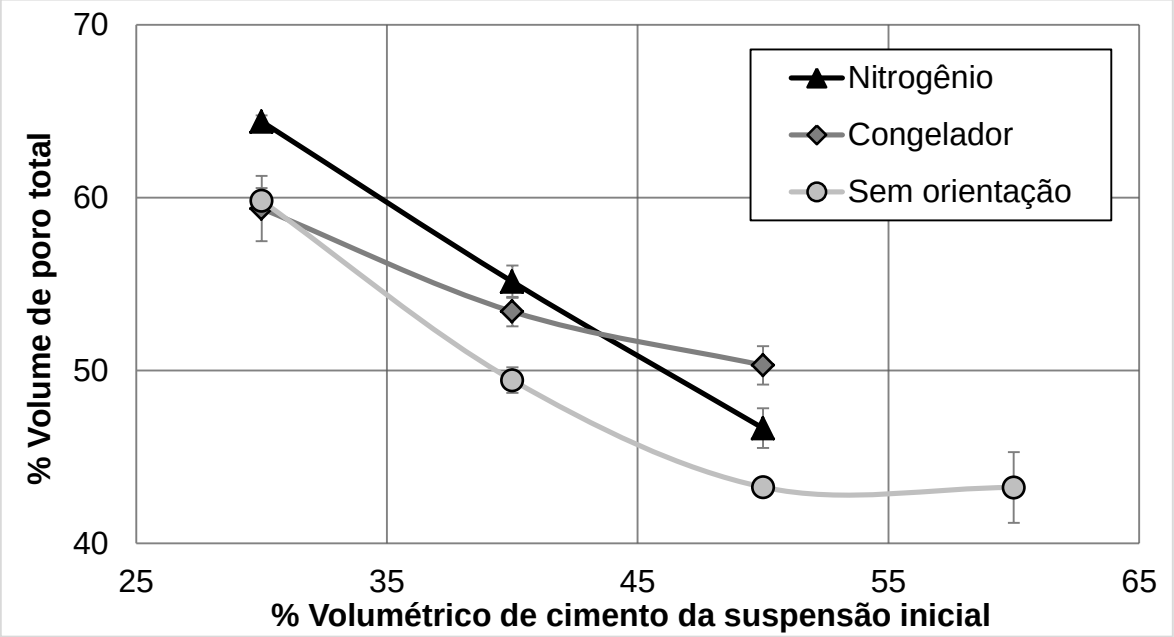

Figura 5.10 – Porosidade total medido por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas por nitrogênio líquido, congelador e sem orientação em função do teor de cimento da suspensão inicial.

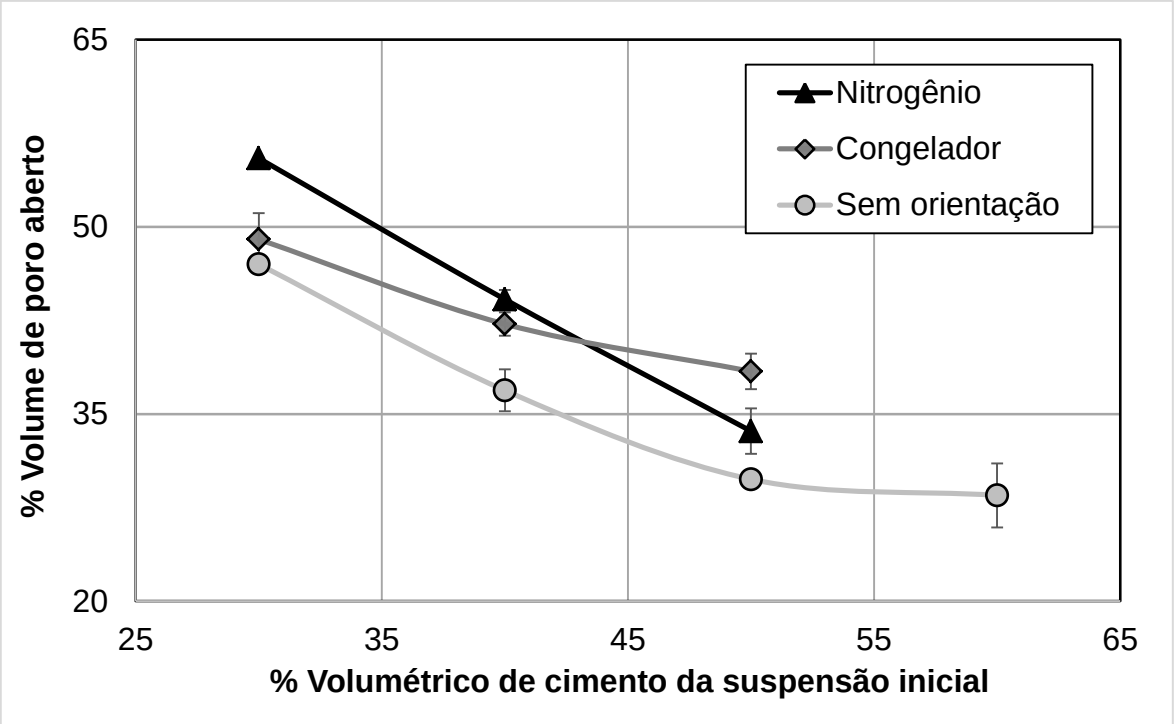

Figura 5.11 – Porosidade aberta medida por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas por nitrogênio líquido, congelador e sem orientação em função do teor de cimento da suspensão inicial.

As curvas das porosidades total e aberta, Figuras 5.10 e 5.11, são bem semelhantes, quanto menor a quantidade de água no volume inicial da suspensão, menor a quantidade de poros gerada, e a porosidade aberta é quase igual a porosidade total nas amostras orientadas pelo processo de freeze-casting, tanto na geladeira quanto no nitrogênio. Nas amostras produzidas com 50%v e 60%v de cimento na suspensão inicial das amostras que não foram orientadas, apresentam quase o mesmo valor de volume de poro, as suspensões contendo mais cimento que água não possuem viscosidade, elas apresentam uma textura que é semelhante a de areia molhada conforme foi apresentado na Figura 4.3, em que a quantidade de água presente não é suficiente para ter um comportamento de solvente, possibilitando as partículas de cimento a reagirem, porém não ficam envolvidas em água como nas demais suspensões. Por esse motivo não é possível orientá-las. Quando comparamos a Figura 4.3 com a Figura 4.4 visualizamos a diferença entre a viscosidade de uma pasta que não é possível

orientar através do processo *freeze-casting* e outra que é fluida o suficiente para se orientar através do processo. A fluidez da suspensão é influenciada não somente pela quantidade de água, mas também pela presença do dispersante.

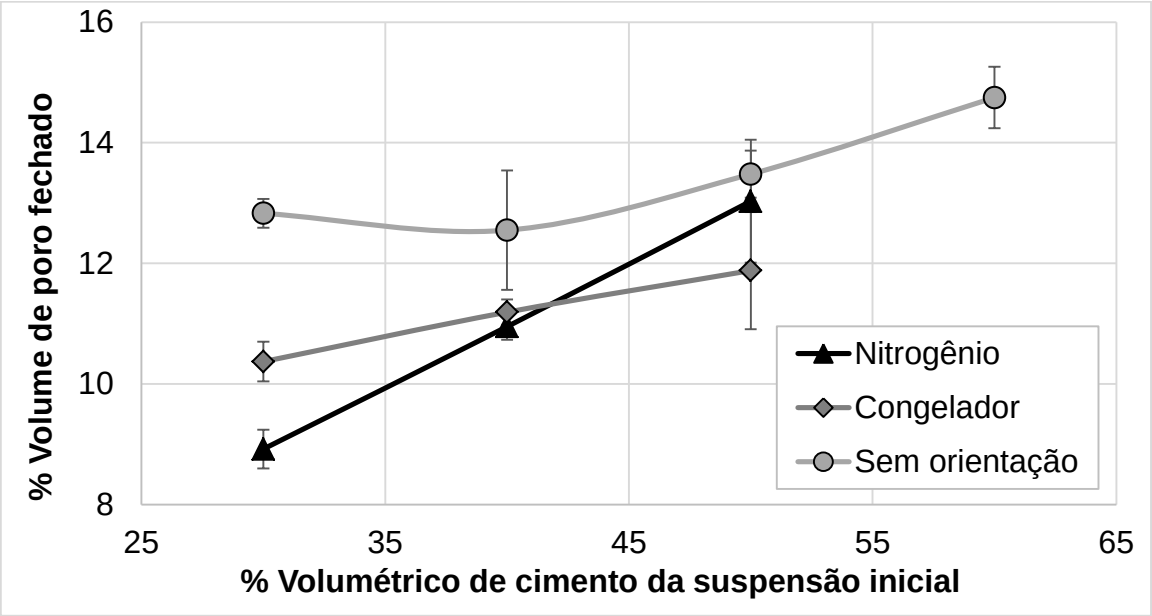

Figura 5.12 – Resultado da porosidade fechada medida por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas por nitrogênio líquido, congelador e sem orientação em função do teor de cimento da suspensão inicial.

Quando é realizada a análise das curvas presentes na Figura 5.12 constatamos que as amostras que apresentaram a menor quantidade de poro fechado foram as orientadas por congelamento. O processo de freeze-casting tem uma tendência a deixar os poros conectados, o que está de acordo com a literatura (DEVILLE, 2013). Entretanto, percebe-se que apesar da porosidade diminuir com a porcentagem volumétrico de cimento da suspensão inicial, o volume de poro fechado mostra o comportamento inverso: quanto maior o percentual de cimento, maior o volume de poro fechado. Essa observação se explica muito bem pois, com mais água, tem mais material sólido e menos poros, e então menos canais ligando os poros entre si tem a estrutura, deixando assim uma fração maior de poro fechado nesta.

5.2.2. Densidade

A densidade foi calculada pelo método de Arquimedes. Pode-se chegar aos resultados apresentados na Figura 5.13. O método de fabricação e a quantidade de cimento em cada amostra proporciona densidades diferentes devido a quantidade de poros total presente em cada estrutura, quanto mais poros, menor será a densidade final da peça.

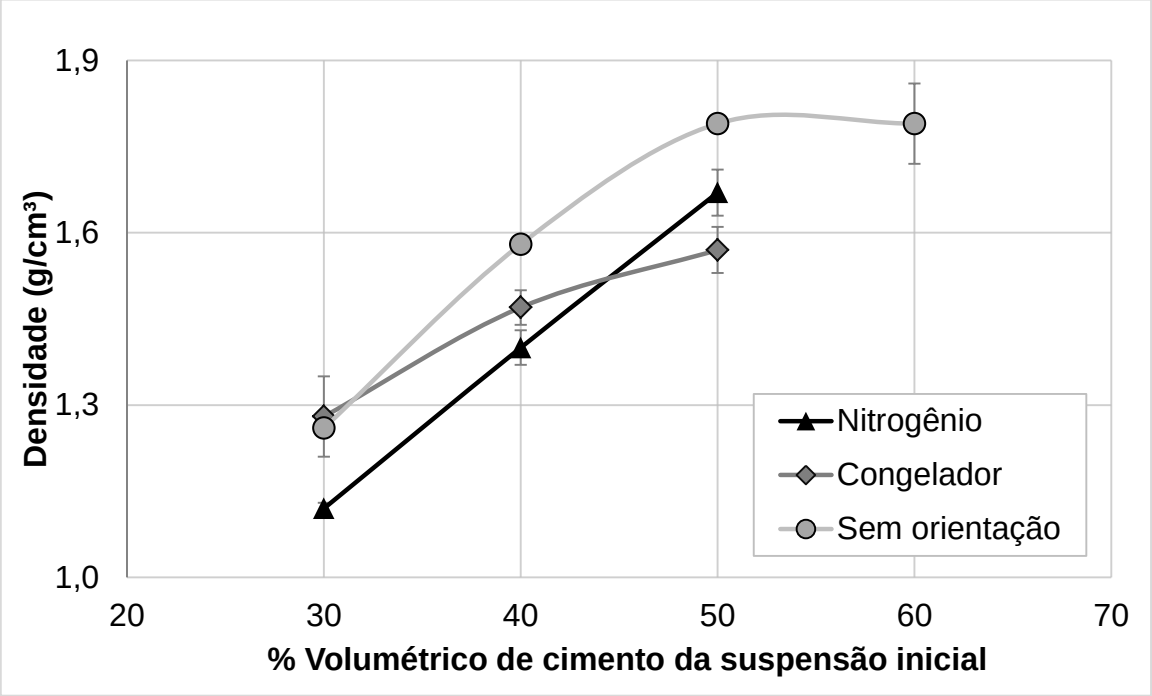

Figura 5.13 – Densidade medida por Arquimedes para as amostras de cimento orientadas com nitrogênio líquido, congelador e sem orientação em função do teor de cimento da suspensão inicial.

As peças produzidas possuem uma quantidade muito elevada de água na suspensão inicial, logo não se encontra em normas as especificações para esse fator água/cimento. A norma NBR 16.055, que dispõe sobre paredes de concreto moldadas no local para a construção de edificações, afirma ser necessário uma densidade variando entre 2,0 g/cm³ a 2,8 g/cm³ do concreto utilizado. Conclui-se que a variação da densidade nas peças produzidas com uma elevada quantidade de água na suspensão inicial não alcançam a densidade exigida para construção

de edifícios. Entretanto, quando comparamos com as densidades exigidas na NBR 12646, que dispõe sobre paredes de concreto celular espumoso moldadas no local, que possuem uma elevada quantidade de poros em sua estrutura, essa densidade pode variar entre 1,3 e 1,9 g/cm³. Pode-se afirmar então, que as peças produzidas possuem uma densidade semelhante a exigida na norma para concreto celular.

5.3. Resistência a compressão

As amostras, após o processo de cura, foram submetidas ao ensaio de resistência à compressão. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.14 a 5.17. São apresentadas curvas de compressão para umas amostras selecionadas a título de exemplo, para cada método de fabricação e teor de cimento usados. Os gráficos apresentados possuem as mesmas escalas para visualizar melhor a diferença de comportamento de cada estrutura quanto ao rompimento. Os resultados estatísticos de resistência à compressão máxima são representados na Figura 5.17.

Na Figura 5.14 foram ensaiadas as amostras que não foram orientadas pelo processo freeze-casting. As amostras sem orientação alcançam a sua maior resistência e rompem de maneira repentina, apresentando uma queida brusca da tensão aplicada pela prensa. Quando as amostras são submetidas a orientação pelo processo de freezecasting, Figuras 5.15 e 5.16, elas apresentam uma diferença na forma de ruptura. É possível observar que as amostras produzidas com o nitrogênio líquido, quando comparadas com as sem orientação, apresentam um pico de resistência diferente. As rupturas ocorrem após um maior deslocamento da prensa e não são tão repentinas quanto às de uma estrutura sem orientação.

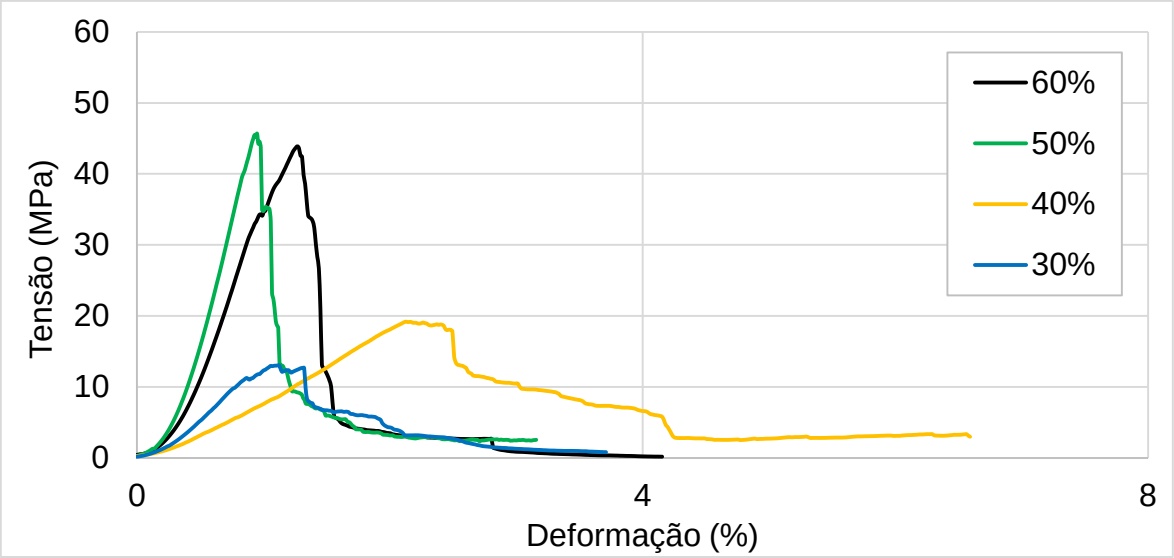

Figura 5.14 – Curvas Tensão-Deformação para amostras estruturadas sem orientação com 30, 40, 50 e 60%v de cimento na suspensão inicial.

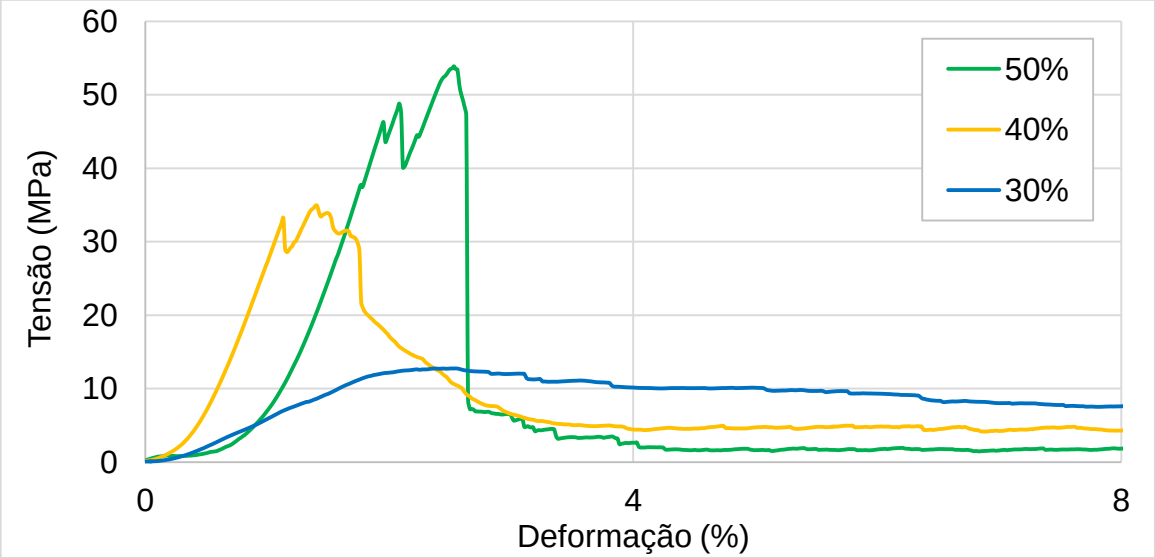

Figura 5.15 – Curvas Tensão-Deformação para amostras orientadas utilizando nitrogênio líquido com 30, 40 e 50%v de cimento na suspensão inicial.

Como afirma Houmard *et al*. (2013), as paredes da estrutura formada pelo freeze-casting agem como pilares de cimento, orientados através do uso de nitrogênio líquido, para suportar a tensão. As fissuras que aparecem durante a deformação não se propagam da mesma forma que nas estruturas não orientadas, que tem poros muito pequenos e podem ser consideradas como uma peça única. Nos

materiais fabricados por *freeze-casting*, as paredes se rompem sucessivamente sem comprometer toda a estrutura, evitando a propagação da ruptura por toda a peça e possibilitando ás outras paredes de continuar a suportar os esforços aplicados. Esse mecanismo explique também a variação de tensão na forma de serra das curvas ilustradas para os materiais orientados por *freeze-casting*.

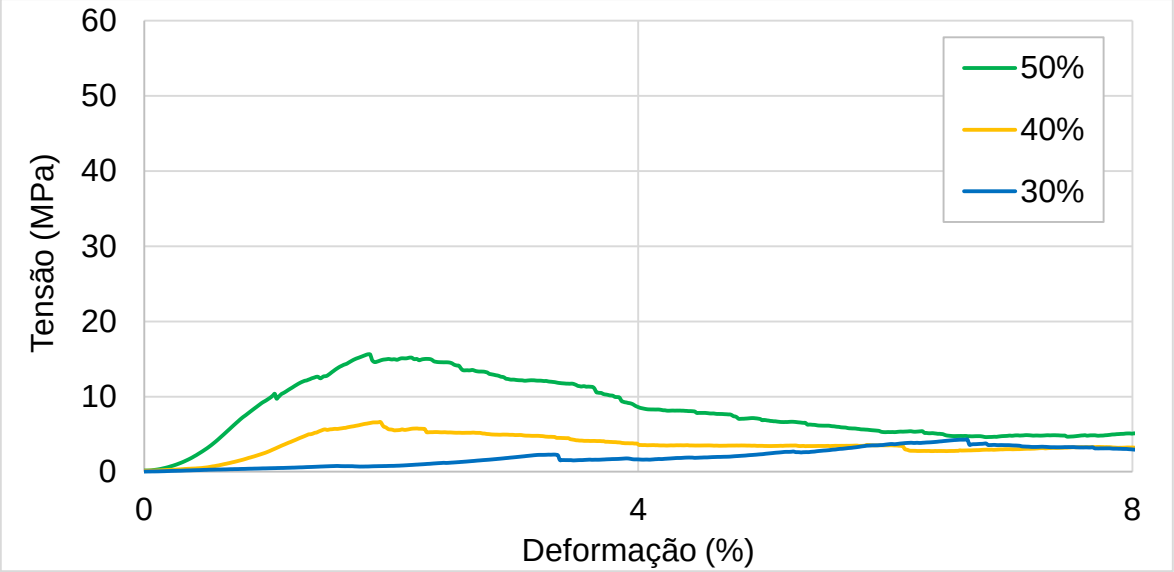

Figura 5.16 – Curvas Tensão-Deformação para amostras orientadas utilizando o congelador com 30, 40 e 50%v de cimento na suspensão inicial.

O rompimento das amostras orientadas via freeze-casting no freezer (Figura 5.16), apresentou um menor valor de resistência à compressão quando comparadas com as demais amostras. Assim como as produzidas com nitrogênio líquido, as do freezer não apresentaram uma fratura catastrófica, a tensão foi oscilando até uma leve ruptura das paredes de cimento. As amostras foram preparadas de modo que as superfícies ficassem o mais paralelo possível, porem quando se trabalha com peças de pastas cimento não há como alcançar a perfeição. Mas os resultados obtidos estão de acordo com o que se encontra na literatura para materiais cerâmicos (HOUMARD, *et al.* 2013).

A Figura 5.17 apresenta os resultados estatísticos de resistência à compressão máxima de todas as amostras produzidas, com as concentrações iniciais de

cimento de 60, 50, 40 e 30%v, para os três modos de fabricação. Como resumido nessa Figura, as peças orientadas utilizando nitrogênio líquido foram as que obtiveram o melhor desempenho quanto a resistência a compressão. Acredita-se que a porosidade grosseira das amostras produzidas no congelador influenciou de forma negativa. O tempo de congelamento demorado possibilitou uma segregação de algumas partículas de cimento de modo que uma densidade diferente fosse apresentada na base da estrutura, assim, a ruptura ocorria nas partes que possuem uma menor quantidade de cimento. E devido ao fato de apresentarem paredes maiores, a propagação das fissuras não era contida causando uma fratura mais rapida da peça. Ao contrário, a estruturação produzida usando o nitrogênio liquido possibilita a criação de paredes densas de cimento, com pouca ou nenhuma porosidade, alcançando resistência á compressão maior. A rápida velocidade de congelamento foi responsável pela produção de poros menores e consequentemente um número maior de paredes capazes de suportar mais esforços enquanto se comprime o material.

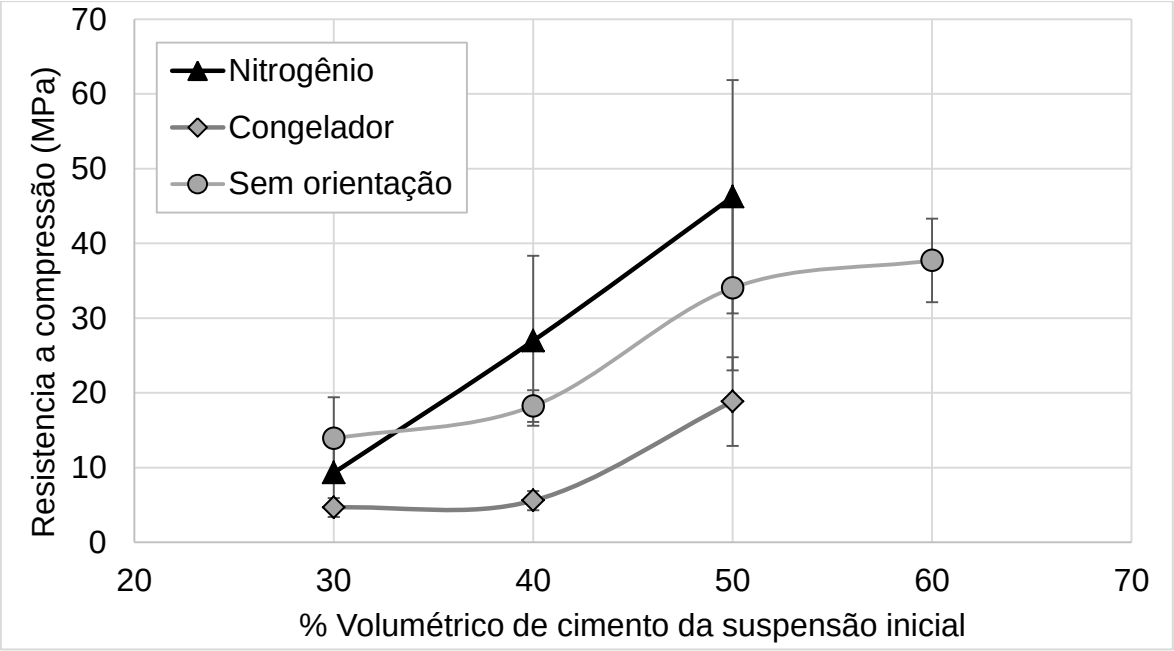

Figura 5.17 – Resistência a compressão em função do volume inicial de cimento da suspensão para amostras produzidas sem orientação e orientados no congelador e com nitrogênio líquido.

A Figura 5.18 possibilita a análise da resistência a compressão em relação a quantidade de poros total da estrutura. É possível identificar na Figura 5.18 que as amostras que atingiram o maior volume de poro foram as produzidas com nitrogênio líquido, que apresentaram também um maior número de poros abertos quando comparada as outras amostras. Essa representação ilustra então muito claramente que o processo freeze-casting usando nitrogênio líquido como agente de resfriamento permite obter um melhor compromisso entre altos volumes de poro e altas resistências a compressão. Tal resultado poderia permitir a fabricação de estruturas cimentícias mais leves ou com propriedades de isolamento térmico e/ou acústico melhores, mantendo resistências mecânicas adequadas. O fato de ter uma porosidade mais interconectada pode também mostrar um desempenho interessante na fabricação de pavimentos permeáveis para evitar alagamento urbano.

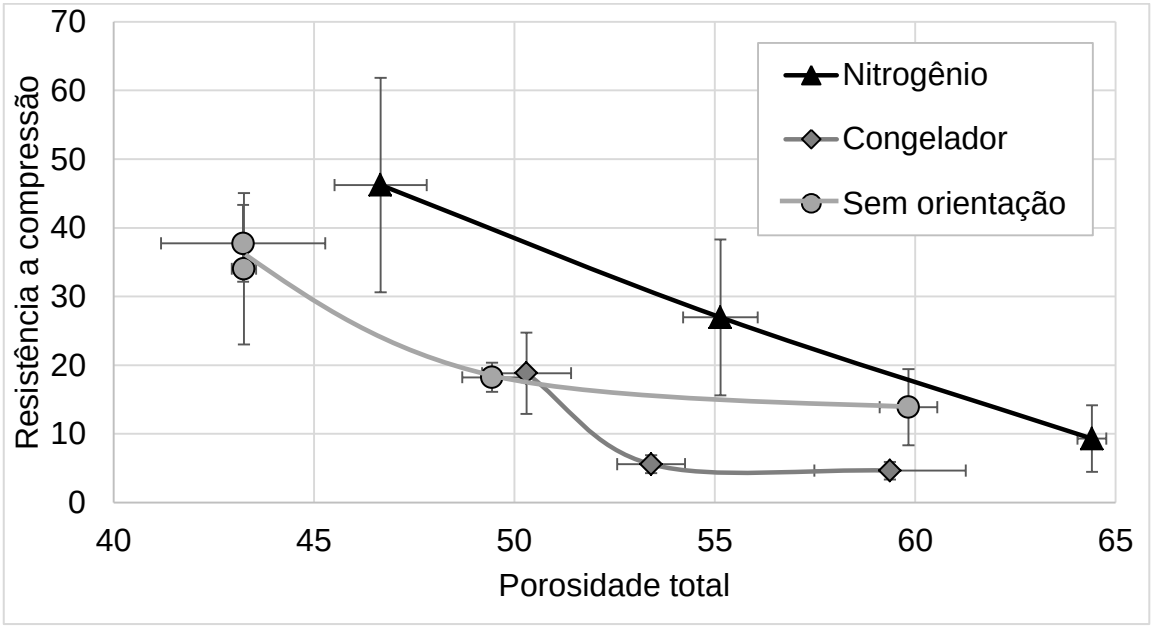

Figura 5.18 – Resistência a compressão em função da porosidade total das amostras produzidas com volume inicial de cimento da suspensão de 60, 50, 40 e 30%, produzidos sem orientação e orientados na geladeira e com nitrogênio líquido.

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Esse trabalho mostrou a eficácia do método de freeze-casting para confecção de materiais cimentícios com poros orientados e com elevada conectividade entre os poros. Com o auxílio da microtomografia, foi possível observar que houve a orientação da base inferior dos corpos de prova até a superfície, mostrando como foi construído a estrutura e as principais características da frente de congelamento. Foi observado que o gradiente de temperatura influencia diretamente na microestrutura das amostras, modificando a dimensão dos poros produzidos, quanto mais rápido ocorre o congelamento menor são os poros formados.

As peças de cimento possuindo uma menor quantidade de vazios, as que possuem mais cimento, apresentou valores de resistência à compressão maior do que as com maior quantidade de vazios, as que possuem menos cimento. A quantidade de sólido pode dificultar a orientação, porem quanto mais partículas sólidas, maior é a resistência do material. Também foi observado que o processo de freeze-casting pode permitir obter materiais cimentícios porosos mais resistentes para aplicações de isolamento térmico e/ou acústico, fabricação de estruturas leves ou ainda de pavimento permeável.

As sugestões para trabalhos futuro visam a complementação e aprimoramento desta pesquisa, de modo a contribuir com o desenvolvimento técnico-científico. Nesse sentido, recomenda-se a realização de estudos com outros cimentos, principalmente os já utilizados na área de saúde, que são os trabalhados por dentistas em sua maioria. Uma variação da composição com a adição de aditivos que possibilitam o efeito *filler*, visando melhorar as propriedades estruturais da peça e/ou com aditivos de efeito pozolânico. Ademais, convém realizar ensaios que permitam avaliar a durabilidade das peças produzidas e sua biocompatibilidade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABCP. Uma breve história do cimento Portland. **Associação Brasileira de Cimento Portland**, 2013. Disponivel em: <www.abcp.org.br/conteudo/basicosobre- cimento/historia/uma-breve-historia-do-cimento-portland>. Acesso em: 06 Janeiro 2014.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5733**: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12646**: Paredes de concreto celular espumoso moldadas no local. Rio de Janeiro, 1992.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 7215**: Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5739**: Concreto - Ensaios de compressão de corpos de prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 16.055**: Parede de concreto moldada no local para a construção de edificações – Requisitos e procedimentos. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 5738**: Concreto - Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 8953**: Concreto para fins estruturais - Classificação pela massa específica, por grupos de resistência e consistência. Rio de Janeiro, 2015.

AITCIN, P. C. Cements of yesterday and today concrete of tomorrow. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1349-1359, 2000.

ANDERSSON, K.; ALLARD, B.; BENGTSSON, M.; MAGNUSSON, B. Chemical composition of cement pure solutions. **Cement and concrete research**, v. 19, p. 327 – 332, 1989.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 5732**: cimento Portland comum. Rio de Janeiro: ABNT, 1991.

BATTAGIN, A. F., BATTAGIN, I. L. S. O Cimento Portland no Brasil. In: ISAIA, G. C. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. 2. ed. São Paulo: **IBRACON**, 2010. 1 v. cap. 24. 862 p.

BAUER, L. A. F. **Materiais de Construção**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., 1994. 1 v. 435 p.

BONNEAU, *et al..* Mechanical properties and durability of two industrial reactive powder concrete. **ACI Materials Journal**. v. 94, n. 4, p. 286-290, Jul/1997.

BONNEAU *et al..* *C*haracterization of the granular packing and percolation threshold of reactive powder concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 30, p. 1861-1867, 2000.

BOUNY, V. B. Texture and moisture properties of ordinary and high-performance cementitious materials. **International RILEM conference on Concrete: from Material to Structure.** p. 144-165, 1996.

BULLARD, J. W. *et al.*. Mechanisms of Cement Hydratation. **Cement and Concrete Research**. n. 41, p. 1208-1223, 2011.

BRUNAUER *et al*.. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. **Journal of the American Chemical Society**. v. 62, n. 7, p. 1723-1732, Jul/1940.

CALLISTER, W. D. Jr. **Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 620 p.

CAO, G., WANG, Y. **Nanostructures & Nanomaterials - Syntesis, Properties & Aplications**. 2. ed. USA: World Scientific, 2011. 581 p.

CASCUDO, O., CARASEK, H., HASPARYK, N. P. Microestrutura dos materiais cerâmicos. In: ISAIA, G. C. Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais. 2. ed. São Paulo: **IBRACON**, 2010. 1 v. cap. 11. 862 p.

GUISTA, D. N. **Biomedical Science, Engineering and Technology**. Massachusetts: InTech, 2012. P. 389-416.

CATARINO, J. F. **Avaliação da influência do cimento na interação cimento-superplastificante**. Tese de Mestrado em Engenharia Química – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa Área Departamental de Engenharia Química, Lisboa 2012.

COLOMBO, P.; DEGISCHER, H. P. Highly porous metals and ceramics. **Materials Science and Technology**, 26, n. 10, 2010. 1145-1158.

COSTA, M. C. F. Efeito da sílica sol-gel na estrutura e resistência mecânica à compressão de pasta de cimento Portland com baixo fator água/cimento e de concreto de pós reativos. Tese de Mestrado - **Universidade Federal de Minas Gerais,** Belo Horizonte: 2016**.**

COSTA, S. M. M. Estudo da reologia e da microestrutura de pastas de cimento Portland com adição de nanosílica estabilizada. Tese de mestrado – **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte: 2017.

COUTINHO, A. S. **Fabrico e Propriedades do Betão**. Laboratório Nacional de Engenharia Civil, v. 1, Lisboa, 1997.

CORSINI, Rodnei. Paredes normatizadas. **Norma inédita para paredes de concreto moldadas in loco entra em vigor e promete impulsionar uso da tecnologia em edificações In: Revista Téchne**, n. 183, 2011.

DEVILLE, S.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Freeze casting of hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering. **Biomaterial**, v. 27, p. 5480 – 5489, 2006.

DEVILLE, S.; E. Saiz; R.K. Nalla; A.P. Tomsia. Freezing as a path to build complex composites. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 515 – 518, 2006.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous ceramics: a review of current achievements and issues. **Advanced Engineering Materials**, 10, n. 3, 155-169, 2008.

DEVILLE, S.; MUNCH, E.; SAIZ, E.; TOMSIA, A. P. Architectural control of freeze-cast ceramics through additives and templating. **Journal of the American Ceramic Society,** v. 92, p. 1534 – 1539, 2009.

DEVILLE, S. Freeze-casting of porous biomaterials: structure, properties and opportunities. **Materials**, 3, n. 3, 1913-1927, 2010.

DEVILLE, S. Ice templating, freeze casting: beyond materials processing. **Journal of Materials Research**, 28, n. 17, 2202-2219, 2013.

DOMONE, P. L. Concrete - Constituent materials of concrete. In: J. M. Illston. **Construction materials: Their nature and behavior**. 2 ed. London: E&FN Spon, 2004. ch. 13. 518 p.

ENG, Q.; LI, K.; FEN-CHONG, T.; DANGLA, P. Pore structure characterization of cement pastes blended with high-volume fly-ash. **Cement and concrete research**, v. 42, p. 194 – 204, 2012.

FICHA TÉCNICA DE SISTEMATIZAÇÃO DO PROJETO DE PAVIMENTO PERMEÁVEL. **ABCP – Associação Brasileira de Cimento Portland.** Disponível em: http://www.solucoesparacidades.com.br/wpcontent/uploads/2013/10/af_pav%20permeavel_web.pdf Acesso em: 15 novembro 2015.

FOOK, A. C. B. M.; APARECIDA, AHii; FOOK, MVLi. Development of hydroxiapatite porous bioceramics for use as scaffolds for bone regeneration. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 15, n. 3, p. 392-399, 2010.

FORMAGINI, S. Dosagem científica e caracterização mecânica de concretos de altíssimo desempenho. Tese de Doutorado - **Universidade Federal do Rio de Janeiro**, Rio de Janeiro: 2005. 259 p.

FORMAGINI, S., TOLEDO-FILHO, R. D., FAIRBAIRN, E. M. R. Mix design and mechanical characterization of an ultra high performance fiber reinforced cement composites (UHPFRCC). In **International Workshop on High Performance Fiber Reinforced Cementitious Composites in Structural Applications**. Honolulu, USA, 2005.

FUKASAWA, Takayuki et al. Synthesis of porous ceramics with complex pore structure by freeze-dry processing. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 84, n. 1, p. 230-232, 2001.

FU, Q.; RAHAMAN, M. N.; DOGAN, F.; BAL, B. S. Freeze-cast hydroxyapatite scaffolds for bone tissue engineering applications. **Biomedical Materials**, v. 3, p. 01 – 07, 2008.

GARCIA, D. C. S. Análise da microestrutura de pasta de cimento Portland com tratamento Térmico por Meio de Segmentação de Imagem e Ensaio de Ultra-Microdureza. Tese de Mestrado - **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte: 2015.

GEFFCKEN, W., BERGER, E. **Anti-reflective coating**. German Patent 736411 - Jenaer Glasswerk Schott. v. 736, p. 411, 1939.

HELENE, P., TUTIKIAN, B. F. Dosagem dos concretos de cimento Portland. In: ISAIA, G. C. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo: IBRACON, 2011. 1 v. cap. 12. 1968.

HELENE, P.; ANDRADE, T. Concreto de cimento Portland. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia dos Materiais. São Paulo: IBRACON**, 2007.

HEWLETT, P. C. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 14. ed. Oxford: Elsevier, 2003.

HO, S. T, HUTMACHER, D. W. A comparison of micro CT with other techniques used in the characterization of scaffolds. **Biomaterials**. v. 27, p. 1362-1376, 2006.

HOA, Marcus Liew Kai; LU, Meihua; ZHANG, Yong. Preparation of porous materials with ordered hole structure. **Advances in colloid and interface science**, v. 121, n. 1, p. 9-23, 2006.

HOFF, G. C, **Porosity-strength considerations for cellular concrete.** Cement and Concrete Research. v. 2, p. 91-100, 1972.

HOUMARD, M. *et al*. Correlation between sol–gel reactivity and wettability of silica films deposited on stainless steel. **Applied Surface Science**. v. 289, p. 218-223, 2014.

KLEMM, W. A. Cementitious materials: Historical notes. In: SKALNY, J., MINDESS, S. **Materials Science of Concrete I**. Westerville: The American Ceramic Society, 1989. p. 1-26.

MESQUITA, R. M.; BRESSIANI, A.H.A.; ALBANO, M.P.; PLUCKNETT, K.P.; GENOVA, L.A. **Produção de Corpos Porosos de Nitreto de Silício Utilizandose amido como Fase Sacrificial.** In: 52º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2008, Florianópolis, p. 1-10.

MEHTA, P. K., MONTEIRO, P. J. M. **Concrete microstructure properties and materials**. 4. ed. New York: McGraw Hill Professional, 2013. 659 p.

NEVILLE, A. M. **Properties of Concrete**. 4. ed. London: Longman, 1995. 844 p.

NEVILLE, A. M.; "**Propriedades do concreto**", São Paulo, Ed. Pini, 1997.

OHJI, T.; FUKUSHIMA, M., **International Materials Reviews**, 57, p. 115-131, 2012.

PAKRAVAN, H. R.; JAMSHIDI, M.; LATIFI, M.; Relationship between the surface free energy of hardened cement paste and chemical phase composition. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 1737 – 1740, 2014.

POWERS, T. C., BROWNYARD, T. L. Studies of the physical properties of hardened Portland cement paste. **Journal Proceedings**. n. 43, p. 101, 249, 469, 549, 669, 845, 993, 1947.

RIBEIRO, C. C., STARLING, J. D. S., STARLING T. **Materiais de Construção Civil.** 3. ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2011. 112 p.

ROSSETTO, H. L. Contribuição para a ciência e engenharia dos materiais cimentícios: processamento, durabilidade e resistência mecânica. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo, São Carlos: 2007.

ROUQUEROL, J. *et al.* Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, 37, n. 3, 1974. 423-436.

SCANDIUZZI, L., ANDRIOLLO, F. R. **Concreto e seus materiais: Propriedades e ensaios**. São Paulo: Pini, 1986. 553 p.

SING, K.S.W., EVERETT, D.H., HAUL, R.A.W., MOSCOU, L., PIEROTTI, R.A., ROUQUÉROL, J., SIEMIENIEWSKA, T., Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure and Applied Chemistry** v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.

SOUZA, D. F. Desenvolvimento de materiais cerâmicos com estrutura de poros ordenados via processo *Freeze-Casting*. Tese de Mestrado - **Universidade Federal de Minas Gerais**, Belo Horizonte 2014.

STUDART, A. R.; GONZENBACH, U. T.; TERVOORT, E. Processing routes to macroporous ceramics: a review. **Journal of the American Ceramic Society**, 89, n. 6, 2006. 1771-1789.

TAYLOR, H. F. W. **Cement Chemistry**. 2. ed. London, UK: Thomas Telford, 1997.

TOUTANJI, H. *et al*.. Effect of supplementary cementitious materials on the compressive strength and durability of short-term cured concrete. **Cement and Concrete Research**. v. 34, n. 2, p. 311-319, 2004.

VIRGILIIS, A. L. C. Procedimentos de projeto e execução de pavimentos permeáveis visando retenção e amortecimento de picos de cheias. Tese de doutorado - Universidade de São Paulo: 2009.