

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE ESTRUTURAS

Lucas Oliveira Ladeira

**RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E À CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS
FABRICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO SINTETIZADOS
DIRETAMENTE SOBRE CLÍNQUER**

Belo Horizonte

2017

Lucas Oliveira Ladeira

**“RESISTÊNCIA À TRAÇÃO E À CARBONATAÇÃO DE ARGAMASSAS
FABRICADAS COM NANOTUBOS DE CARBONO SINTETIZADOS
DIRETAMENTE SOBRE CLÍNQUER”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Estruturas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de “Mestre em Engenharia de Estruturas”.

Comissão examinadora:

Prof. Dr. José Márcio Fonseca Calixto
DEES – UFMG (Orientador)

Prof. Dr. Luiz Orlando Ladeira
ICEEx – UFMG (Coorientador)

Prof.^a Dr.^a Adriana Guerra Gumieri
DEMC – UFMG

Prof. Dr. Péter Ludvig
CEFET/MG

Belo Horizonte, 23 de maio de 2017

L154r

Ladeira, Lucas Oliveira.

Resistência à tração e à carbonatação de argamassas fabricadas com nanotubos de carbono sintetizados diretamente sobre clínquer [manuscrito] / Lucas Oliveira Ladeira. - 2017.

xii, 123 f., enc.: il.

Orientador: José Márcio Fonseca Calixto.

Coorientador: Luiz Orlando Ladeira.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 77-123.

Bibliografia: f. 68-76.

1. Engenharia de estruturas - Teses. 2. Cimento Portland - Teses. 3. Nanotubos de carbono - Teses. 4. Resistência à tração - Teses.

I. Calixto, José Márcio Fonseca, 1957-. II. Ladeira, Luiz Orlando. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 624(043)

AGRADECIMENTOS

Ao orientador desse trabalho, Professor José Márcio Calixto, pela constante presença, paciência e retidão, qualidades que me permitiram estar sempre motivado e ir além das minhas capacidades.

Ao coorientador desse trabalho, Professor Luiz Orlando Ladeira, sempre perspicaz em suas observações e contribuições, me induzindo a observar os fenômenos pela perspectiva da física e não da engenharia.

Ao colega e amigo Tarcizo Souza pela boa vontade, assistência e ajuda direta no desenvolvimento dos ensaios. Nossas discussões foram essenciais para a existência desse trabalho.

Ao pessoal do CTNano, por garantir o funcionamento pleno da infraestrutura necessária para o desenvolvimento da pesquisa.

Aos técnicos do LAEES da Escola de Engenharia da UFMG Geraldo e Afonso, pela ajuda na moldagem dos corpos de prova.

À colega de pesquisa Ana Elisa e aos bolsistas de IC Paulo Henrique, Rodrigo e Raíssa pela colaboração intelectual e também nos ensaios e moldagem dos corpos de provas, com a ajuda de amigos é bem mais fácil.

Ao pessoal do Centro de Microscopia da UFMG, principalmente ao Douglas Miquita pelo excelente trabalho na obtenção das imagens de MEV.

Ao Professor Péter Ludvig pela presença na banca examinadora, pelas ideias e apoio ao disponibilizar as dependências do CEFET/MG para ensaios.

À Professora Adriana Gumieri por participar da banca examinadora e pela capacidade em contribuir e levantar questões relevantes ao trabalho.

À InterCement pelo patrocínio ao projeto, colaborando ativamente com o desenvolvimento intelectual e tecnológico.

Ao pessoal do Laboratório de Química da UFMG, principalmente ao Felipe Medeiros, pela prontidão em realizar as análises de TGA.

Por último agradeço à minha família, em especial aos meus pais Graça e Manoel, e aos amigos, principalmente à Mariana Vanucci. A presença e apoio constantes ao longo de todo o processo foram essenciais nesta caminhada.

RESUMO

Com o advento das inovações na ciência e engenharia proporcionadas pela nanotecnologia, um material surge como um excelente candidato à melhoria do desempenho de materiais à base de cimento: o nanotubo de carbono. A estrutura do nanotubo de carbono consiste em um arranjo tubular de átomos de carbono, possuindo diâmetro na ordem de nanômetros (bilionésimo de metro). Sua elevada resistência à tração e módulo de elasticidade atraíram pesquisas no mundo inteiro visando avaliar o efeito de sua adição a compósitos de cimento Portland. Esses estudos mostraram ganhos significativos de desempenho quando comparados à pastas e argamassas de cimento Portland comum; no entanto várias dificuldades são encontradas na busca de viabilizar o processo de mistura física desses materiais em larga escala. No presente trabalho os nanotubos foram sintetizados diretamente sobre o clínquer de cimento, num processo contínuo, que contribui para sua produção em larga escala. Este estudo visa analisar a resistência à carbonatação e à tração de argamassas de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono por processo contínuo. Buscando evidenciar o fenômeno da carbonatação, as argamassas foram submetidas ao ensaio acelerado em câmara e, após um determinado período, a penetração de frentes de carbonatação é medida e analisada. Ensaio de compressão diametral foram executados para avaliar a resistência à tração dos corpos de prova carbonatados como também dos não sujeitos à carbonatação. Para ambos os estudos, diferentes idades dos corpos de prova e teores de nanotubos de carbono foram analisados a fim de verificar a influência deste material no comportamento das argamassas. Visando complementar os resultados, imagens de microscopia eletrônica de varredura e análises termogravimétricas foram realizadas. Comparando com as amostras de cimento Portland comum, as respostas indicaram ganhos em resistência à tração para as argamassas nanoestruturadas, que também ofereceram maior dificuldade ante a penetração de gás carbônico. Dessa maneira, esse tipo de compósito é um promissor material de alto desempenho, contribuindo para a durabilidade de estruturas em concreto armado.

Palavras-chave: nanotubos de carbono; cimento Portland; compósitos de cimento; resistência à tração; carbonatação.

ABSTRACT

With the advent of innovations in science and engineering offered by nanotechnology, carbon nanotubes emerge as an excellent candidate for improving the performance of cement-based materials. The carbon nanotube structure consists of a tubular arrangement of carbon atoms, with diameters in the order of nanometers (billionth of a meter). Its high tensile strength and modulus of elasticity have attracted researches to investigate the effects of its addition to Portland cement composites. These studies have shown significant gains in performance when compared to ordinary Portland cement pastes and mortars; however the physical mixing process of these materials is unfeasible for being implemented on a large scale. In this investigation carbon nanotubes were synthesized in a continuous process directly over the cement clinker, which will allow its large-scale production. This research aims to analyze the resistance to carbonation and the tensile strength of Portland cement mortars with carbon nanotubes. In order to evidence the carbonation phenomenon, the mortars were subjected to accelerated tests in chamber and, after a certain period, the carbon dioxide penetration is measured and analyzed. Splitting tensile tests were performed to evaluate the tensile strength of carbonated as well non-carbonated specimens. For both investigations, different ages of specimens and carbon nanotube contents are analyzed in order to verify the influence of this material on the mortar behavior. Aiming to complement the results, scanning electron microscopy images and thermogravimetric analyses were carried out. Compared to ordinary Portland cement mortars, the results indicated gains in tensile strength for nanostructured mortars, which also offered greater resistance to carbon dioxide penetration. Thus, this type of composite is a promising high performance material, contributing to the durability of reinforced concrete structures.

Key words: carbon nanotubes; Portland cement; cement composites; tension resistance; carbonation.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	i
RESUMO	iii
<i>ABSTRACT</i>	iv
LISTA DE FIGURAS.....	vii
LISTA DE TABELAS.....	ix
LISTA DE SÍMBOLOS.....	x
LISTA DE ABREVIATURAS	xi
LISTA DE UNIDADES	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Justificativa	2
1.2. Objetivos	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Carbonatação.....	4
2.1.1. Modelo de propagação.....	8
2.1.2. Parâmetros que influenciam a carbonatação.....	10
2.1.3. Ensaio acelerado de carbonatação	17
2.1.4. Avaliação da carbonatação	20
2.2. Nanotubos de carbono (NTC).....	23
2.2.1. Uso de nanotubos de carbono em compósitos de cimento	27
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	32
3.1. Caracterização dos materiais.....	32
3.1.1. Cimento.....	32
3.1.2. Clínquer nanoestruturado.....	33
3.1.3. Agregado miúdo.....	37
3.1.4. Aditivo dispersante	37
3.2. Dosagem das argamassas e moldagem dos corpos de prova	38
3.2.1. Determinação do teor ótimo de aditivo dispersante.....	39
3.2.2. Mistura e moldagem das argamassas	41
3.3. Ensaio de resistência à tração por compressão diametral	42
3.4. Ensaio de carbonatação acelerada	43
3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)	46
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS	47
4.1. Resistência à tração	47

4.2.	Carbonatação.....	50
4.2.1.	Profundidade de carbonatação	50
4.2.2.	Termogravimetria	54
4.2.3.	Resistência à tração das amostras carbonatadas	61
4.3.	Síntese dos resultados	64
5.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES.....	65
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68
7.	APÊNDICES	77
A.	Resultados de resistência à tração	77
B.	Análise estatística dos resultados de resistência à tração.....	81
C.	Resultados de profundidade de carbonatação	87
D.	Análise estatística dos resultados de carbonatação	103
E.	Testes de termogravimetria (TGA)	107
F.	Resultados de resistência à tração das amostras carbonatadas.....	115
G.	Análise estatística dos resultados de resistência à tração das amostras carbonatadas.....	118

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H ₂ O a 25°C	7
Figura 2.2 – Grau de carbonatação em função da umidade relativa do ambiente	11
Figura 2.3 – Influência da concentração de CO ₂ no coeficiente de carbonatação.....	12
Figura 2.4 – Relação entre o teor de cimento e a profundidade carbonatada.....	14
Figura 2.5 – Penetração de carbonatação: (a) Profundidade de carbonatação em função do tempo de exposição em ambiente com 5% de anidrido carbônico (b) Coeficiente de carbonatação dos concretos.....	15
Figura 2.6 – Efeito da escória de alto forno sobre a profundidade de carbonatação no concreto	16
Figura 2.7 – Relação entre profundidade de carbonatação e resistência à compressão após 2 anos de exposição em umidade relativa à 65%	17
Figura 2.8 – Zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade	21
Figura 2.9 – DTG da argamassa extraída do concreto com cimento CP V – ARI.....	23
Figura 2.10 – Definição conforme a direção dos vetores a e b em que o tubo se enrola	24
Figura 2.11 – Três tipos de quiralidade: (a) <i>zig-zag</i> , (b) <i>armchair</i> , (c) <i>chiral</i>	24
Figura 2.12 – NTCPMs com vários diâmetros internos (d _i), externos (d _e) e número de camadas (N): (a) N = 5, d _e = 67 Å; (b) N = 2, d _e = 55 Å; (c) N = 7, d _i = 23 Å, d _e = 65 Å.....	25
Figura 2.13 – Feixe de NTCPS antes (a) e depois (b) do rompimento.....	26
Figura 2.14 – NTCs atuando como ponte de transferência de tensões entre fissuras.....	31
Figura 3.1 – TGA para amostra #1	33
Figura 3.2 – TGA para amostra #2	34
Figura 3.3 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #1	36
Figura 3.4 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #2.....	36
Figura 3.5 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #3.....	37
Figura 3.6 – (a) Misturador; (b) Viscosímetro	39
Figura 3.7 – Teor de aditivo x viscosidade plástica	40
Figura 3.8 – Amostras de argamassas	41
Figura 3.9 – EMIC® DL 10.000	42
Figura 3.10 – Aparato para compressão diametral	43
Figura 3.11 – Corpo de prova rompido	43
Figura 3.12 – (a) Delimitação da área carbonatada; (b) Penetração média de carbonatação	45
Figura 3.13 – (a) Almofariz de ágata; (b) amostras para TGA.....	46
Figura 4.1 – Resistência à tração	48

Figura 4.2 – Evolução da resistência à tração	48
Figura 4.3 – MEV: argamassa NTC 0,2 hidratada	49
Figura 4.4 – MEV: argamassa NTC 0,3 hidratada	50
Figura 4.5 – Penetração de carbonatação	51
Figura 4.6 – Evolução da penetração de carbonatação.....	52
Figura 4.7 – Evolução da penetração de carbonatação.....	53
Figura 4.8 – DTG 84 dias: REF N CARB x REF CARB.....	55
Figura 4.9 – DTG 84 dias: NTC 0,1 N CARB x NTC 0,1 CARB	55
Figura 4.10 – DTG 84 dias: NTC 0,2 N CARB x NTC 0,2 CARB	56
Figura 4.11 – DTG 84 dias: NTC 0,3 N CARB x NTC 0,3 CARB	56
Figura 4.12 – TGA N CARB.....	58
Figura 4.13 – TGA CARB.....	58
Figura 4.14 – Resistência à tração das argamassas carbonatadas.....	62
Figura 4.15 – Evolução da resistência à tração das argamassas carbonatadas	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Características dos estudos de carbonatação em argamassas realizados por diversos pesquisadores	18
Tabela 2.2 – Indicadores de pH	21
Tabela 2.3 – Ganhos de propriedades mecânicas em compósitos cimentícios com adição de NTCs	29
Tabela 3.1 – Características do cimento Portland CP III 40 RS utilizado.....	32
Tabela 3.2 – Teor de NTC	34
Tabela 3.3 – Características do clínquer nanoestruturado	35
Tabela 3.4 – Granulometria da areia normal brasileira	37
Tabela 3.5 – Características do aditivo TEC-MULT 829 SPX	38
Tabela 3.6 – Denominação das argamassas.....	38
Tabela 3.7 – Traço da argamassa.....	39
Tabela 3.8 – Análise de viscosidade.....	40
Tabela 3.9 – Parâmetros das fotografias.....	44
Tabela 4.1 – Resistência à tração.....	47
Tabela 4.10 – Resistência à tração das argamassas carbonatadas	64
Tabela 4.11 – Síntese dos resultados: resistência à tração e à carbonatação	64
Tabela 4.2 – Resumo da penetração de carbonatação	51
Tabela 4.3 – Resumo da penetração de carbonatação	53
Tabela 4.4 – Faixa de temperatura da decomposição de cada composto	57
Tabela 4.5 – Massa da amostra na TGA.....	57
Tabela 4.6 – Perda de massa.....	59
Tabela 4.7 – Consumo/Formação de composto.....	60
Tabela 4.8 – Consumo/Formação de composto em função do óxido de cálcio	61
Tabela 4.9 – Resistência à tração das argamassas carbonatadas	62

LISTA DE SÍMBOLOS

A_t	Área total
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
C_2S	Silicato dicálcico
C_3S	Silicato tricálcico
$CaCO_3$	Carbonato de cálcio
$Ca(OH)_2$	Hidróxido de cálcio (portlandita)
Co	Cobalto
CO_2	Dióxido de carbono (gás carbônico)
CO_3^{-2}	Íon carbonato
d	Penetração de carbonatação
Fe	Ferro
H_2O	Água
MgO	Óxido de magnésio
l_c	Penetração média de carbonatação
l_t	Comprimento
k	Coefficiente de carbonatação
Ni	Níquel
OH^-	Hidróxido
t	Tempo de exposição
R^2	Coefficiente de determinação
SO_3	Anidrido sulfúrico

LISTA DE ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
a/c	Água/cimento
a/agl	Água/aglomerante
CARB	Amostra carbonatada
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
CP I	Cimento Portland tipo I
CP II	Cimento Portland tipo II
CP III	Cimento Portland tipo III
CP IV	Cimento Portland tipo IV
CP V	Cimento Portland tipo V
DTG	Termogravimetria derivada
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NBR	Norma brasileira registrada
N CARB	Amostra não carbonatada
NFC	Nanofibras de carbono
NTC	Nanotubos de carbono
NTC 0,1	Argamassa contendo 0,1% de NTC
NTC 0,2	Argamassa contendo 0,2% de NTC
NTC 0,3	Argamassa contendo 0,3% de NTC
NTCPM	Nanotubos de parede múltipla
NTCPS	Nanotubos de parede simples
TGA	Análise termogravimétrica
pH	Potencial hidrogeniônico
REF	Argamassa de referência (sem NTC)
RILEM	<i>Reunion Internationale des Laboratoires et Experts des Materiaux</i>
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
VP	Viscosidade plástica

LISTA DE UNIDADES

cm	centímetro
g	grama
GPa	giga Pascal
kN	quilo Newton
mV	milivolt
m	metro
mg	miligrama
min	minuto
mm	milímetro
MPa	mega Pascal
nm	nanômetro
Pa	Pascal
s	segundo
TPa	tera Pascal
Å	Ångström
%	por cento
°C	graus Celsius
µm	micrômetro

1. INTRODUÇÃO

O cimento Portland, sendo um dos materiais mais consumidos no mundo, é objeto de uma grande quantidade de estudos e pesquisas que visam aprimorar suas características de desempenho, buscando melhorias que causam impactos positivos em termos econômicos e ambientais, sem que os critérios técnicos sejam desobedecidos. A incorporação de adições minerais substituindo parcialmente o cimento Portland é uma solução que vem sendo implementada em larga escala em todo o mundo. Adições como escória de alto-forno, sílica ativa e cinza volante são soluções relativamente simples e vantajosas.

A evolução das técnicas de caracterização microestrutural, principalmente da microscopia, tornou possível o estudo e aprimoramento das pequenas partículas do cimento. Nesse cenário, a utilização de nanotubos de carbono surge como uma real possibilidade para o desenvolvimento de um material cimentício de alto desempenho.

Em 1959, o físico norte-americano Richard Feynman proferiu uma palestra na reunião anual da *American Physical Society* intitulada “Há muito espaço lá embaixo” (“*There's Plenty of Room at the Bottom*”). Nessa palestra ele considerou a possibilidade da manipulação direta da matéria em escala atômica e foi o marco inicial da nanotecnologia. Desde a década de 1980, muitas invenções e descobertas na fabricação de nano-objetos confirmaram a visão de Feynman (BHUSHAN, 2007).

A nanociência visa a compreensão da matéria em escala nanométrica (10^{-9} metro) e a nanotecnologia o seu controle, assim possibilitando a criação ou melhoramento de materiais, dispositivos e sistemas. Dessa maneira, observam-se grandes avanços tecnológicos nas áreas de engenharias, química, biologia, física e computação.

As propriedades dos materiais em escala nanométrica são regidas pelas leis da física quântica onde existe a dualidade partícula/onda, diferentemente quando a perspectiva é macroscópica, onde as leis da física clássica são válidas. Pequenas mudanças a nível atômico podem gerar grandes alterações nas propriedades químicas, físicas e mecânicas de um determinado material. Nesse contexto, as nanoestruturas de carbono tais como os nanotubos de carbono (NTC), nanofibras de carbono (NFC) e o grafeno têm atraído interesse científico devido às suas propriedades, tais como a resistência à tração, módulo de elasticidade, condutividade

elétrica e térmica e baixo peso específico, possibilitando o desenvolvimento de novos materiais multifuncionais de alto desempenho. Essas excelentes propriedades do NTC atraíram a atenção para o seu uso em compósitos de cimento e vários autores constataram melhorias no comportamento de pastas e argamassas usando esse tipo de cimento nanoestruturado (MAKAR *et al.*, 2005; GLEIZE, 2008; MELO, 2009; NASIBULN *et al.*, 2009; LUDVIG, 2012; PAULA, 2014; SOUZA, 2015).

1.1. Justificativa

Pesquisas sobre a incorporação de NTC no cimento Portland mostram a potencialidade desse compósito de alto desempenho. Os NTC dentro de uma matriz cimentícia agem como pontes de transferência de tensões entre as microfissuras reforçando a estrutura do C-S-H, garantindo assim uma matriz cimentícia com maior resistência mecânica e menos propensa à fissuração, como também com menor porosidade capilar (MAKAR *et al.* 2005; GLEIZE, 2008). O ganho em termos de resistência mecânica e propriedades relacionadas à durabilidade é observado por vários autores, utilizando uma fração de NTC que varia de aproximadamente 0,1 à 0,5% em relação à massa de cimento (LI *et al.* 2005; LUO *et al.* 2009; NASIBULIN *et al.* 2009; LUDVIG *et al.* 2009; PAULA, 2014). Além de colaborar com o comportamento estrutural, essas melhorias trazem como consequência também o aumento da durabilidade, considerando que uma matriz cimentícia com menos fissuras e menor porosidade dificulta a penetração de agentes deletérios em um elemento estrutural em concreto armado, protegendo melhor sua armadura contra corrosão.

No caso do concreto, por muito tempo o termo alto desempenho estrutural era relativo à sua resistência. Contudo, a deterioração das estruturas de concreto armado principalmente devido à corrosão da armadura fez surgir a necessidade de medir o desempenho da estrutura quanto à durabilidade. A degradação ambiental é um tema bastante atual; leis e normas são aplicadas visando tornar o consumo o mais sustentável possível. É dever dos cientistas desenvolver ou modificar novos materiais e técnicas que visam reduzir o impacto ambiental.

Nesse estudo, os NTC são sintetizados diretamente sobre o clínquer, num processo contínuo. Esta nova forma de introduzir os NTC em matrizes cimentícias reduz significativamente o custo de produção, visto que o clínquer de cimento funciona como elemento suporte para a síntese dos nanotubos, além de viabilizar a produção industrial em larga escala de um novo cimento nanoestruturado para uso na indústria da construção civil.

1.2. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral realizar uma análise comparativa do desempenho de argamassas produzidas com cimento Portland de alto-forno (CP III) fabricado com NTC em relação a argamassas sem NTC.

Serão avaliadas a resistência à tração por compressão diametral e a profundidade de penetração da carbonatação, por meio da aspensão do indicador de pH (fenolftaleína). As argamassas serão inseridas em câmara de carbonatação, com parâmetros controlados, visando acelerar o fenômeno. Análises de imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de termogravimetria (TGA) serão executadas visando fornecer mais dados sobre os impactos da presença dos NTC na microestrutura da matriz cimentícia.

O teor de NTC em relação à massa de cimento Portland de alto-forno será variado, visando obter dados sobre sua influência no comportamento das argamassas. Os testes serão executados em vários tempos de cura e de exposição ao gás carbônico, sendo assim possível avaliar a evolução do desempenho de cada tipo de argamassa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Carbonatação

A carbonatação, basicamente, é um fenômeno físico-químico em que o gás carbônico (CO_2) penetra o concreto principalmente por difusão e reage com os compostos hidratados ou não da pasta de cimento, alterando sua composição e microestrutura.

A equação principal que descreve o fenômeno da carbonatação se apresenta na Equação 2.1 e é baseada no consumo do hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) que se encontra em grande quantidade nos poros da matriz (ISAIA, 2011).



Segundo Helene e Nunes (1998) é inconcebível referenciar a carbonatação somente pela expressão da Equação 2.1 pois essa simplificação pode levar a errônea conclusão que apenas o hidróxido de cálcio é carbonatado, quando na verdade todos os compostos hidratados presentes na pasta de cimento concorrem nas reações de carbonatação. Existe também a reação do gás carbônico dissolvido com os compostos não hidratados da pasta endurecida, C_2S e C_3S ; porém, segundo Parrot (1986), essas reações só ocorrem sob altas concentrações de CO_2 , típicas de ensaios acelerados.

Calleja (1980), Papadakis *et al.* (1989, 1991a, 1991b e 1992) e Taylor (1997) propõem que as reações de carbonatação sigam as seguintes etapas:

1. Difusão e dissolução do CO_2 na solução dos poros da matriz:



2. Íons OH^- e Ca^{2+} oriundos da dissolução do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ são liberados na solução do poro:



3. Formação de carbonato de cálcio (CaCO_3):



4. Formação de carbonatos através das reações dos compostos hidratados e do CO_2 dissolvido;
5. Precipitação do carbonato de cálcio nos poros da pasta;
6. Redução no volume dos poros provocado pela precipitação do carbonato;
7. Condensação da água evaporada nas paredes dos poros, quando em equilíbrio com a umidade relativa e a temperatura ambiente.

“É preciso ter ciência, no entanto, que a carbonatação mais relevante é a do hidróxido de cálcio, uma vez que sendo este o mais solúvel dentre os produtos de hidratação do cimento, é ele também o que mais rapidamente reage com o CO_2 (excetuando-se os álcalis – sódio e potássio, que, contudo, não produzem carbonatos estáveis). Isso significa que, pelo menos em estágios mais recentes da ocorrência da carbonatação, o carbonato presente é principalmente devido à transformação do hidróxido de cálcio.” (ISAIA, 2011).

O resultado final é uma lenta, mas completa substituição do óxido de cálcio solúvel, em carbonato de cálcio insolúvel. O hidróxido de cálcio é transformado em carbonato, diminuindo sua concentração na solução dos poros, trazendo como consequência a diminuição da reserva alcalina, reduzindo o pH (ISAIA, 2011).

A microestrutura da pasta sofre alteração quando sujeita à carbonatação. A precipitação do cristal de carbonato de cálcio é responsável pela colmatação da rede de poros. Deste modo, a carbonatação impede o avanço dela própria e faz com que a velocidade do avanço do fenômeno seja alta no início do processo e diminua ao passar do tempo. A causa dessa colmatação, segundo Ishida e Maekawa (2000), é o fato de que o volume do carbonato de cálcio é aproximadamente 11,7% maior que o volume do hidróxido de cálcio e é insolúvel. O aumento de volume varia de acordo com a forma cristalina do carbonato de cálcio: 3% para aragonita, 12% para calcita e 19% no caso da vaterita. Além do aumento de volume, a

carbonatação também resulta em aumento de massa. Segundo Dias (2000 *apud* Isaia, 2011), um mol de CaCO_3 tem massa 35% maior que um mol de Ca(OH)_2 .

Devido ao fato dos produtos das reações químicas da carbonatação possuírem maior volume, como consequência, ocorre uma redução da porosidade total, diminuição na média de diâmetros de poros e aumento da porosidade mais fina na faixa dos poros capilares, esse fenômeno foi comprovado por Ying-Yu e Qui-Dong (1987 *apud* Pauletti, 2004), Papadakis *et al.* (1989) e Houst *et al.* (1993).

Ngala e Page (1997) verificaram também a redução da porosidade total, mas inesperadamente constataram aumento da porosidade capilar (poros de diâmetros maiores que 30 nm) em consequência da decomposição do C-S-H, possivelmente causada por ensaios acelerados em câmara de carbonatação ou por exposição prolongada a ambientes naturais com alto teor de CO_2 . Neville (2012) observou que a carbonatação do C-S-H é responsável pela formação de uma estrutura com poros grandes, maiores que 100 nm, facilitando o processo de carbonatação.

Outro fenômeno divergente observado é a indução de retração por carbonatação que acontece mesmo com o carbonato de cálcio possuindo maior volume que o hidróxido de cálcio. Segundo Isaia (2011), a redução volumétrica ocorre devido a dois fatores: (1) perda de moléculas de água na reação principal de carbonatação e (2) diminuição de volume na pasta de cimento endurecida, com a dissolução do hidróxido de cálcio em zonas onde ele está sob tensão e a precipitação do carbonato de cálcio em espaços não sujeitos a tensão. Dessa maneira, o que ocorre é uma reorganização dos poros da pasta hidratada resultando na diminuição do seu volume, induzindo tensões de tração adicionais e aumentando a tendência à fissuração.

Helene e Nunes (1998) concluíram também que a carbonatação altera a distribuição e o tamanho dos poros presentes na pasta de cimento, pois os produtos das reações apresentam maior volume molecular do que os compostos originais; porém, eles não verificaram se ocorreu retração. Apesar do aumento de volume, o cristal formado não exerce esforços sobre a estrutura da pasta, tendo em vista que, primeiro existe uma dissolução dos compostos hidratados do cimento na solução aquosa, onde o composto reage com ácido carbônico. A posterior cristalização dos produtos das reações ocorre no interior dos poros à medida que a água é evaporada.

O pH do carbonato de cálcio formado varia entre 8,3 e 9,0 (ISAIA, 2011) e o pH na solução dos poros diminui para um valor próximo à 8,3 (NEVILLE, 2012). A consequência dessa diminuição do pH é a despassivação da película de óxido protetora que envolve o aço das armaduras. O concreto exerce sobre o aço uma proteção física, por meio do cobrimento da armadura e também uma proteção química, através da passivação pelo elevado pH, variando entre 12,6 a 13,5 (SMOLCZYK, 1976); dependendo dos constituintes do cimento, o pH pode alcançar 14,0.

Do diagrama de Pourbaix mostrado Figura 2.1, pode-se verificar que para a faixa de pH do concreto, predominam reações de passivação do ferro. Acima da linha tracejada superior (b), a água se decompõe pela liberação do oxigênio e abaixo da linha tracejada inferior (a), pela liberação do hidrogênio; na região entre essas linhas a água é estável. À medida que o pH diminui, a passivação não pode ser garantida dentro de uma faixa usual de potencial de corrosão no concreto da ordem de +150 a -400 mV em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio. Dessa maneira, a frente de carbonatação que avança sobre as armaduras é responsável pela sua corrosão de forma generalizada.

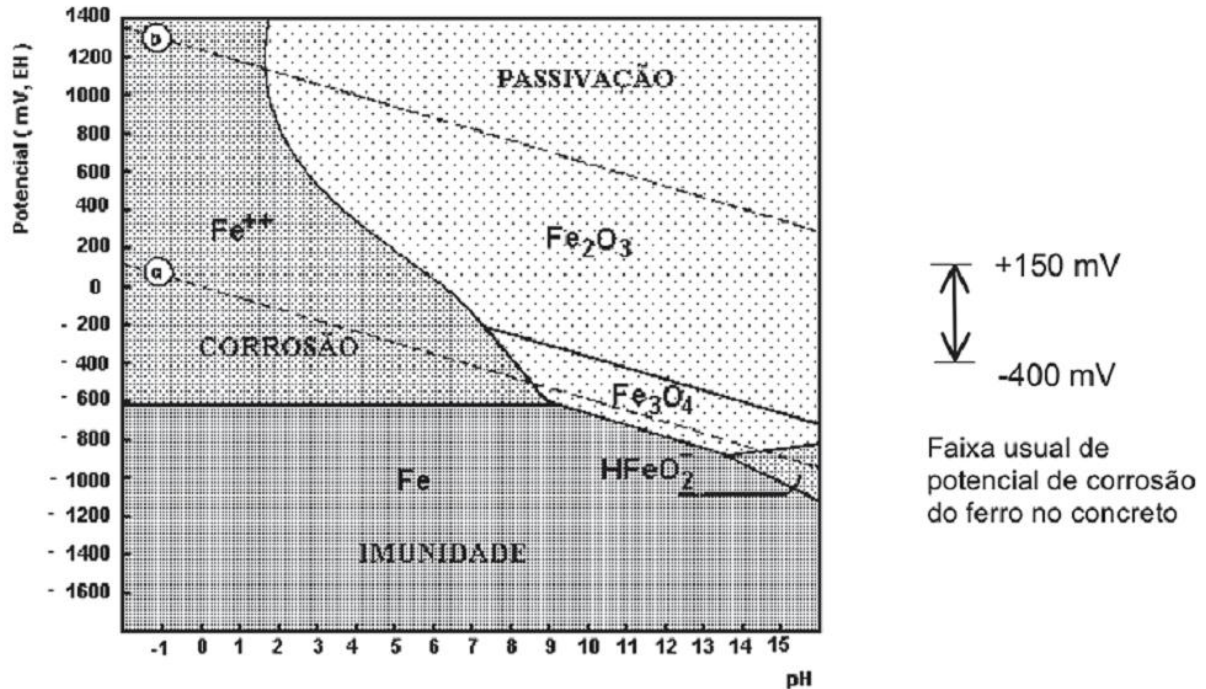


Figura 2.1 – Diagrama de Pourbaix para o sistema Fe-H₂O a 25°C
Fonte: Pourbaix (1974 *apud* ISAIA, 2011)

Para agravar a situação deletéria, a armadura que está no interior do concreto está em contato com a umidade por muito mais tempo que no caso do aço exposto ao ar livre: o concreto

absorve umidade rapidamente, mas demanda muito tempo para secar, ao contrário se estivesse exposta ao ar (CASCUDO, 2000).

Como os produtos de corrosão têm volume molar superior ao aço, pressões são induzidas e causam fissuração do concreto ao longo da armadura, fazendo com que o aço perca a aderência e ocorra o descolamento do concreto de cobrimento. Assim, é necessário um reparo ou demolição da estrutura em questão, uma situação indesejada devido aos elevados custos gerados (HELENE e NUNES, 1998).

2.1.1. Modelo de propagação

“A penetração do gás carbônico no concreto dá-se preponderantemente por um mecanismo de difusão. Os mecanismos de absorção capilar e migração de íons não se aplicam ao caso. Dificilmente haverá casos de gradientes significativos de pressão que justifiquem a ocorrência de mecanismos do tipo permeabilidade. Portanto na maioria dos casos trata-se de gradientes de concentração de CO₂.” (HELENE, 1993).

Pode-se definir a difusão como o fenômeno de transporte de massa através de um fluido por efeito de gradientes de concentração. A difusão de gases como o dióxido de carbono e o oxigênio apresentam grande interesse, pois o primeiro leva à carbonatação e o segundo torna possível a corrosão da armadura (NEVILLE, 1997).

O fenômeno da carbonatação pode ser modelado através da 1ª Lei de difusão de Fick:

$$d = k\sqrt{t} \quad (2.5)$$

sendo:

d = profundidade carbonatada (mm)

k = coeficiente de carbonatação (mm/tempo^{0,5})

t = tempo de exposição

O valor de *k* é conhecido como coeficiente de carbonatação e depende diretamente da difusividade do CO₂ no meio. Valores de *k* encontrados por vários autores, variaram aproximadamente de 3 à 5 mm/ano^{0,5}, em condições naturais de exposição (CURRIE, 1986 *apud* NEVILLE, 1997; MORENO e SAGÜÉS, 1998 *apud* ISAIA, 2011). Já em testes acelerados de carbonatação, os valores de *k* apresentam grande variabilidade devido a não padronização desses ensaios (PAULETTI, 2009).

A difusividade k depende de vários fatores no que se referem aos materiais da matriz, microestrutura e condições de exposição. A restrição ao ingresso do anidrido carbônico depende, além do grau de saturação do concreto, da microestrutura formada durante a hidratação, ou seja, da compacidade da matriz, da interconectividade dos poros e da tortuosidade da rede capilar (HOPPE FILHO, 2008). É necessário que os gases atravessem uma distância maior em um caminho mais tortuoso quando a interconectividade entre os poros é menor.

O íon carbonato (CO_3^{-2}) é o resultado da dissolução do CO_2 na solução intersticial do poro e sua difusão é o mecanismo responsável pelo avanço da carbonatação. A geometria dos poros e a presença de água são os fatores preponderantes para a velocidade de penetração de CO_2 (ISAIA, 2011).

A difusão do gás carbônico se dá quando a umidade dos poros está dentro de uma determinada faixa, sendo que em situações extremas, praticamente não existe a carbonatação. Caso os poros da matriz estejam secos, existirá a difusão do gás carbônico, mas não a carbonatação, pois o processo necessita água. Em situação oposta, quando os poros estiverem saturados de água, a baixa taxa de difusão do dióxido de carbono nesse meio impedirá sua penetração. Segundo (NEVILLE, 1997), na água a taxa de difusão do dióxido de carbono é de 10^4 a 10^6 vezes mais lenta que no ambiente.

Alguns autores propõem modelos matemáticos para calcular a penetração de gás carbônico. Para isso é necessário calcular o coeficiente k teórico, que depende de parâmetros sobre a microestrutura e composição química dos materiais, além de fatores climáticos. Na prática, modelos matemáticos são muito complexos e difíceis de calibrar devido aos muitos parâmetros que necessitam ser ajustados: difusividade, permeabilidade, isoterms e distribuição de poros (HYVERT *et al.*, 2010).

Kazmierczak (1995) afirma que os modelos matemáticos que estimam a profundidade de carbonatação são normalmente mais conservadores, ou seja, preveem uma espessura carbonatada superior do que em condições reais. Isso se deve ao fato que os modelos não contemplam considerações a respeito de condições sazonais de umidade e temperatura, que podem levar à saturação dos poros diminuindo a difusividade do CO_2 . Figueiredo (2004 *apud* PAULETTI, 2004) observou que a profundidade carbonatada em ambiente exposto à chuva

foi 30% da encontrada em ambiente protegido da chuva. A variação de concentração de gás carbônico também não é considerada nos modelos.

Alguns trabalhos relacionam a profundidade de carbonatação de amostras de concreto e argamassa com sua resistência à compressão. Parrot (1986) sugere que a resistência à compressão aos 28 dias pode ser usada como correlação na carbonatação, mas assume que os resultados são muito dispersos. Neville (1997) concorda que esse tipo de simplificação é inadequado.

Mesmo que a modelagem da carbonatação seja um assunto complexo, o estudo do assunto deve ser aprimorado para que seja possível estimar a durabilidade de estruturas em concreto armado.

2.1.2. Parâmetros que influenciam a carbonatação

A taxa de avanço de frentes de carbonatação está associada a fatores de origem externa (condições ambientais) como umidade relativa do ar, temperatura e teor de CO₂. Pauletti (2004) estudou esses efeitos e afirmou que os fatores ambientais que mais exercem influência na carbonatação são a umidade relativa do ar e concentração de CO₂.

É possível citar algumas características intrínsecas do concreto que também influenciam na penetração de gás carbônico; são elas: relação água/cimento (a/c), relação água/aglomerante (a/agl), grau de hidratação, tipo dos materiais (cimento, agregado), quantidade de álcalis, tempo de cura, abertura de fissuras, entre outras (HELENE e NUNES, 1998).

2.1.2.1. Fatores externos

a) Umidade relativa do ar

Segundo Parrot (1986), a umidade relativa quando está abaixo de cerca de 40% produz menor carbonatação, pois não haverá água suficiente nos poros para dissolver os compostos hidratados; por outro lado, uma situação de saturação de água nos poros também produzirá menor carbonatação devido à menor taxa de difusão do CO₂.

Não há consenso a respeito da umidade ideal para as reações de carbonatação, mas pesquisadores indicam que está entre 40 e 85% (PAULETTI, 2004). Papadakis *et al.* (1992) analisaram o avanço da carbonatação em concretos sob diversas condições de umidade

ambiente (entre 40 e 80%) e observaram que as maiores profundidades de carbonatação ocorrem para umidades do ambiente entre 50 e 65%. Esses resultados são coerentes com os apresentados por Venuat (1977 *apud* ROSENBERG *et al.*, 1989), que mostra graficamente (Figura 2.2) a variação da carbonatação com a alteração da umidade relativa do ambiente, ressaltando uma faixa máxima de porcentagem carbonatada para umidades relativas entre 50 e 70%.

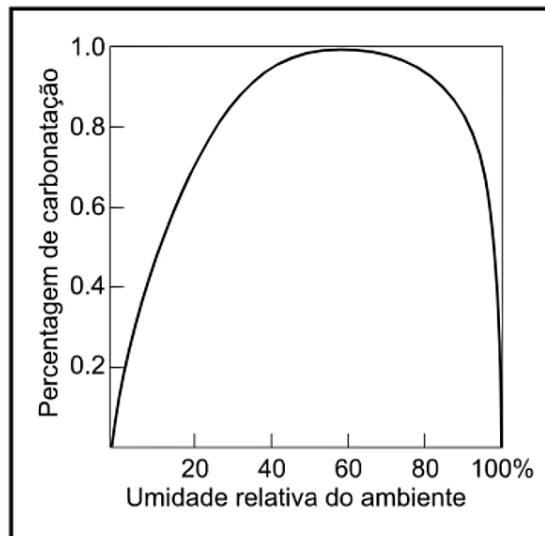


Figura 2.2 – Grau de carbonatação em função da umidade relativa do ambiente
Fonte: Venuat (1977 *apud* ROSENBERG *et al.*, 1989)

b) Concentração de CO₂

Segundo Neville (1997), o fenômeno da carbonatação é passível de acontecer mesmo em ambientes cuja concentração de dióxido de carbono seja na ordem de 0,03% em volume, teor esse típico de ambientes rurais. Em taxas mais altas, como 1% (ambiente urbano-industrial), a penetração de CO₂ é maior. Kazmierczak (1995) observou que em ambientes fechados, onde não há a renovação constante do ar, a carbonatação é superior à observada em ambientes abertos.

Em ensaios acelerados, concentrações de 4 ou 5% de CO₂ são mais frequentes (NEVILLE, 1997). Diversos autores alertam para ensaios acelerados, onde o aumento da concentração de gás carbônico pode distorcer os fenômenos, alterando as reações químicas envolvidas no processo e os compostos formados, cuja porosidade pode ser diferente. O carbonato de cálcio formado em ensaios à concentração de 100% de CO₂ tem uma estrutura cristalina totalmente diferente do produzido em processo lento: por essa razão, o coeficiente de difusão encontrado para esse tipo de ensaio não é real.

Uomoto e Takada (1993 *apud* MONTEIRO, 2010) realizaram testes variando a concentração de CO₂ de 0,07% (ambiente natural interno), 1 e 10% (ensaio acelerado), submetidos à temperatura de 20 °C e umidade relativa de 55%. Verifica-se na Figura 2.3 que a taxa de carbonatação aumenta proporcionalmente ao teor de CO₂.

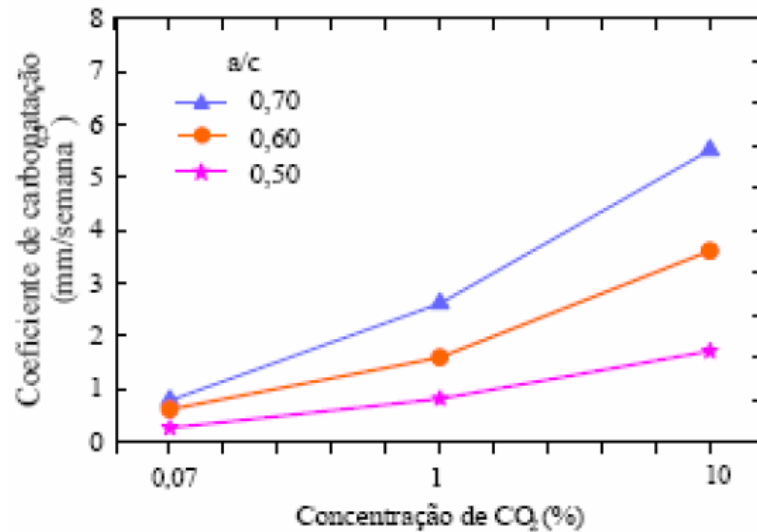


Figura 2.3 – Influência da concentração de CO₂ no coeficiente de carbonatação
Fonte: Uomoto e Takada (1993 *apud* MONTEIRO, 2010)

Bier (1986) executou testes com concentração de 2% de CO₂ e observou que a penetração de gás carbônico aos 28 dias, para amostras de pastas de cimento Portland de alto-forno com 50 e 75% de escória e relação a/agl de 0,50, foi no mínimo duas vezes maior que a contendo somente cimento Portland comum. No entanto, em testes com duração de 6 meses e 0,03% de concentração de CO₂ não houve essa grande diferença da profundidade de carbonatação. A provável causa desse comportamento, segundo o autor, é que a carbonatação do Ca(OH)₂ é seguida pela carbonatação do C-S-H, em altas concentrações de CO₂.

c) Temperatura

Considerando que temperaturas mais elevadas aceleram reações químicas, climas equatoriais e tropicais normalmente são mais favoráveis à carbonatação que climas temperados (HELENE, 1986). Papadakis *et al.* (1991b) e Neville (1997) no entanto, afirmam que pequenas variações de temperatura, entre 20 e 40 °C, não influenciam a carbonatação pois a difusão ainda é o principal mecanismo de transporte.

2.1.2.2. Fatores internos

a) Relação água/cimento

Uma matriz com relação água/cimento (a/c) alta possui porosidade maior quando comparada com outras com menor fator a/c. O fato de possuir poros em maior quantidade e também de diâmetro médio maior, além de maior conectividade entre poros, contribui diretamente para facilitar a penetração de gás carbônico. Segundo Mehta e Monteiro (2014) o volume de poros de pastas de cimento aumenta cinco vezes quando a relação a/c sobe de 0,4 para 0,8. Para essa mesma variação do fator a/c, o coeficiente de difusão aumenta mais de dez vezes segundo Houst e Wittmann (1994 *apud* PAULETTI, 2004).

A relação a/c também está ligada à quantidade de água livre na matriz, que em excesso aumentará a umidade nos poros diminuindo a difusividade; a falta de água devido a um fator a/c baixo também dificultará a carbonatação.

b) Consumo e tipo de cimento

Um maior consumo de cimento dificulta o avanço de frentes de carbonatação, já que a quantidade de hidróxido de cálcio disponível provém do clínquer existente na mistura. À medida que a carbonatação ocorre, o pH do meio é reduzido e, para atenuar esse efeito, a maior quantidade de Ca(OH)_2 disponível atua como uma reserva alcalina, liberando íons OH^- à medida que o CO_2 penetra, fazendo com que a alcalinidade do meio seja recuperada. Como mostra a figura 2.4, um aumento no consumo do cimento tipo CEM I (similar ao CP I brasileiro), que possui maior teor de clínquer, combate melhor a carbonatação pois produz maior quantidade de Ca(OH)_2 no seu processo de hidratação (GRANDET *et al.*, 1998 *apud* PINA, 2009). Deve-se atentar às fissuras provocadas pela retração quando se tem altos teores de cimento, que nesse caso facilitaria a penetração do gás carbônico.

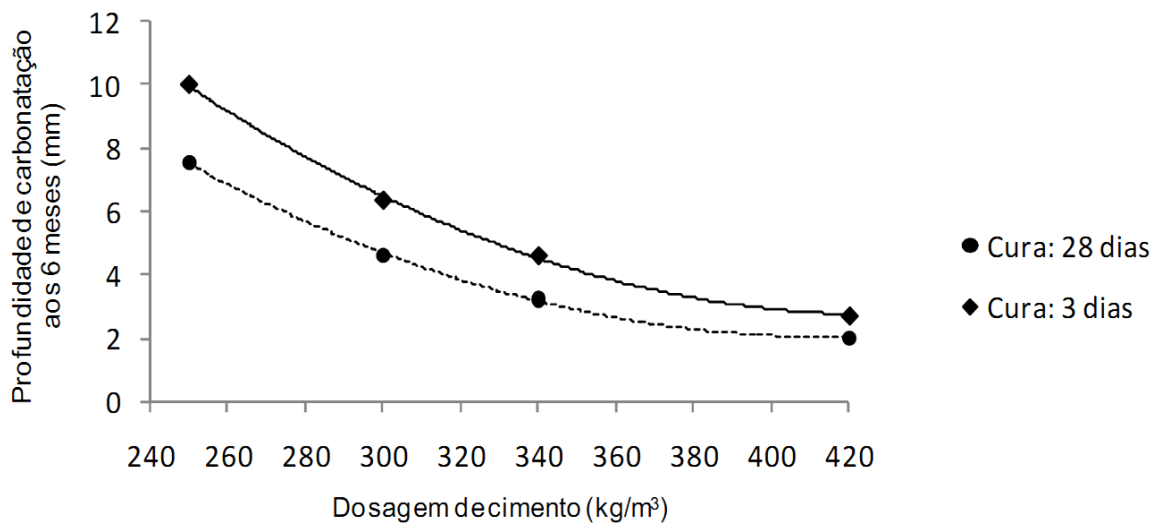


Figura 2.4 – Relação entre o teor de cimento e a profundidade carbonatada
 Fonte: Grandet *et al.* (1998 *apud* PINA, 2009)

Helene e Nunes (1998) concluem que dentre 4 tipos de cimento estudados, CP II F, CP III, CP IV e CP V, o cimento CP V apresentou maior resistência ao avanço de frentes de carbonatação e os outros apresentaram comportamento semelhante entre si, observando que o CP V possui maior teor de clínquer em sua composição, comparado aos outros.

Helene (1993) conclui que o hidróxido de cálcio que influencia na carbonatação é o presente na solução intersticial dos poros, não sendo representativo, portanto, analisar somente a quantidade total de Ca(OH)_2 . Uma quantidade maior de hidróxido de cálcio na solução dos poros diminui a velocidade da penetração do CO_2 , já que será mais difícil quebrar a alcalinidade para que as reações de carbonatação ocorram. Não ocorre obrigatoriamente que uma pasta com maior consumo de cimento (elevado teor de Ca(OH)_2) produza menor penetração de CO_2 , já que a concentração de hidróxido de cálcio nos poros depende do tipo de cimento, relação a/c e do grau de hidratação do cimento e não do seu consumo. Kobayashi e Uno (1989) também concordam que a carbonatação depende do pH da solução dos poros.

c) Adições minerais

O uso de adições minerais pode causar efeitos positivos ou negativos para a carbonatação, dependendo do tipo de adição e quantidade das mesmas. Existem casos que essa adição reduz a reserva alcalina da pasta, causando um efeito negativo pelo consumo do hidróxido de cálcio existente, como no caso de adições de cinza volante, sílica ativa, escória de alto-forno e reações pozolânicas (ISAIA, 2011).

Abreu (2004) analisou cimentos com 15 % de teor de cinza volante e observou que esses carbonatam mais que os cimentos comuns; esse comportamento também foi concluído por Meyer (1969 *apud* Pauletti 2004) ao analisar cimentos com escória de alto-forno e pozolânicos.

Hoppe Filho (2008) usou, em seu estudo, três tipos de materiais cimentícios na fabricação de concretos: um contendo somente cimento CPV, outro com cimento CPV e adição de cinza volante (50% de substituição em massa) e um terceiro com adição em massa de 20% de cal hidratada sobre a massa de material da segunda amostra (cimento + cinza volante). A penetração da frente de carbonatação foi maior para as duas amostras contendo cimentos com adições (Figura 2.5). O autor verificou que no ensaio acelerado, a alta concentração de CO₂ (5%) degradou consideravelmente os compostos hidratados, além da portlandita, suprimindo a demanda de óxido de cálcio para a formação de carbonato de cálcio.

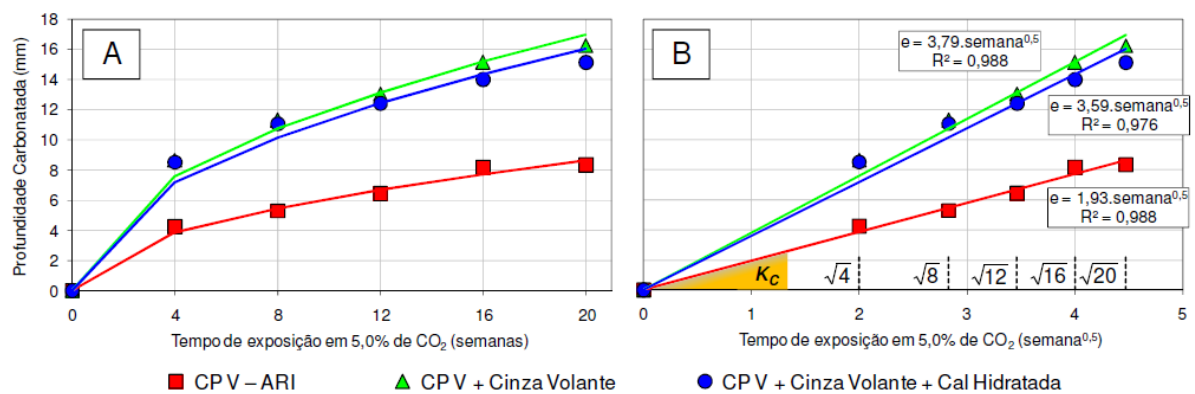


Figura 2.5 – Penetração de carbonatação: (a) Profundidade de carbonatação em função do tempo de exposição em ambiente com 5% de anidrido carbônico (b) Coeficiente de carbonatação dos concretos
Fonte: Hoppe Filho (2008)

Em situações positivas, adições minerais podem acarretar em alterações nas propriedades físicas da estrutura da pasta de cimento, que dificultaria a difusão do dióxido de carbono. Seria esse o caso do efeito *filler*, que altera a rede de poros diminuindo sua porosidade total e também aumentando a tortuosidade, retardando assim a carbonatação. Particularmente, as adições minerais muito finas, essencialmente silicosas e de natureza pozolânica são as que produzem melhores resultados (ISAIA, 2011).

A questão levantada por Neville (1997) seria qual desses dois fenômenos predomina: o consumo de Ca(OH)₂ que reduz a reserva alcalina aumentando a carbonatação ou o efeito *filler* que dificulta a penetração do gás carbônico?

Ishida e Maekawa (2000) analisando a adição de escória de alto-forno no concreto concluíram que para um teor água/aglomerante (a/agl) de 0,30, à medida que o teor de escória aumentava numa faixa de 0 à 40% a carbonatação diminuía. Os autores justificam que esse comportamento é devido à formação de uma estrutura mais densa nos microporos da matriz. No entanto, quando a substituição atinge 50%, a resistência à carbonatação cai, pois o efeito do consumo de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ devido à reação pozolânica se torna significativo, em comparação à teores de substituição menores. Para o caso do teor a/agl de 0,40, não existe influência na taxa de carbonatação entre 0 e 40% de substituição; porém, acima de 50% de substituição, a carbonatação também aumenta. A Figura 2.6 mostra os gráficos para diferentes teores de escória que variam de 0 à 50% (SG0 à SG50%).

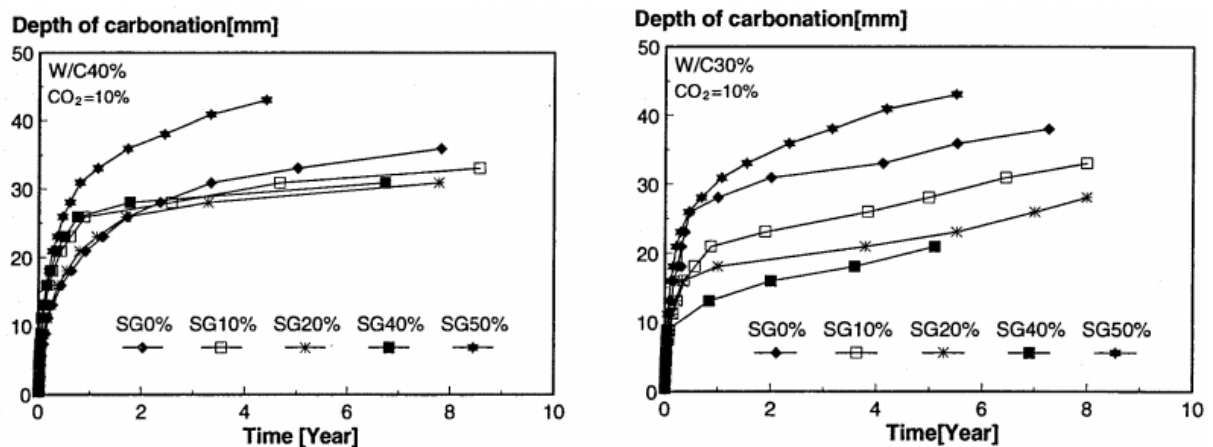


Figura 2.6 – Efeito da escória de alto-forno sobre a profundidade de carbonatação no concreto
Fonte: Ishida e Maekawa (2000)

Papadakis *et al.* (1992) defendem que a substituição do cimento, para uma mesma relação a/agl, há aceleração do processo de carbonatação, mas no caso da adição, sem redução do teor de cimento, há diminuição da carbonatação devido à redução da porosidade.

d) Cura

Uma boa prática da cura, em especial, contribui para a obtenção de uma compacta capa superficial que protege a armadura, diminuindo a difusividade do CO_2 . Neville (1997) relata que é desejável uma umidade de no mínimo 80% para se garantir a completa hidratação do cimento. O adequado procedimento impede a rápida evaporação da água de amassamento nas primeiras horas após o lançamento do concreto, atenuando os efeitos de retração plástica e, conseqüentemente, evitando fissuras que facilitariam a penetração de agentes agressivos. A análise da Figura 2.7 mostra que o efeito da cura na carbonatação é substancial e que a

ausência de água durante a cura resulta em aumento da porosidade, facilitando a penetração de CO_2 (ISAIA, 2011).

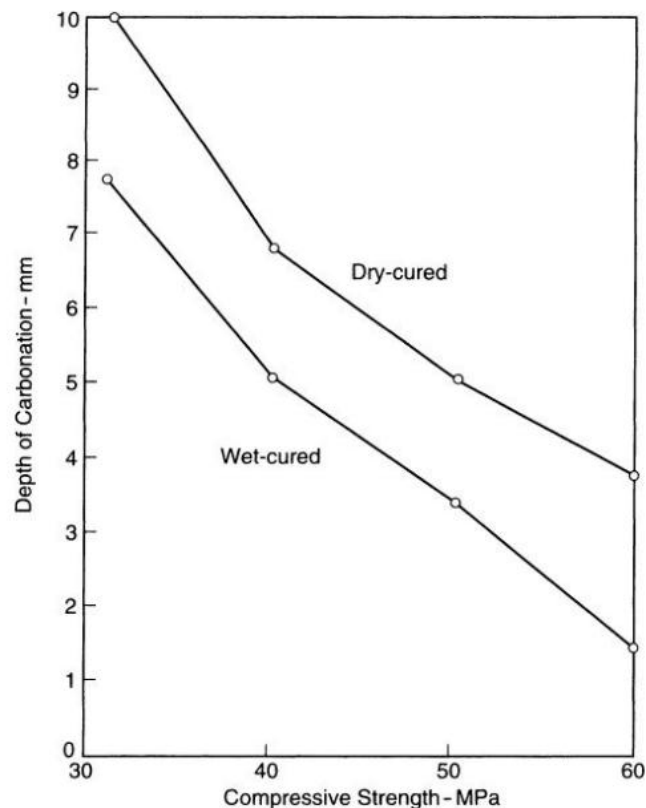


Figura 2.7 – Relação entre profundidade de carbonatação e resistência à compressão após 2 anos de exposição em umidade relativa à 65%
 Fonte: Bassat *et al.* (1990 apud NEVILLE, 2012)

A permeabilidade do concreto diminui à medida que aumenta a hidratação do cimento e, por essa razão, o *American Concrete Institute*, ACI (1991), recomenda a cura mínima de 7 dias. Segundo Smolkzyk (1976 *apud* PAULETTI, 2004), uma argamassa curada por 2 dias pode ter o dobro da porosidade capilar que outra curada a 28 dias.

2.1.3. Ensaio acelerado de carbonatação

As reações do cimento Portland hidratado com o CO_2 da atmosfera (teor de CO_2 de 0,03 a 1%) são lentas e podem levar vários anos para apresentar alguma penetração de gás carbônico representativa. Os ensaios acelerados em ambiente controlado permitem reduzir drasticamente o tempo necessário para obter resultados adequados de carbonatação, já que em situação natural, são necessários até 20 anos (PAPADAKIS, 1989; KOBUKU e NAGATAKI, 1989 *apud* PAULETTI *et al.*, 2006).

Visando acelerar a carbonatação, pesquisas são desenvolvidas em condições que oferecem teores de CO₂ de 1 a 100%. Além de se controlar o teor de gás carbônico nos ensaios acelerados, é também comum o controle da umidade relativa e temperatura, fatores esses que contribuem diretamente na penetração das frentes de carbonatação. Dessa maneira, a obtenção de resultados em menor tempo com o uso de ensaios acelerados propicia maior controle, além de acarretar diretamente na redução de custos financeiros às pesquisas.

É muito importante a normalização dos ensaios de carbonatação, já que dentre os pesquisadores há uma grande variação nos parâmetros adotados para ensaios acelerados. Pauletti (2004) fez uma pesquisa sobre os parâmetros adotados por vários pesquisadores em ensaios acelerados de carbonatação e constatou uma grande variação nas concentrações de CO₂ na câmara de carbonatação, de 1 a 100%, sendo que as temperaturas vão de aproximadamente 20 a 40 °C e as umidades relativas situam-se entre 50 e 98% (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Características dos estudos de carbonatação em argamassas realizados por diversos pesquisadores

Pesquisador	Ano	Amostras forma/dim (mm)	a/agl	Tipo cura Tempo cura (dias)	Sazonamento Tempo/local	UR (%)	T (°C)	CO ₂ (%)	Tempo de exposição (dias)
Meyer	1969	prismas 40x40x160	0,40 a 0,80	submersa 7	-	50	18	-	-
Ying-Yu e Qui-Dong	1987	prismas 80x40x160	-	submersa 2 dias e ao vapor por 22h	24 horas estufa a 60°C	52	20	20	-
Andrade	1988	-	0,50	úmida 28	-	entre 50 e 70	20	100	-
Wolf e Dal Molin	1989	cilindros 50x100	-	submersa 7	-	30, 50, 70 e 90	-	-	-
Kobayashi e Uno	1989	cilindros 50x100	0,40 a 0,60	úmida 28	-	60	20	10	-
Wolf	1991	cilindros 50x100	0,28 a 0,58	úmida 28	Nota ¹⁷	-	-	-	28, 63, 91, 150 e 180
Kazmierczak	1995	prismas 55x80x20	-	submersa 7	câmara saz. ¹⁹	-	-	100	-
John	1995	prismas 40x40x160	-	-	-	-	21,5	5	-
Bauer	1995	cilindros 50x100	0,30 a 0,70	úmida 63	15 dias estufa a 50°C, depois lab. cte massa	entre 65 e 70	-	50	inicial 2 dias, depois variável
Monteiro	1996	prismas 60x80x25	0,40 a 0,70	úmida 7 e 28	15 dias laboratório	entre 50 e 70	24	100	variável
Seidler	1999	prismas 40x40x160	0,40 a 0,70	úmida 28	7 dias câmara saz. ¹⁹	68	21	5	56, 91 e 126
Papadakis	2000	cilindros 100x90	-	submersa 365	28 laboratório	61	25	3	100
Johannesson e Utgenannt	2001	cilindros φx3	-	-	-	65	20	1	120
Kulakowski	2002	prismas 40x40x160	0,30 a 0,80	úmida amostras embaladas 14	14 dias câmara saz. ¹⁹	70	25	5	35, 56, 91 e 126
Van Gerven et al.	2004	cubos 40	-	úmida 28	Nota ¹⁷	>90	37	5 e 20	72 e 360 horas
Gervais et al.	2004	cubos 40	-	-	-	23, 48 e 98	-	100	-

¹⁷ A etapa de sazonalização não foi realizada. Depois da cura, as amostras seguiram direto para o ensaio de carbonatação.

¹⁹ Câmara de sazonalização isenta de CO₂.

Na análise da Tabela 2.1 vale destacar a característica dos cimentos utilizados por pesquisadores brasileiros. Wolf (1989 *apud* PAULETTI, 2004) pesquisou cimento com escória de alto-forno, assim como John (1995) e Bauer (1995). O estudo de adições pozolânicas foi feito também por Wolf (1989 *apud* PAULETTI, 2004) como também por Seidler (1999). Já Kulakowski (2002) trabalhou com adições de sílica ativa.

Normas relativas aos ensaios de carbonatação estão sendo elaboradas pela comissão da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), vinculada ao Comitê Brasileiro de Cimento, Concreto e Agregados (CB-18), a CE 18:300.06: Durabilidade do Concreto (PAULETTI, 2009).

Com a normalização dos ensaios, será mais fácil comparar resultados de diferentes pesquisadores e também evitar que sejam adotados parâmetros que impliquem em distanciamento entre o processo acelerado e o fenômeno natural. Isso pode ocorrer, por exemplo, em ambientes com 100% de CO₂, em que se tem a formação de ácido carbônico como subproduto da carbonatação, efeito este não constatado na carbonatação natural (ISAIA, 2011).

Apesar de que seja constatado que um maior teor de gás carbônico conduz a maiores profundidades de carbonatação, é sugerido que os percentuais de CO₂ no ensaio acelerado sejam menores que 20% pois altas concentrações trazem como consequência alterações microestruturais da pasta de cimento. Algumas pesquisas analisaram diferentes concentrações de CO₂ e sugeriram o uso de concentrações menores, cerca de 5% (SANJUÁN e OLMO, 2001; PAULETTI, 2004; ABREU, 2004; NEVILLE, 2012).

A fim de estudar o teor de umidade da câmara de carbonatação, Roy *et al.* (1999) executaram ensaios de carbonatação acelerada com 5 diferentes umidades relativas e concluíram que a condição ótima de umidade para o ensaio é 65%.

O tempo de cura interfere na hidratação do concreto e conseqüentemente na sua microestrutura. Muitos autores utilizam um período de cura entre 7 e 28 dias (PAULETTI *et al.*, 2006).

Em relação à temperatura, Figueiredo (2005) afirma que ensaios acelerados em câmara de carbonatação com variação de temperatura entre 20 e 45 °C não afeta a velocidade de carbonatação tanto quanto o teor de CO₂ e a umidade relativa.

A geometria das amostras também influencia na carbonatação. Um exemplo é a utilização de amostras cilíndricas que levam a profundidades de carbonatação aproximadamente 50% maiores, quando comparadas a amostras prismáticas (KULAKOWSKI, 2002). O motivo disso é a maior soma dos vetores de difusão nas amostras cilíndricas.

O sazonalamento, ou seja, a etapa entre a cura dos corpos de prova e o início do ensaio na câmara, permite garantir uma pré-secagem das amostras e também que a umidade interna dessas esteja equilibrada com a do ambiente. O procedimento TC 116-PCD (RILEM, 1999) especifica como deve ser feito esse pré-condicionamento dos corpos de prova e é muito utilizado por vários pesquisadores. Segundo Pauletti (2004), apesar do método de sazonalamento ter influência sobre a profundidade de carbonatação, são raros os estudos que dão ênfase para essa etapa; muitos deles nem descrevem essa etapa.

Como o uso de altas concentrações de CO₂ pode alterar a natureza do processo de carbonatação comparada à carbonatação sob condições naturais de pressão parcial, a correlação entre efeitos de carbonatação natural e acelerada em materiais cimentícios continua sendo um desafio. Como resultado, a carbonatação acelerada, em comparação à carbonatação natural, pode produzir diferentes mudanças nas propriedades físico-químicas de materiais cimentícios, como diferentes quantidades de carbonatos e alterações na taxa de carbonatação do C-S-H (HOPPE FILHO, 2008).

2.1.4. Avaliação da carbonatação

Vários métodos permitem medir a profundidade de frentes de carbonatação: o mais comum é a aspersão de um indicador de pH, que distingue a região carbonatada da não carbonatada pela alteração da cor. O indicador de pH mais usado é a fenolftaleína, à 1% dissolvida em álcool etílico; mas também alguns pesquisadores utilizam a timolftaleína e amarelo de alizarina. Essas substâncias adquirem uma coloração específica de acordo com o pH da superfície em contato.

Não existe consenso dos autores quanto a faixa de pH na qual há a alteração de cor da fenolftaleína. Pauletti (2004) fez uma revisão bibliográfica sobre o assunto recorrendo a trabalhos de vários autores: Forrester (1976 *apud* PAULETTI, 2004), Andrade (1992), Silva (1995), Kazmierczak e Lindenmeyer (1996), Neville (1997), e Isaia (1999). Todos os autores verificaram que quando o pH está abaixo de 8,3 a solução de fenolftaleína é incolor, acima de 10,0 a coloração é vermelho carmim e a coloração é variável entre 8,3 e 10,0.

A Tabela 2.2 contém a faixa de pH e as cores que são associadas ao indicador. Quando o pH da superfície está abaixo da faixa indicada, não existirá alteração de cor.

Tabela 2.2 – Indicadores de pH (CASTRO, 2003)

Indicador	Faixa de pH	Cor
Fenolftaleína	8,3 a 10,0 (ou superior)	Vermelho carmim
Timolftaleína	9,3 a 10,5 (ou superior)	Violeta ou azul
Amarelo de alizarina	10,1 a 12 (ou superior)	Amarelo

A aspersão de um indicador químico de pH como a fenolftaleína, apenas indica (pela alteração da cor) os valores de pH $\approx 8,3$ (incolor) na região carbonatada e pH ≈ 10 (vermelho-carmim) na região não carbonatada, mas existe ainda uma região na fronteira das duas onde a carbonatação já está em andamento e que este ensaio não é capaz de indentificar, denominada zona parcialmente carbonatada ou zona semi-carbonatada, como pode ser visto pela Figura 2.8.

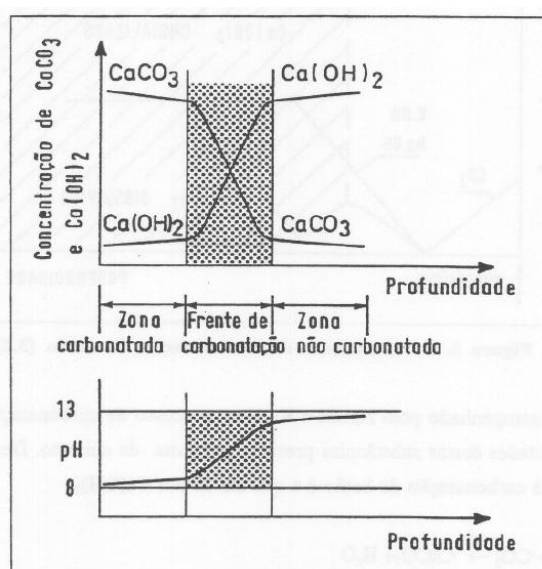


Figura 2.8 – Zonas envolvidas no mecanismo de carbonatação e variação do pH ao longo da profundidade

Fonte: Costa (1999 *apud* MONTEIRO, 2010)

Dessa maneira, quando a região permanece incolor na aspersão do indicador, assume-se que ocorreu a carbonatação, caso contrário, ao adquirir a coloração típica do indicador é possível afirmar que não ocorreu carbonatação.

O documento CPC-18 “*Measurement of hardened concrete carbonation depth*” (RILEM, 1988) recomenda como a medição da profundidade de carbonatação deve ser aferida e também como os corpos de prova devem ser preparados, curados e armazenados. Algumas

medidas devem ser adotadas para garantir a correta mensuração da carbonatação, visando facilitar a visualização e garantir a confiabilidade do teste. A superfície deve ser fraturada e não cortada com discos de corte e também deve estar seca e limpa, de preferência com o uso de pincel ou jato de ar comprimido.

É recomendado também que a medição da carbonatação seja feita após 24 horas da aspersão do indicador, mas Castro (2003) demonstrou que não existe diferença significativa caso a medida seja feita 10 minutos após a aspersão.

Outras técnicas, além da medição da profundidade usando indicadores, podem ser adotadas para a avaliação da carbonatação. Para um estudo comparativo, as amostras usadas para esse tipo de análise devem ser extraídas de profundidades controladas, buscando a confiabilidade e a representividade amostral.

A análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) verificam a perda de massa decorrente da decomposição do material submetido a um aumento de temperatura controlado, que varia uniformemente com o tempo. O equipamento possui uma microbalança inserida em um forno e transfere as leituras de massa e temperatura a um computador que plota os gráficos. Por meio da análise dos resultados, é possível identificar os picos de perda de massa e associá-los à decomposição de determinada substância.

A carbonatação causa o consumo da portlandita e dos compostos hidratados para formar o carbonato de cálcio. Segundo Ramachandran *et al.* (2002), no intervalo aproximado entre 115 e 400 °C ocorrem vários picos relacionados ao gel de C-S-H, etringita, aluminatos e gipsita livre. Hoppe Filho (2008) também corrobora essa mesma faixa de temperatura para a degradação dos compostos hidratados; porém, ressalta que o pico de consumo do hidróxido de cálcio da amostra não carbonatada acontece à aproximadamente 450 °C. A perda de massa da amostra carbonatada que ocorre no intervalo entre 450 e 800 °C está relacionada à decomposição do carbonato de cálcio: em temperaturas mais baixas nessa faixa formas mal cristalizadas do carbonato de cálcio se dissociam enquanto que em temperaturas próximas a 725 °C ocorre a quebra do carbonato de cálcio bem cristalizado.

Na Figura 2.9 é possível verificar as curvas de DTG do trabalho de Hoppe Filho (2008) que compara uma amostra de argamassa carbonatada, submetida a um ensaio acelerado, com a não carbonatada. Dessa maneira, a TGA e a DTG fornecem uma informação quantitativa

sobre a carbonatação, permitindo comparar a proporção de consumo de Ca(OH)_2 e dos compostos hidratados e a formação de CaCO_3 das amostras.

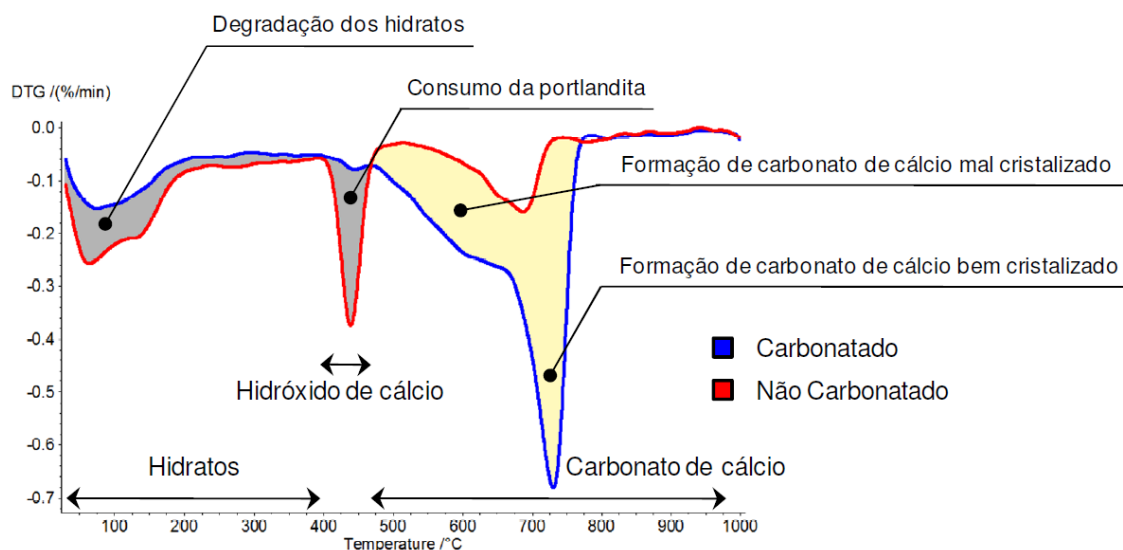


Figura 2.9 – DTG da argamassa extraída do concreto com cimento CP V – ARI
Fonte: Hoppe Filho (2008)

2.2. Nanotubos de carbono (NTC)

O desenvolvimento da microscopia eletrônica de transmissão permitiu que pela primeira vez fossem identificados nanotubos de carbono (NTC) por Radushkevich em 1952, sintetizados através da decomposição térmica de hidrocarbonetos. Somente em 1991, os NTC tiveram atenção mundial, através do artigo “*Helical microtubules of graphitic carbon*” publicado pelo cientista Sumio Iijima (IJIMA, 1991). Desde então, milhares de pesquisas estão sendo desenvolvidas nesse campo visando o desenvolvimento ou aprimoramento de materiais, principalmente devido às excelentes características mecânicas, térmicas, químicas e elétricas dos NTC.

Os NTC são basicamente longas folhas de grafeno, ou seja, uma camada única de átomos de carbono, em um arranjo hexagonal (anel aromático), enroladas em formato de tubo, com diâmetros da ordem de nanômetros (10^{-9} m). Podem ser classificados de acordo com a direção na qual se enrola (quiralidade): *zig-zag*, *armchair* ou *chiral* (Figuras 2.10 e 2.11).

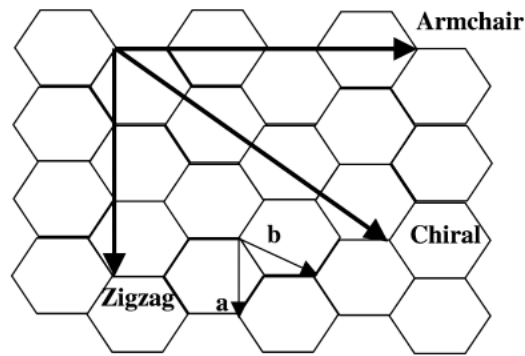


Figura 2.10 – Definição conforme a direção dos vetores a e b em que o tubo se enrola
 Fonte: Ruoff *et al.* (2003)

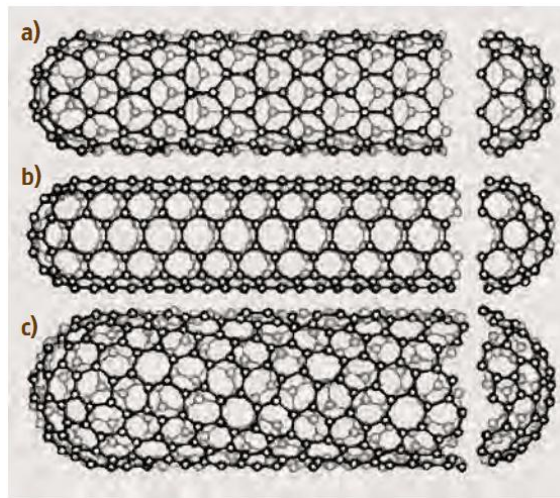


Figura 2.11 – Três tipos de quiralidade: (a) zig-zag, (b) armchair, (c) chiral
 Fonte: Dresselhaus *et al.* (1995 *apud* BHUSHAN, 2007)

Se a parede do nanotubo possuir a espessura de somente uma camada de grafeno, ele é classificado como nanotubo de parede simples (NTCPS), com diâmetros típicos de 1,4 nm (DRESSELHAUS *et al.*, 2001). São encontrados diâmetros mínimos e máximos de NTCPS, respectivamente, de 0,4 à 2,5 nm (BHUSHAN, 2007).

Caso contrário, se o nanotubo possui duas ou mais paredes concêntricas, é chamado de nanotubo de paredes múltiplas (NTCPM). Normalmente, o diâmetro externo dos NTCPM varia de 10 à 50 nm (BALAGURU e CHONG, 2008). O espaçamento entre as camadas é de aproximadamente 0,34 nm, valor próximo ao do grafite que têm o espaçamento de 0,335 nm (RUOFF *et al.*, 2003). Na Figura 2.12 pode-se verificar imagens de NTCPM observadas por Iijima (1991).

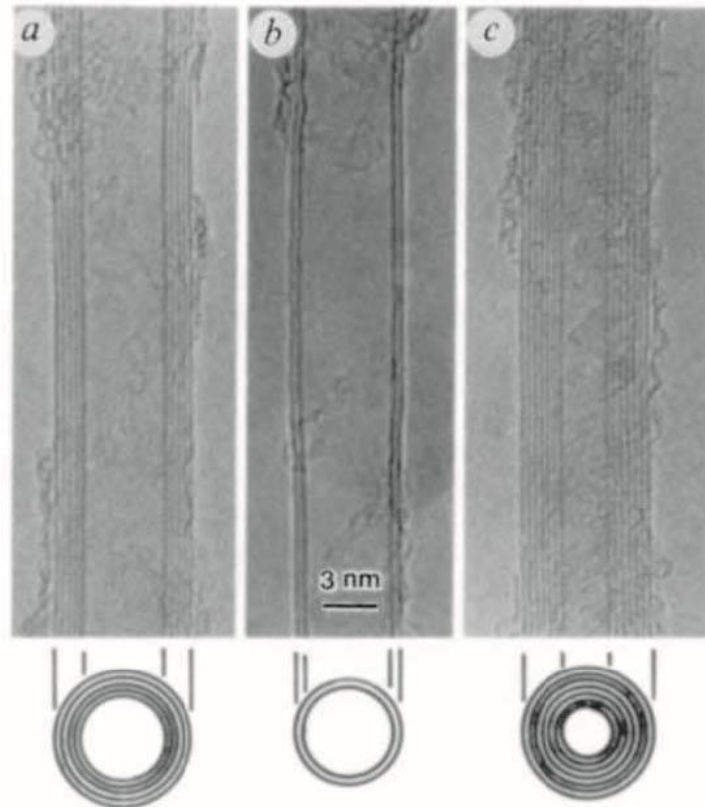


Figura 2.12 – NTCPMs com vários diâmetros internos (d_i), externos (d_e) e número de camadas (N):
 (a) $N = 5$, $d_e = 67 \text{ \AA}$; (b) $N = 2$, $d_e = 55 \text{ \AA}$; (c) $N = 7$, $d_i = 23 \text{ \AA}$, $d_e = 65 \text{ \AA}$
 Fonte: Iijima (1991)

Nanofibras de carbono (NFC) também formam uma estrutura tubular, de diâmetros na faixa de 50 à 200 nm (HAN *et al.*, 2015), escala muito menor que as fibras de carbono convencionais. A diferença com os NTC está na morfologia, sendo que as NFC têm uma orientação angular em relação ao eixo.

As ligações tipo sp^2 entre os átomos de carbono dos NTC são mais fortes que as ligações sp^3 do diamante, devido à diferença entre as distâncias das ligações C-C (0,142 nm para o grafeno e 0,154 nm para o diamante). Isso faz com que os NTC sejam particularmente estáveis quando submetidos a tensões e deformações. (BHUSHAN, 2007). Segundo Zhang (2012), o NTC é o material mais rígido e mais resistente já testado.

Han *et al.* (2015) fizeram uma revisão sobre parâmetros mecânicos dos NTC e NFC obtidos em várias pesquisas e verificaram que os NTCPS possuem módulo de Young na ordem de 1 TPa e resistência à tração entre 50 e 500 GPa, já os NTCPM têm módulo de Young entre 0,3 e 1 TPa e resistência de 10 à 60 GPa. As NFC possuem módulo de Young entre 0,4 e 0,6 TPa e resistência à tração de 2,7 à 7,0 GPa.

Dresselhaus *et al.* (2001) afirmam que dados experimentais de módulo de elasticidade não são muito uniformes, mas que, no geral, para NTCPM o módulo de Young está entre 1,0 TPa e 1,3 TPa e para NTCPS esse valor depende do diâmetro d do nanotubo, sendo de 1,36 TPa nm/d à 1,76 TPa nm/d.

Walters *et al.* (1999) mediram tensões na ordem de 45 GPa para a resistência à tração de um feixe contendo dezenas de NTCPS unidos por força de Van der Waals e obtiveram uma imagem antes e depois do rompimento (Figura 2.13).

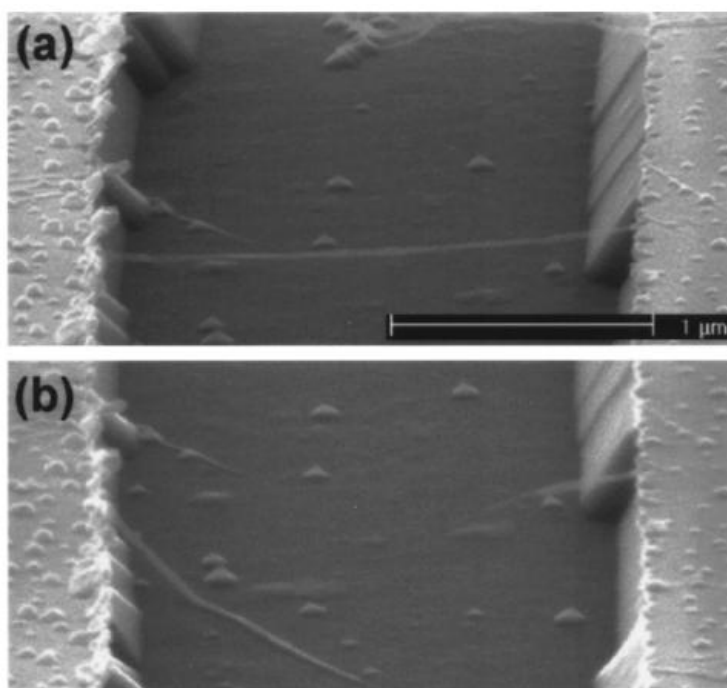


Figura 2.13 – Feixe de NTCPS antes (a) e depois (b) do rompimento
Fonte: Walters *et al.* (1999)

Existe uma considerável variação na quantificação dos parâmetros mecânicos dos NTC, que dependem do método usado pelo pesquisador para obter esses dados como também da qualidade dos NTC. Apesar dessas diferenças, a ordem de grandeza da resistência à tração e do módulo de Young permite afirmar que os NTC possuem excelentes propriedades. Comparado com o aço carbono comum, que possui resistência à tração na ordem de 500 MPa e módulo de Young aproximadamente 200 GPa, o NTC possui uma capacidade mecânica muito maior e a pesquisa de sua utilização para o desenvolvimento ou melhoria de materiais em escala macro é de suma relevância (BHUSHAN, 2007).

O estudo sistêmico das propriedades elétricas, eletrônicas e óticas dos NTC também é de grande interesse devido à vasta aplicabilidade em dispositivos eletrônicos. Essas propriedades

dependem diretamente do diâmetro, quiralidade, número de paredes e do tipo do arranjo dos NTC, que podem ser usados como semicondutores (DRESSELHAUS *et al.*, 2001).

De todas as técnicas de síntese de NTC existentes atualmente, o método de deposição química da fase vapor, ou *chemical vapor deposition* (CVD), é o mais popular e é largamente utilizado devido ao relativo baixo custo de implementação e alta produção (KUMAR e ANDO, 2010). No processo CVD é criado um ambiente de alta temperatura (entre 600 e 1200 °C) onde a fonte precursora de carbono, em fase gasosa, sofre uma pirólise. A presença de metais de transição como Fe, Ni ou Co é responsável por catalisar essa pirólise, decompondo o carbono que é dissolvido no metal. Após o carbono atingir a solubilidade limite na partícula do catalisador metálico, ele se cristaliza crescendo em uma forma de rede cilíndrica, energeticamente estável, com o catalisador na ponta ou na base. O tamanho da partícula catalisadora define o diâmetro do NTC, sendo assim, um parâmetro de controle. Não existem restrições quanto ao comprimento dos NTC, que depende das específicas condições do método de síntese, temperatura, tempo de residência e outros (BHUSHAN, 2007).

2.2.1. Uso de nanotubos de carbono em compósitos de cimento

A nano-engenharia de materiais cimentícios é um emergente campo de pesquisa. A síntese de materiais em escala nanométrica oferece a possibilidade de melhorar as propriedades do cimento. Os NTC são potenciais candidatos para o uso em materiais cimentícios como nano-reforço, em função da sua elevada resistência à tração na ordem de GPa e módulo de elasticidade na ordem de TPa, sendo assim um promissor candidato a melhorar as propriedades mecânicas do concreto e sua resistência à propagação de fissuras. A dificuldade, no entanto, é fazer com que as excelentes propriedades dos NTC em escala nanométrica reflitam na escala macroscópica.

Um grande desafio é a adequada dispersão dos NTC na pasta de cimento, considerando que é um material altamente hidrofóbico que tende a se agregar, devido a forças de Van der Waals (BHUSHAN, 2007). O uso de agentes dispersantes (surfactantes) na mistura aquosa do NTC com o cimento facilita a dispersão. Segundo Ladeira *et al.* (2008) e Nasibulin *et al.* (2009), um método que melhora essa dispersão é a síntese direta de NTC sobre o clínquer cimento, que promove uma boa dispersão e ligação dos NTC na matriz e ainda viabiliza a produção em larga escala de um cimento nano-estruturado com menor custo.

A interação interfacial entre os NTC e os produtos de hidratação do cimento é responsável por garantir a melhora das propriedades da matriz; de outra maneira, não existiria aderência dos NTC com o C-S-H devido à característica hidrofóbica dos NTC. Essa interação interfacial pode ser induzida através da funcionalização dos NTC, ou seja, do tratamento especial da superfície dos NTC, adicionando algum grupo funcional em sua superfície. Através do método de síntese direta dos NTC desenvolvido por Ladeira *et al.* (2008), não é necessário executar nenhum procedimento adicional de funcionalização dos NTC, pois esses já crescem diretamente sobre o catalisador incorporado ao clínquer.

Dessa maneira, é esperado que compósitos cimentícios contendo NTC produzam materiais mais resistentes e duráveis. A Tabela 2.3 mostra resultados mecânicos obtidos por vários autores que pesquisaram compósitos cimentícios com NTC.

Makar *et al.* (2005), Gleize (2008) e Marcondes (2012) afirmam que a adição de NTC colabora para o controle de fissuração, dificultando a propagação de fissuras, e que a formação de pontes de aderência é responsável por garantir uma matriz cimentícia hidratada com maior resistência mecânica, menor porosidade e conseqüentemente mais durável. A Figura 2.14 mostra que o NTC tem um papel ativo “costurando” as fissuras, agindo como ponte de transferência de tensões.

Markar e Chan (2009), Chaipanich *et al.* (2010), Sanchez e Sobolev (2010) e Souza (2015) observaram que os NTC agem como agentes de nucleação na fase hidratada do cimento, induzindo a formação do C-S-H preferencialmente ao redor dos feixes de NTC. A consequência dessa nucleação é a densificação da matriz, consequência da redução da porosidade.

Tabela 2.3 – Ganhos de propriedades mecânicas em compósitos cimentícios com adição de NTC
 Fonte: Han (2015 *apud* Souza, 2015)

Propriedades mecânicas	Ganhos obtidos	Compósito	Modo de adição dos NTC	Concentração de NTC		Pesquisadores
				NTCPS	NTCPM	
<i>Dureza</i>	600 %	Pasta de cimento	MF *	2,0 % m**	-	Makar <i>et al.</i> (2005)
	177 %	Pasta de cimento	MF	0,1 % m	-	Ibarra <i>et al.</i> (2006)
<i>Resistência à tração</i>	34,28 %	Argamassa	IS ***	-	0,3 % m	Ludvig <i>et al.</i> (2009)
	19 %	Argamassa	MF	-	0,5 % m	Hunashyal <i>et al.</i> (2011)
	62 %	Pasta de cimento	IS	-	0,1 %	Paula (2014)****
	Redução	Pasta de cimento	MF	-	0,1 e 0,2 %	Santra <i>et al.</i> (2012)
<i>Módulo de Tração</i>	70,9 %	Argamassa	MF	-	0,5 % m	Hunashyal <i>et al.</i> (2011)
<i>Resistência à Compressão</i>	19 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m	Li <i>et al.</i> (2005)
	70 %	Concreto	MF	-	0,05 % m	Yakovlev <i>et al.</i> (2006)
	11,03 %	Concreto	MF	-	0,02 % m	Kerienè <i>et al.</i> (2013)
	50 %	Pasta de cimento	MF	-	0,045 – 0,15 % m	Cwirzen <i>et al.</i> (2008)
	29,5 %	Não informado	Não informado	-	0,2 % m	Luo <i>et al.</i> (2009)
	25 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m	Collins <i>et al.</i> (2012)
	10 – 20 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m	Musso <i>et al.</i> (2009)
	22 %	Pasta de cimento	MF	-	0,1 % m	Bharj <i>et al.</i> (2014)
	25 %	Pasta de cimento	IS	-	0,00 – 0,038 %	Hlaváček (2012)
	200 %	Pasta de cimento	IS	-	Variável	Nasibulin <i>et al.</i> (2009)
	30 %	Pasta de cimento	MF	-	0,15 % m	Kin <i>et al.</i> (2014)
	22 %	Pasta de cimento	IS	-	0,1 %	Paula (2014)
	Redução	Pasta de cimento	MF	-	0,1 e 0,2 %	Santra <i>et al.</i> (2012)
	<i>Resistência à Flexão</i>	25 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m
10 %		Pasta de cimento	MF	-	0,045 – 0,15 % m	Cwirzen <i>et al.</i> (2008)

(Continua)

	11,23 %	Concreto	MF	-	0,004 % m	Kerienié <i>et al.</i> (2013)
	34 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m	Musso <i>et al.</i> (2009)
	43,75 %	Argamassa	MF	-	0,75 % m	Hunashyal <i>et al.</i> (2010)
	269 %	Pasta de cimento	MF	-	0,2 % m	Al-Rub <i>et al.</i> (2012)
	35,45 %	Não informado	Não informado	-	0,2 % m	Luo <i>et al.</i> (2009)
	25 %	Pasta de cimento	MF	-	0,048 e 0,08 % m	Konsta-Gdoutos <i>et al.</i> (2010)
<i>Tenacidade à Fratura</i>	149,32 %	Não informado	Não informado	-	0,5 % m	Luo <i>et al.</i> (2009)
<i>Ductilidade</i>	130 %	Pasta de cimento	MF	-	0,2 % m	Al-Rub <i>et al.</i> (2012)
	28 %	Argamassa	MF	-	0,5 % m	Hunashyal <i>et al.</i> (2010)
<i>Energia de Fratura</i>	14 %	Pasta de cimento	MF	-	Não informado	Hlaváček (2011)
<i>Módulo de Tenacidade</i>	154 %	Pasta de cimento	MF	-	0,04 % m	Al-Rub <i>et al.</i> (2012)
<i>Módulo de Fratura</i>	34,7 %	Pasta de cimento	MF	-	0,5 % m	Musso <i>et al.</i> (2009)
<i>Abertura Crítica</i>	34,96 %	Não informado	Não informado	-	0,5 % m	Luo <i>et al.</i> (2009)
<i>Módulo de Elasticidade</i>	45 %	Pasta de cimento	MF	-	0,048 e 0,08 % m	Konsta-Gdoutos <i>et al.</i> (2010)
	50 %	Pasta de cimento	MF	-	0,048 e 0,08 % m	Shah <i>et al.</i> (2009)
	227 %	Pasta de cimento	MF	0,1 % m	-	Ibarra <i>et al.</i> (2006)

* MF - mistura física de NTC de alta pureza

** Porcentagem em relação à massa de cimento

*** IS - Síntese *in situ*

**** Incluída além das apresentadas pelos autores

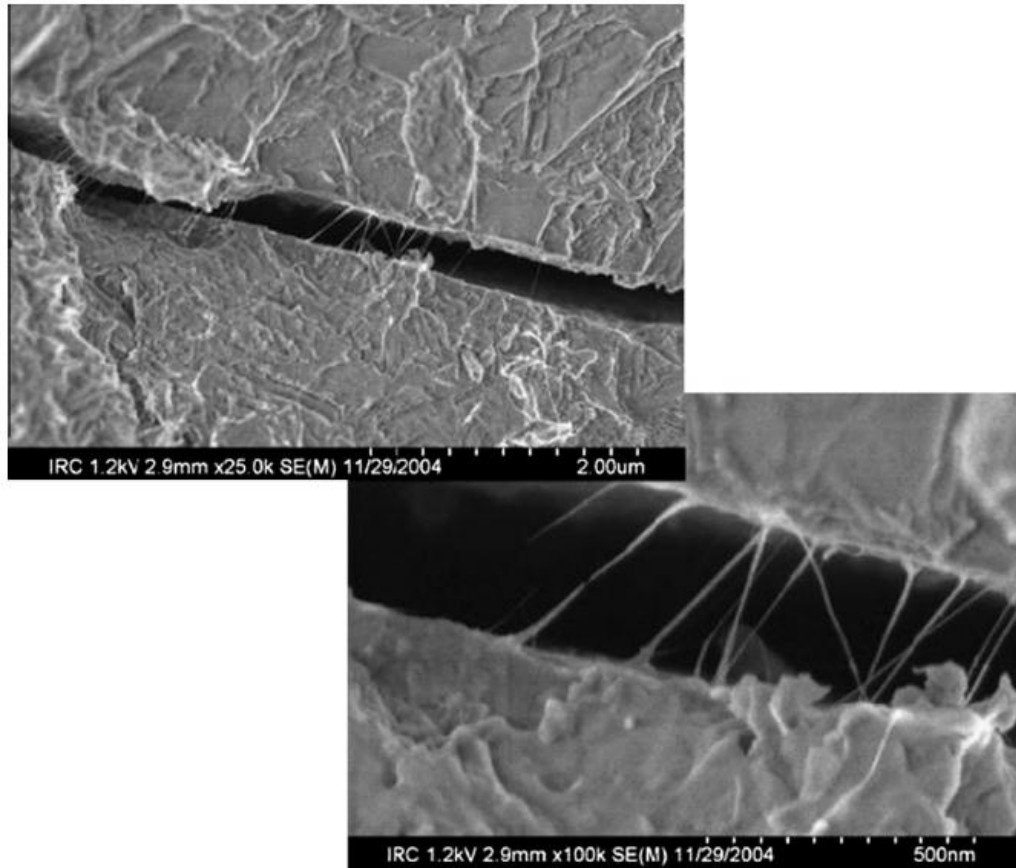


Figura 2.14 – NTC atuando como ponte de transferência de tensões entre fissuras
 Fonte: Makar *et al.* (2005)

Li *et al.* (2005) verificaram que quando NTC são incorporados ao cimento existe uma diminuição no volume total de poros da matriz: argamassas contendo 0,5% de NTC tiveram porosidade aproximadamente 64% menor que a amostra sem NTC. Houve também uma redução de poros com diâmetro maior que 50 nm em 82% em relação à amostra de controle. Tais resultados sugerem que os NTC contribuem para o efeito *filler*. Santra *et al.* (2012), em seu trabalho em pastas de cimento para poços de petróleo, sugerem que a presença de nanotubos de carbono preenche os vazios do gel de C-S-H e age como *nanofiller*, reduzindo a porosidade e permeabilidade.

Marcondes (2012) também verificou esse efeito *filler*, utilizando concretos com 0,3% de teor de NTC em relação à massa de cimento (cimento Portland CPV – ARI); a adição de NTC reduziu a absorção de água por imersão e elevou a absorção por sucção capilar, provavelmente devido ao refinamento dos poros promovido pelos NTC. A permeabilidade à água também foi bastante reduzida com a presença de NTC no concreto. Ganhos de resistência à compressão e tração (36 e 19%, respectivamente) também foram observados pelo autor.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

Considerando que o objetivo do presente trabalho é avaliar o efeito da presença dos NTC frente a penetração de gás carbônico e na resistência à tração de argamassas, foram realizados ensaios em corpos de prova cilíndricos (5 x 10 cm) de argamassas produzidas com cimento Portland sem e com NTC crescidos sobre o clínquer.

3.1. Caracterização dos materiais

3.1.1. Cimento

As argamassas foram produzidas usando o cimento Portland de alto-forno CP III 40 RS (resistente a sulfatos). O foco no estudo da carbonatação justifica a escolha desse tipo de cimento, já que o cimento de alto-forno é mais suscetível ao fenômeno, pois possui menor reserva alcalina. Além disso, o desempenho mecânico em idades após 28 dias de cura fez com que a escolha desse cimento também fosse conveniente, já que o cimento de alto-forno tem como característica a menor velocidade de hidratação da pasta. O cimento foi produzido pela InterCement® em Pedro Leopoldo – MG e a Tabela 3.1 mostra as características e propriedades do cimento utilizado no trabalho, fornecidas pela InterCement®. A análise dessas características mostra que elas estão em conformidade com as exigências da NBR 5735 (1991).

Tabela 3.1 – Características do cimento Portland de alto-forno CP III 40 RS utilizado

Parâmetro	Valor medido	Exigência da NBR 5735
Retido na peneira # 200	0,52%	≤ 8,0%
Retido na peneira # 325	5,08%	-
Blaine	4120 cm ² /g	-
Fim de pega	255 min	≤ 720 min
Início de pega	190 min	≥ 60 min
MgO	4,24%	-
Perda ao fogo	2,89%	≤ 4,5%
SO ₃	2,43%	≤ 4,0%

3.1.2. Clínquer nanoestruturado

Os nanotubos de carbono foram crescidos diretamente sob o clínquer de cimento Portland do tipo CP V – ARI, em processo contínuo pelo método CVD conforme Ladeira *et. al.* (2008), nas dependências do CTNano da UFMG. Souza (2015) em seu trabalho fez uma extensa caracterização desse material usando técnicas de microscopia eletrônica, termogravimetria e difração de raios X.

Visando obter o teor de NTC em massa no clínquer nanoestruturado, amostras do material foram submetidas à análise termogravimétrica (TGA). Para tal, foi utilizado o equipamento *TGA Thermal Analysis Q500 – TA Instruments* pertencente ao Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. A temperatura máxima da TGA foi de 800 °C com rampa de subida de temperatura de 10 °C/min, usando ar sintético. Nas Figuras 3.1 e 3.2 estão os resultados da TGA para duas amostras do mesmo material. A decomposição dos NTC ocorreu em dois picos, aproximadamente 490 e 610 °C, indicando a presença de dois tipos de NTC. Essa diferença de faixa de temperatura de decomposição está associada à qualidade dos NTC, como o número de paredes (BHUSHAN, 2007). Foram obtidas perdas de massa total de 15,21% (14,38 + 0,83%) para a amostra #1 e 14,21% (13,47 + 0,74%) para a amostra #2.

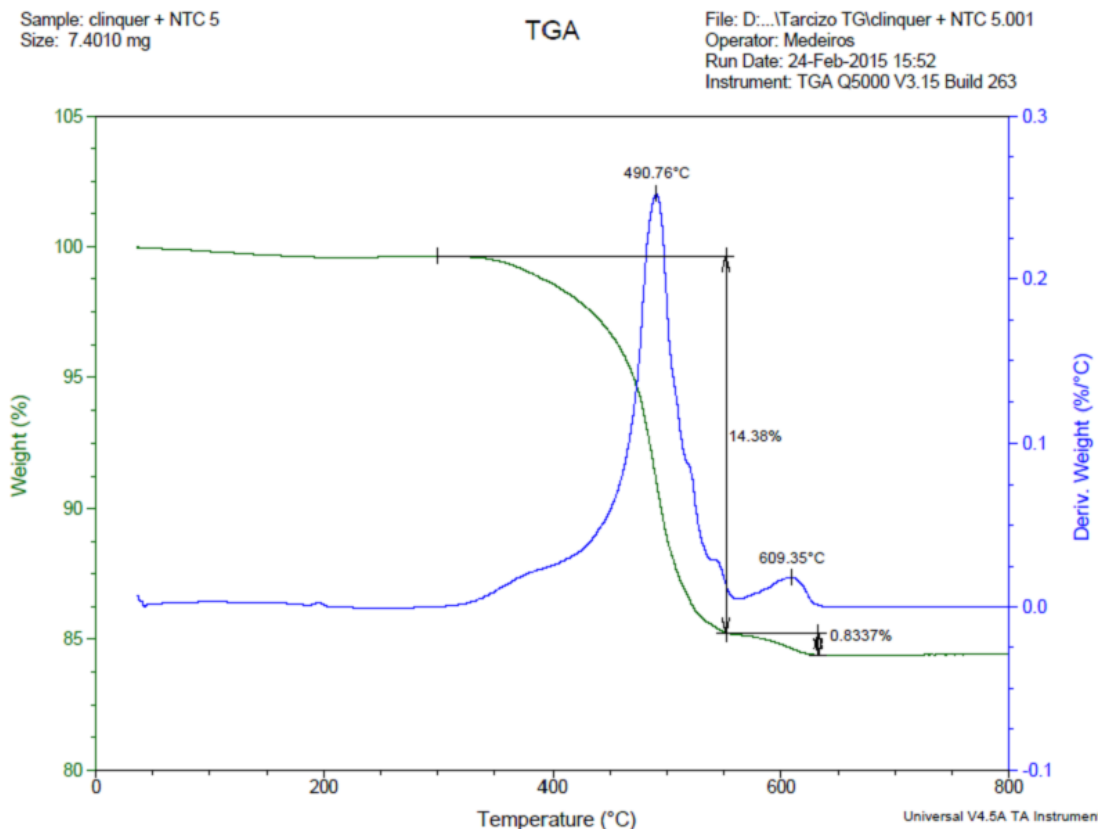


Figura 3.1 – TGA para amostra #1

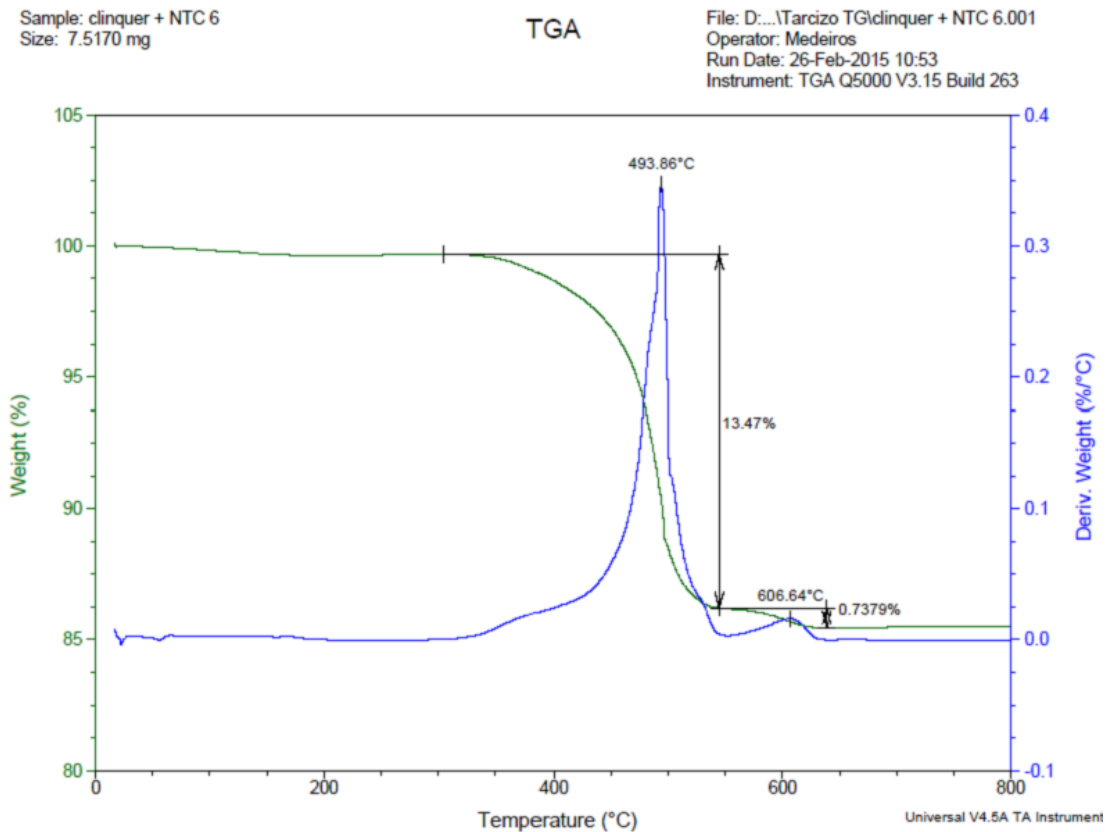


Figura 3.2 – TGA para amostra #2

Além da TGA, a análise de teor de NTC também foi realizada por queima em mufla de duas amostras, também do mesmo material, com massa inicial de 5,00 g, até a temperatura máxima de 750 °C. Avaliando a perda de massa após a queima para o cálculo da porcentagem de NTC, chegou-se aos valores de, respectivamente, 15,77 e 16,20% para duas amostras analisadas.

A Tabela 3.2 apresenta os teores de NTC obtidos para cada amostra e ensaio. A média de todas as amostras foi de 15,35%. Dessa maneira, o teor considerado de NTC foi igual à 15%.

Tabela 3.2 – Teor de NTC

Método	Amostra #1	Amostra #2	Média	Média total
TGA	15,21%	14,21%	14,71%	15,35%
Mufla	15,77%	16,20%	15,99%	

As principais características desse clínquer nanoestruturado estão listadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Características do clínquer nanoestruturado

Parâmetro	Valor
Rendimento de NTC	15%
Área superficial específica	17,25 - 27,51 m ² /g
Diâmetro externo dos NTC	21,3 - 45,4 nm
Diâmetro interno dos NTC	9,4 - 17,0 nm
Número de paredes dos NTC	16 - 53

Fonte: Adaptado Souza (2015)

Segundo Souza (2015), comparando com a área superficial específica do clínquer puro (1,02 m²/g) obtida em ensaios, o aumento para valores entre 17,25 e 27,51 m²/g se deve à presença dos NTC, que quando puros, possuem área superficial específica entre 200 e 400 m²/g (para NTCPM).

Análises comparativas das propriedades do clínquer comum e do clínquer nanoestruturado também foram executadas por Souza (2015). O autor concluiu que, mesmo com a adição de NTC, as propriedades físicas, químicas e reológicas continuam dentro dos limites impostos pela NBR 5733 (ABNT, 1991). Ludvig (2012) em seu trabalho também obteve os mesmos resultados.

Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas nesse clínquer anidro nanoestruturado no Centro de Microscopia da UFMG, com auxílio do microscópio *FEG - Quanta 200 FEI*, através da reflexão de elétrons secundários. Não foi necessário preparar o material com cobertura de material reflexível, pois esse clínquer anidro já possui uma camada de carbono. Os NTC puderam ser identificados, conforme mostram as Figuras 3.3 à 3.5.

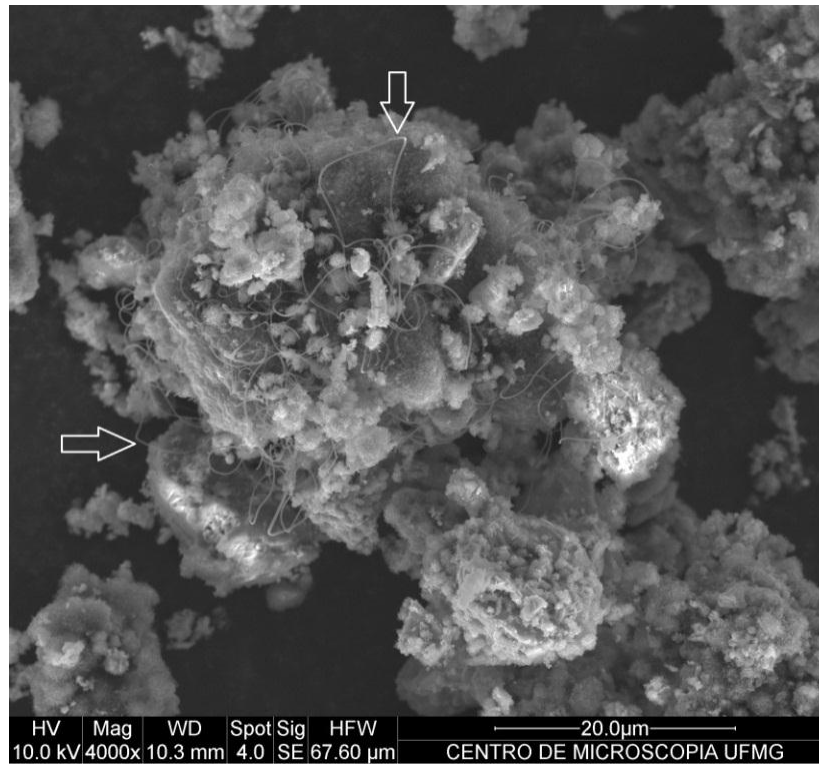


Figura 3.3 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #1

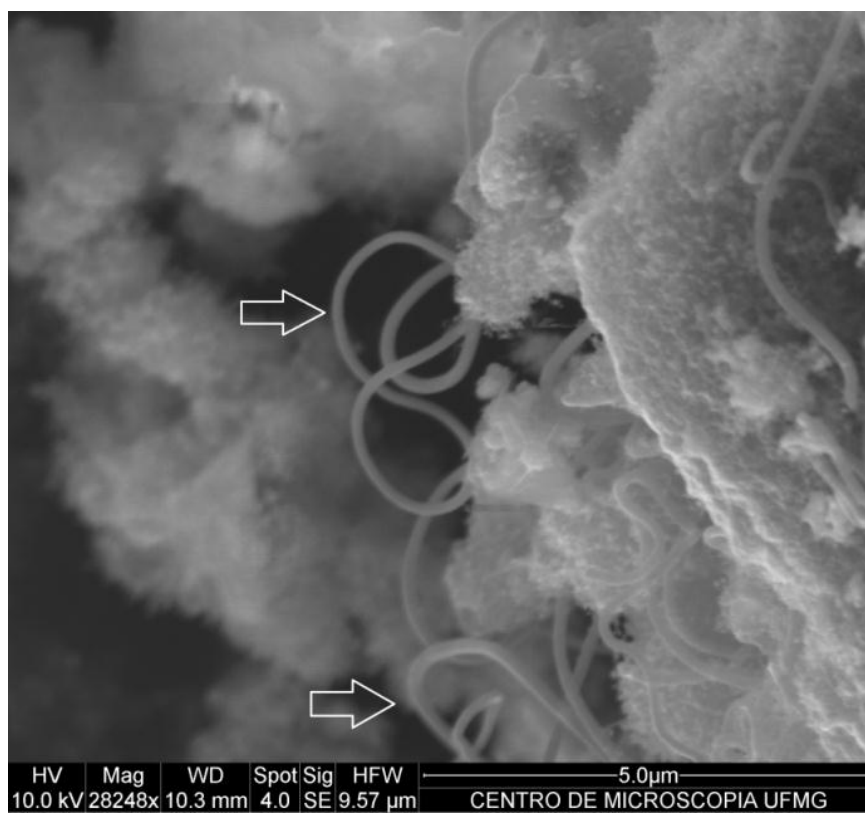


Figura 3.4 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #2

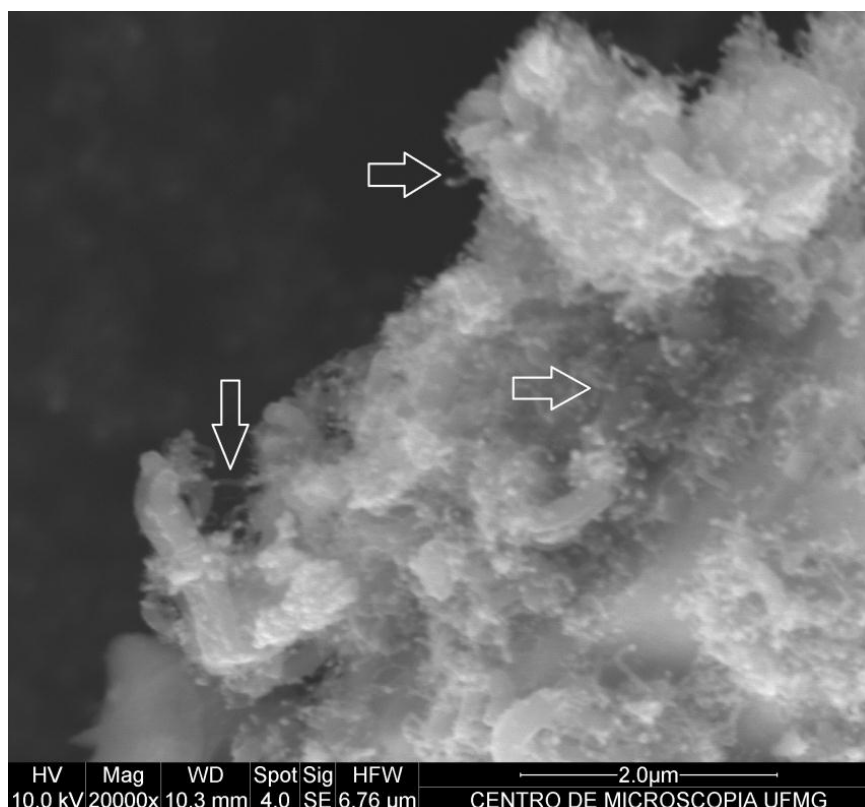


Figura 3.5 – Imagem de MEV do clínquer anidro nanoestruturado #3

3.1.3. Agregado miúdo

A areia utilizada para a fabricação das argamassas, conhecida como “areia normal brasileira”, foi fornecida pelo Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT) de acordo com a norma NBR 7214 (ABNT, 2015) (Tabela 3.4). Essa é a areia padrão utilizada em laboratórios para ensaios físico-mecânicos, conforme exigência da norma NBR 7215 (ABNT, 1996).

Tabela 3.4 – Granulometria da areia normal brasileira

Material retido entre as peneiras de abertura nominal de	Denominação
2,4 mm e 1,2 mm	Grossa
1,2 mm e 0,6 mm	Média grossa
0,6 mm e 0,3 mm	Média fina
0,3 mm e 0,15 mm	Fina

3.1.4. Aditivo dispersante

Foi necessário o uso de aditivo para garantir a dispersão dos NTC na matriz cimentícia, já que os NTC têm tendência a se agregar. O aditivo utilizado, à base de lignosulfonato, foi o TEC-

MULT 829 SPX fabricado pela GRACE – RheoSet®, que funciona como dispersante e plastificante conforme prescrições da norma NBR 11768 (ABNT, 2011). A Tabela 3.5 contempla suas características, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.5 – Características do aditivo TEC-MULT 829 SPX

Característica	Informação
Estado físico	Líquido
Cor e odor	Castanho escuro e odor característico
Peso específico	1,175 g/cm ³
Voláteis (em peso)	64%
pH	7,5 ± 1,0
Solubilidade em água	Totalmente solúvel em água
Estabilidade e reatividade	Estável
Dosagem recomendada	0,36 – 1,2%

3.2. Dosagem das argamassas e moldagem dos corpos de prova

Corpos de prova cilíndricos de argamassa com dimensões de 5 cm de diâmetro e 10 cm de comprimento foram moldados empregando-se adição de clínquer fabricado com NTC, bem como também sem NTC. Para os corpos de prova com NTC, o teor de adição em relação à massa de cimento CPIII 40 RS foi variável de 0,1, 0,2 e 0,3% e sua massa foi calculada considerando o teor de 15% de NTC sobre o clínquer nanoestruturado, conforme obtido por TGA e queima em mufla. As argamassas foram referenciadas conforme a Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Denominação das argamassas

Nomenclatura	Denominação
REF	Argamassa de referência (sem NTC)
NTC 0,1	Argamassa contendo 0,1% de NTC
NTC 0,2	Argamassa contendo 0,2% de NTC
NTC 0,3	Argamassa contendo 0,3% de NTC

O traço da argamassa seguiu as prescrições da norma NBR 7215 (ABNT, 1996). A mistura é composta, em massa, de uma parte de cimento para três de areia normalizada e relação água/cimento de 0,48. As quatro granulometrias da areia foram utilizadas em partes iguais como mostra a Tabela 3.7.

Tabela 3.7 – Traço da argamassa

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624 ± 0,4
Água	300 ± 0,2
Areia normal	
- fração grossa	468 ± 0,3
- fração média grossa	468 ± 0,3
- fração média fina	468 ± 0,3
- fração fina	468 ± 0,3

Fonte: Adaptado NBR 7215 (1996)

3.2.1. Determinação do teor ótimo de aditivo dispersante

O teor de aditivo é um parâmetro essencial para se obter a dispersão ótima dos NTC na matriz cimentícia. O parâmetro que permitiu avaliar o teor ótimo de aditivo necessário é a viscosidade plástica (VP) da pasta, que é inversamente proporcional à dispersão de um fluido. Essa análise foi feita com o auxílio de um viscosímetro rotativo (Figura 3.6-b), modelo 3500LS da marca Chandler™, usando pastas de cimento com teor água/cimento de 0,48 preparadas em um misturador também da marca Chandler™ (Figura 3.6-a).

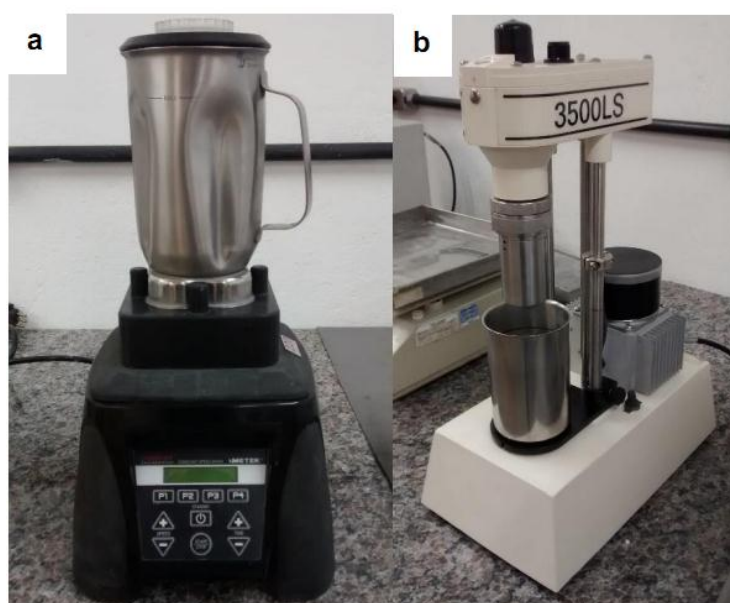


Figura 3.6 – (a) Misturador; (b) Viscosímetro

Fonte: SOUZA (2015)

Foram analisadas 7 tipos de pastas de cimento, onde o valor do teor de aditivo em relação à massa de cimento foi variado em 0,05 pontos percentuais para cada amostra, partindo de 0,20 à 0,50%, conforme mostrado na Tabela 3.8.

Tabela 3.8 – Análise de viscosidade

PASTA	Aditivo		Cimento	Água	Temperaturas (°C)					LE	VP	R ²
	%	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Cimento	Água	Ambiente	Inicial	Final	(Pa)	(Pa.s)	
R1	0,20	1,00	500,0	240,0	23	24	24	30	27	19,916	0,237	0,972
R2	0,30	1,50	500,0	240,0	22	21	22	29	28	18,436	0,128	0,970
R3	0,40	2,00	500,0	240,0	24	23	24	34	30	20,799	0,149	0,934
R4	0,50	2,50	500,0	240,0	21	21	22	29	27	17,440	0,074	0,987
R5	0,35	1,75	500,0	240,0	23	21	23	31	29	18,828	0,134	0,976
R6	0,45	2,25	500,0	240,0	23	22	22	29	27	17,212	0,102	0,989
R7	0,25	1,25	500,0	240,0	22	24	24	31	29	20,420	0,146	0,979

Através da análise das leituras do viscosímetro, foi possível calcular os parâmetros limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP). Usando a metodologia adotada por Souza (2015), foi possível traçar uma curva de tendência que relaciona o teor de aditivo com a viscosidade plástica do fluido, para a pasta de referência (Figura 3.7).

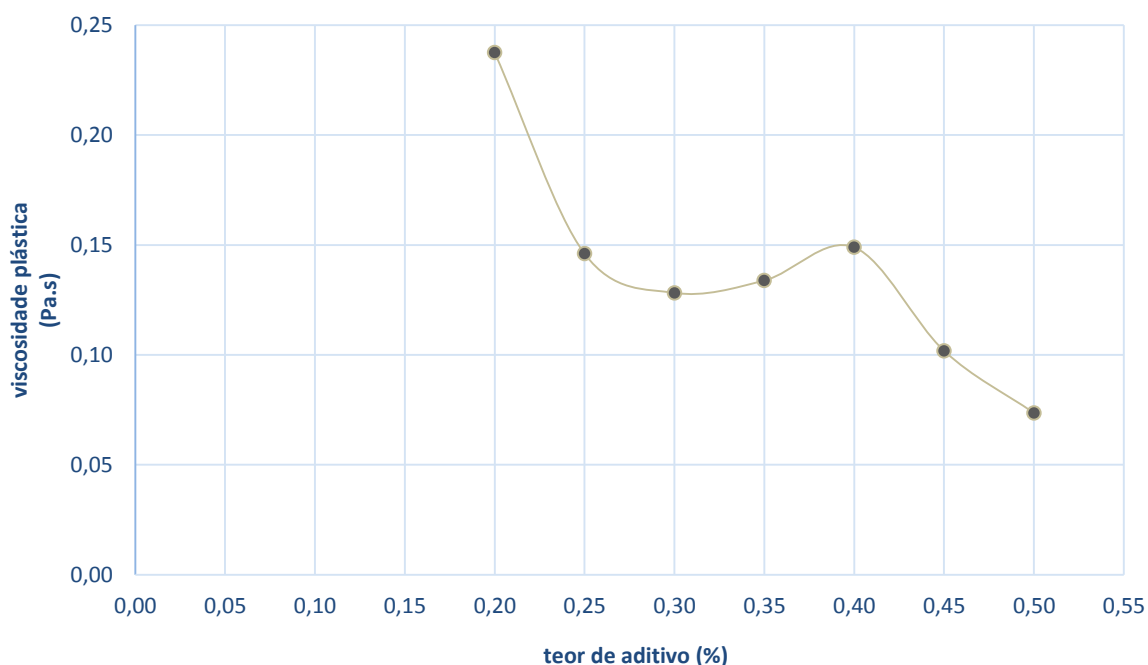


Figura 3.7 – Teor de aditivo x viscosidade plástica

O teor ótimo de aditivo obtido foi 0,30% e esse foi usado para a dosagem de todas argamassas. Não foram considerados os valores mais baixos de viscosidade plástica obtidos

com teores de aditivo maiores que aproximadamente 0,45% pois o comportamento da pasta apresentou segregação e aumentou consideravelmente o tempo de pega.

Segundo Paula (2014) e Souza (2015), a presença dos NTC não afeta significativamente o comportamento reológico das pastas: logo não foi necessário fazer essa análise de viscosidade em pastas contendo NTC.

3.2.2. Mistura e moldagem das argamassas

A mistura foi feita com o auxílio do misturador mecânico de argamassa, seguindo todas as prescrições da NBR 7215 (1996). Durante a mistura de argamassas contendo NTC foi necessária uma adequação do processo: antes de adicionar o cimento Portland comum na cuba, foi misturado o aditivo dispersante na água e na sequência o cimento contendo NTC, misturando-se o conjunto em velocidade baixa por 20 segundos até atingir uniformização. Após essa adequação, o processo continuou normalmente.

Cilíndricos metálicos de 5 x 10 cm foram utilizados para a moldagem dos corpos de prova das argamassas e a desmoldagem foi facilitada através da aplicação de desmoldante do tipo óleo mineral nas paredes dos moldes. O adensamento foi feito em três camadas utilizando um soquete, aplicando 20 golpes uniformes e homogeneamente distribuídos em cada camada. Após a moldagem, os corpos de prova foram cobertos com sacos de linhagem molhados e, após 48 h, foram retirados das fôrmas e colocados em um tanque para cura submersa em água com cal ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Eles foram retirados do tanque somente no dia do ensaio. No caso das amostras submetidas à carbonatação, o tempo de cura de todas as amostras foi de 28 dias. A Figura 3.8 mostra os corpos de prova após 28 dias de hidratação.



Figura 3.8 – Amostras de argamassas

3.3. Ensaio de resistência à tração por compressão diametral

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral das argamassas foi executado de acordo com as prescrições da NBR 7222 (ABNT, 1994) usando a máquina de ensaios universal DL 10.000 da EMIC®, com célula de carga de 100 kN (Figura 3.9). A aferição da célula de carga foi feita a partir de 20 kN, compatível com a carga de ruptura dos corpos de prova nesse ensaio.



Figura 3.9 – EMIC® DL 10.000

Considerando pequenas diferenças nas medidas dos corpos de prova que influenciam no cálculo da tensão admissível, os respectivos diâmetros foram medidos quatro vezes: duas medidas, perpendiculares entre si, a 2 cm de distância da borda de um dos lados e mais duas medidas a 2 cm da outra borda. Da mesma maneira, duas medidas também foram feitas para o comprimento de cada corpo de prova e a média aritmética dos diâmetros e comprimentos foi adotada para os cálculos das tensões. Os corpos de prova foram retirados do tanque 4 horas antes do ensaio e mantidos no ambiente do laboratório para secagem da água em excesso.

Para garantir a uniforme distribuição das tensões, os corpos de prova submetidos à compressão diametral foram inseridos em um aparato que permite a centralização e também a adequada transferência e uniformização da carga ao corpo de prova durante o ensaio (Figura 3.10).



Figura 3.10 – Aparato para compressão diametral

Os ensaios foram realizados para idades de 7, 28 e 56 dias com as argamassas do tipo REF, NTC 0,1, NTC 0,2 e NTC 0,3. Nas respectivas datas, foram rompidos 6 corpos de prova de cada tipo. A análise da média da resistência mecânica amostral foi feita selecionando 4 corpos de prova de maneira a obter o menor desvio padrão possível. No caso dos ensaios das amostras carbonatadas, foram rompidos 5 corpos de prova das argamassas e selecionadas 3 para o cálculo da média, também de maneira a obter o menor desvio padrão amostral. A Figura 3.11 mostra um corpo de prova após o ensaio.



Figura 3.11 – Corpo de prova rompido

3.4. Ensaio de carbonatação acelerada

Ensaio acelerado em câmara de carbonatação foram feitos usando os corpos de prova cilíndricos de argamassa. O teor de CO_2 adotado na câmara para os testes foi de $5,0 \pm 0,1\%$,

percentual sugerido por vários autores (SANJUÁN e OLMO, 2001; PAULETTI, 2004; ABREU, 2004; NEVILLE, 2012). A umidade relativa de $65 \pm 1\%$ foi adotada como parâmetro visto ser esse valor proposto também por diversos pesquisadores (PAPADAKIS *et al.*, 1992; BAUER, 1995; MONTEIRO, 1996; ROY *et al.*, 1999; JOHANNESSON e UTGENANNT, 2001; PAULETTI, 2004). A temperatura da câmara foi mantida em $32,0 \pm 0,1$ °C, estando de acordo com valores adotados por outros autores (PAPADAKIS *et al.*, 1991b; NEVILLE, 1997; FIGUEIREDO, 2005).

Antes de colocar os corpos de prova na câmara de carbonatação foi executada uma etapa de sazonalamento, na qual as argamassas ficaram expostas ao ar por 24 horas dentro do laboratório, visando diminuir o teor de umidade das amostras que antes se encontravam saturadas em cura submersa. Após 28 e 84 dias na câmara, as argamassas REF, NTC 0,1, NTC 0,2 e NTC 0,3 foram retiradas para medição da profundidade de carbonatação.

As amostras foram submetidas à compressão diametral e então a fenolftaleína foi aspergida na face rompida do corpo de prova para aferição da frente de carbonatação, seguindo o procedimento descrito no documento CPC-18 (RILEM, 1988).

Após a aspersão da solução de fenolftaleína aguardou-se 10 minutos para a secagem das amostras para então se prosseguir com as fotografias. A câmera fotográfica utilizada foi a SONY DSC-H400 e os parâmetros de configuração para as fotografias foram os mesmos para todas as amostras (Tabela 3.9). Para garantir a uniformidade das fotografias, também foi sempre utilizado um aparato de iluminação e suporte da câmera.

Tabela 3.9 – Parâmetros das fotografias

Parâmetro	Valor
Abertura da lente (f)	4,1
Tempo de exposição	1/20 s
Sensibilidade ISO	400
Distância focal	8 mm
Modo do flash	Sem flash

Assim como foi feito por Hoppe Filho (2008), as fotografias foram inseridas no programa AutoCAD 2010® e, dessa maneira, foi possível medir a área carbonatada. As escalas foram ajustadas para o tamanho real, permitindo então a delimitação gráfica da área incolor que indica a área carbonatada e sua posterior determinação. O programa mede a área total através

do método de Gauss, que consiste em um algoritmo matemático que calcula a área de polígonos irregulares. Dessa maneira, dividindo-se a área total (A_t) pelo comprimento (l_t) (Figura 3.12-a), é possível obter a penetração média de carbonatação (l_c) conforme é mostrado na Figura 3.12-b. Esse método garante uma medida precisa da penetração de gás carbônico nos corpos de prova.

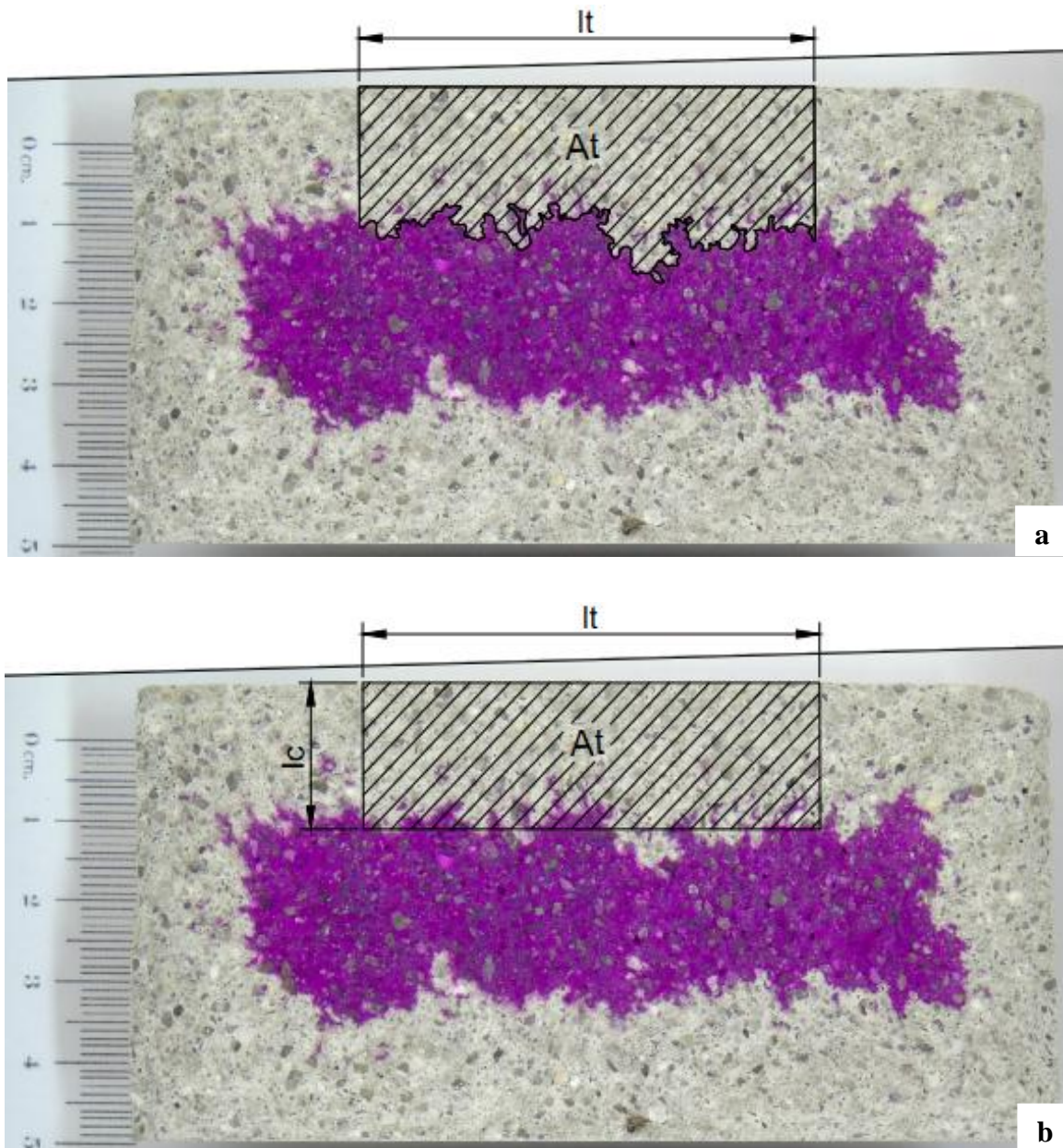


Figura 3.12 – (a) Delimitação da área carbonatada; (b) Penetração média de carbonatação

Foram rompidas 5 amostras para cada tipo de argamassa e tempo de exposição na câmara de carbonatação. Por meio dessa metodologia, cada corpo de prova rompido gerou 4 medidas do perfil de penetração de CO_2 . As medidas foram feitas ao longo dos 5 cm centrais dos corpos

de prova, de maneira a excluir qualquer efeito de frentes de carbonatação das extremidades das amostras.

3.4.1. Análise termogravimétrica (TGA)

Uma quantidade de material obtido de argamassas não inseridas na câmara de carbonatação como também carbonatadas foi submetida à análise termogravimétrica (TGA) no Laboratório de Materiais do Departamento de Química da UFMG. O equipamento *TGA Thermal Analysis Q500 – TA Instruments* foi utilizado para a análise, usando ar sintético a uma temperatura máxima de 800 °C com rampa de subida de temperatura de 10 °C/min.

Visando garantir a representatividade amostral, dois pedaços de amostras de aproximadamente 5 mm foram retirados de três corpos de prova diferentes do mesmo tipo de argamassa, totalizando 6 pedaços de amostra para cada tipo. Para o caso das amostras carbonatadas, esses pedaços foram retirados a uma distância aproximada de 5 mm da face, certificando assim que essas estariam completamente carbonatadas. Pela cor mais esbranquiçada da argamassa carbonatada, foi possível também confirmar a carbonatação dessas amostras.

Essas amostras então foram submetidas à moagem em almofariz de ágata (Figura 3.13-a), até atingir finura suficiente para passar na peneira de 150 µm (#100) de abertura. O material ficou guardado em recipiente fechado por aproximadamente 24 horas, até a execução dos testes. A Figura 3.13-b apresenta as amostras prontas para a análise de TGA.

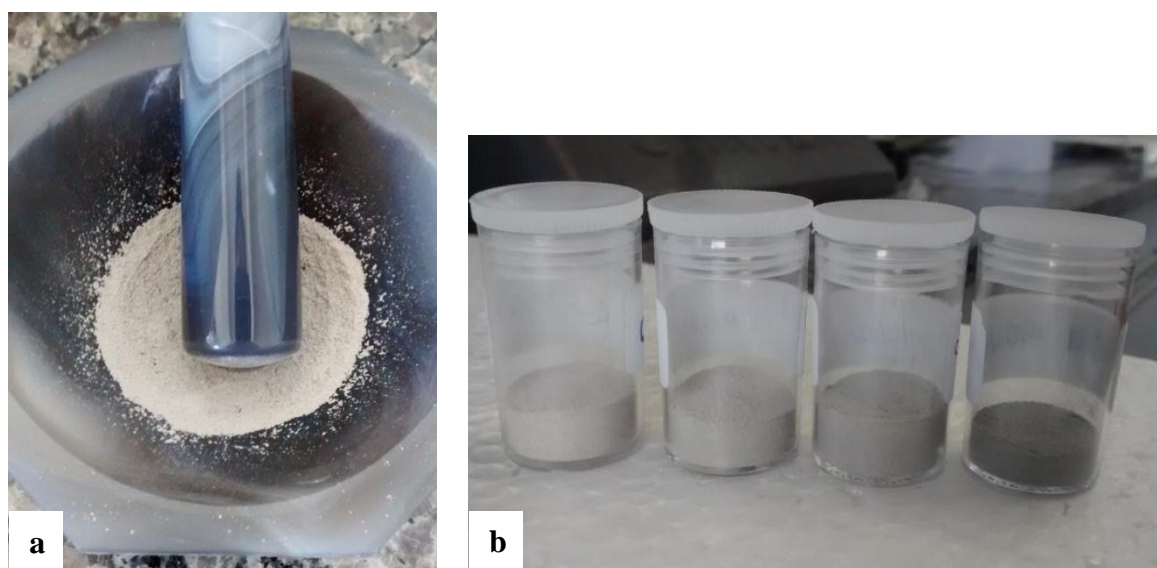


Figura 3.13 – (a) Almofariz de ágata; (b) Amostras para TGA

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Resistência à tração

Os testes de resistência à tração das argamassas foram executados conforme a metodologia planejada. Os resultados obtidos, assim como sua análise estatística, estão apresentados nos Apêndices A e B. A Tabela 4.1 e a Figura 4.1 contém um resumo das resistências das amostras.

Tabela 4.1 – Resistência à tração

Idade	Parâmetros	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
7 dias	Resistência média (MPa)	1,93	2,34	2,07	2,07
	Desvio padrão (MPa)	0,15	0,18	0,36	0,28
	Coef. de variação	7,64%	7,59%	17,46%	13,71%
	Diferença	-	21,24%	7,25%	7,25%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 > REF	NTC 0,2 = REF	NTC 0,3 = REF
28 dias	Resistência média (MPa)	2,71	3,05	3,77	3,04
	Desvio padrão (MPa)	0,14	0,29	0,35	0,41
	Coef. de variação (%)	5,11%	9,53%	9,35%	13,44%
	Diferença	-	12,55%	39,11%	12,18%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 = REF	NTC 0,2 > REF	NTC 0,3 = REF
56 dias	Resistência média (MPa)	3,20	3,71	4,05	3,85
	Desvio padrão (MPa)	0,28	0,12	0,10	0,04
	Coef. de variação (%)	8,80%	3,12%	2,45%	1,07%
	Diferença	-	15,94%	26,56%	20,31%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 > REF	NTC 0,2 > REF	NTC 0,3 > REF

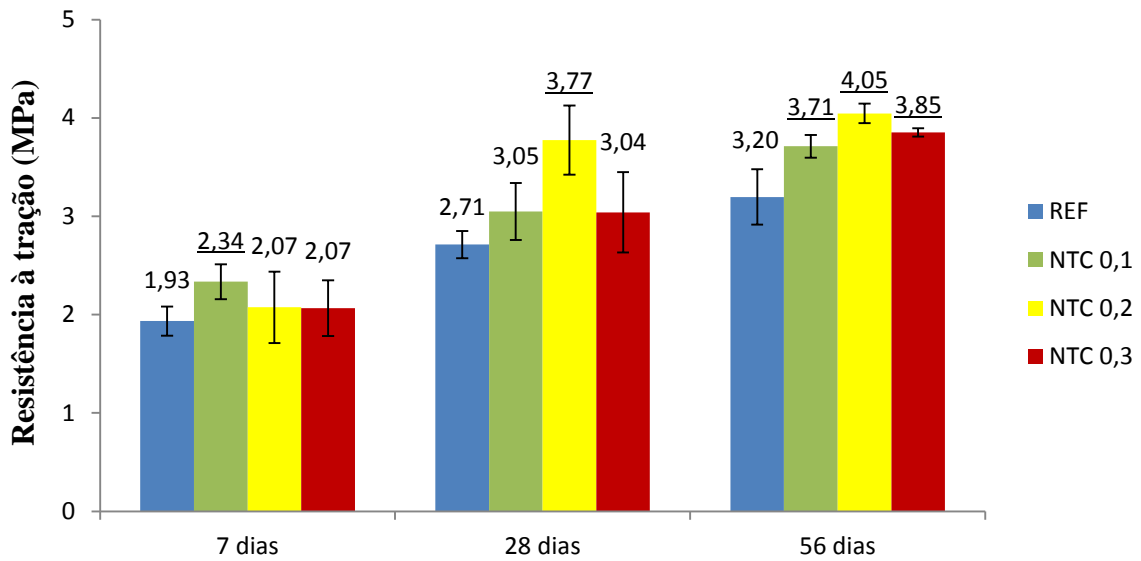


Figura 4.1 – Resistência à tração

A análise estatística a um nível de confiança de 95% mostrou que, aos 7 dias, houve ganho em resistência à tração somente para a amostra NTC 0,1, apresentando uma resistência 21,24% maior que a referência (REF). As amostras NTC 0,2 foram as únicas que apresentaram ganho de resistência aos 28, de 39,11%. No entanto, aos 56 dias de hidratação, todas as argamassas tiveram resistências superiores à REF em 15,94, 26,56 e 20,31%, respectivamente para NTC 0,1, NTC 0,2 e NTC 0,3. O gráfico de evolução das resistências é apresentado na Figura 4.2. É notável que a argamassa NTC 0,2 ganha resistência mais rapidamente que as demais, aos 28 dias.

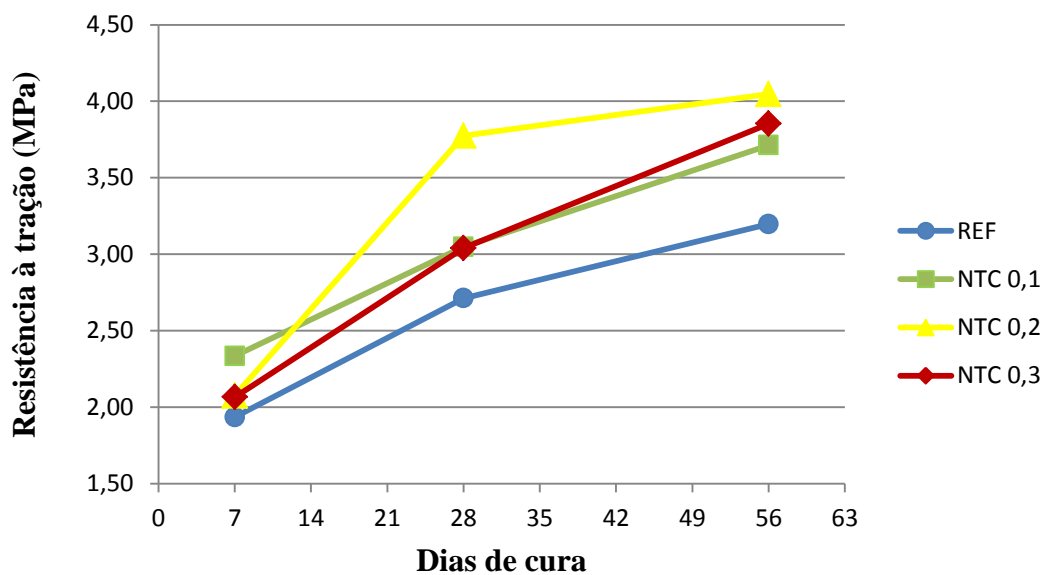


Figura 4.2 – Evolução da resistência à tração

Dessa maneira, pode-se considerar como ótimo o teor de 0,2% de NTC, responsável por fornecer maiores ganhos de resistência à tração em idades mais avançadas de hidratação do cimento (28 e 56 dias), além de adquirir essa resistência à uma taxa mais rápida. Souza (2015) e Melo (2009) também observaram que um determinado teor ótimo de NTC é responsável por promover maior resistência mecânica, pois sua presença influencia a hidratação do cimento, retendo a água disponível. Ludvig (2012) verificou em testes de tração na flexão que, para teores de NTC maiores que 0,5% em massa, existe perda de resistência de argamassas, supondo que grandes quantidades de NTC dificultam sua dispersão na matriz.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, utilizando o microscópio *FEG - Quanta 200 FEI*, através da reflexão de elétrons secundários. Amostras de aproximadamente 5 mm de cada tipo de argamassa foram retirados dos corpos de prova submetidos à compressão diametral. Foi necessário preparar o material aplicando uma cobertura de carbono sobre as amostras, visando melhora a definição das imagens.

O ganho de resistência obtido é consequência do reforço da estrutura do C-S-H devido à presença dos NTC. Foi possível verificar que os NTC agem como pontes de transferência de tensões nas microfissuras da matriz cimentícia hidratada, justificando assim a maior resistência à tração das argamassas. As Figuras 4.3 e 4.4 representam amostras com idades de 56 dias de hidratação.

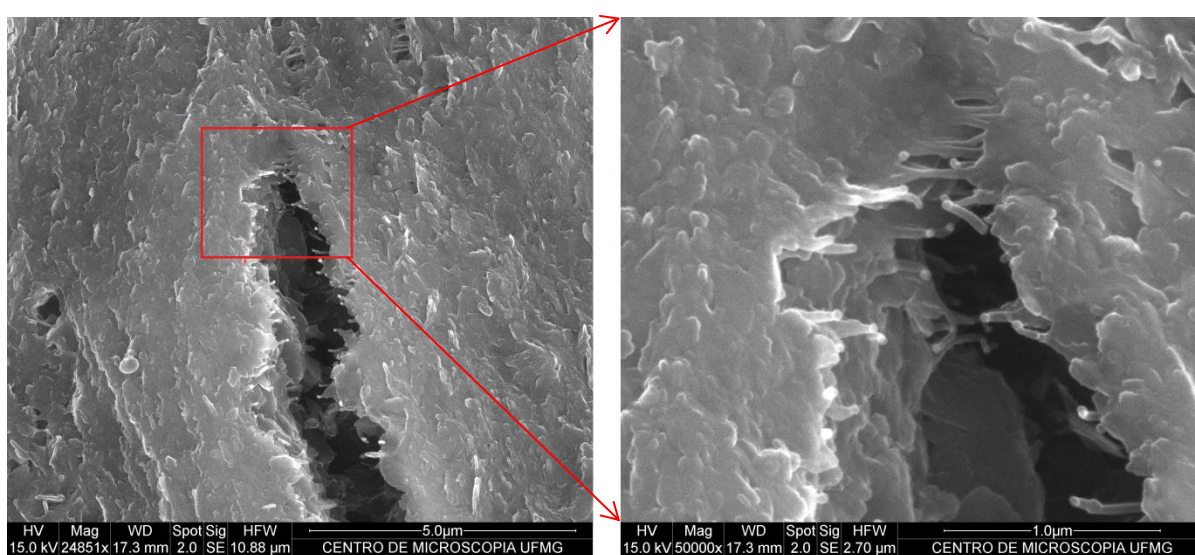


Figura 4.3 – MEV: argamassa NTC 0,2 hidratada

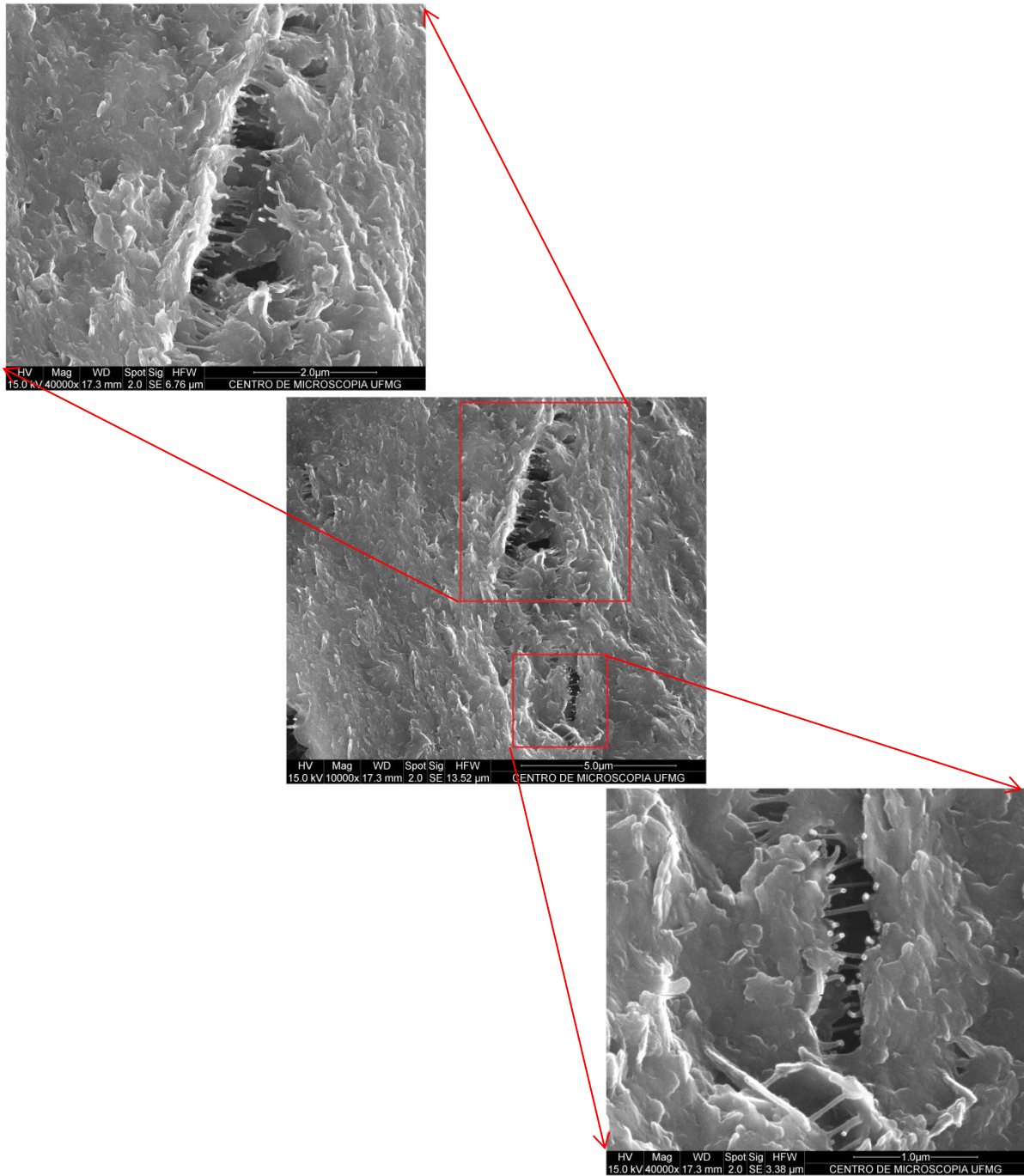


Figura 4.4 – MEV: argamassa NTC 0,3 hidratada

4.2. Carbonatação

4.2.1. Profundidade de carbonatação

Em 5 amostras de cada tipo de argamassa, REF, NTC 0,1, NTC 0,2 e NTC 0,3, a penetração da frente de carbonatação foi medida em 4 regiões, em tempos de exposição em câmara de carbonatação de 28 e 84 dias. As áreas carbonatadas que foram medidas estão apresentadas no Apêndice C, assim como as fotografias de cada amostra após a aspersão da fenolftaleína.

Para comparar os resultados das médias de penetração das amostras contendo NTC com a amostra de referência (REF), foi utilizado o teste de hipóteses t de Student com um nível de confiança de 99%. Essa análise está mostrada no Apêndice D. A Tabela 4.2 e as Figuras 4.5 e 4.6 apresentam os resultados obtidos dessa análise.

Tabela 4.2 – Resumo da penetração de carbonatação

Tipo de amostra	PENETRAÇÃO DE CARBONATAÇÃO							
	28 dias				84 dias			
	Média (mm)	Coefficiente de variação	Diferença	Teste t de Student	Média (mm)	Coefficiente de variação	Diferença	Teste t de Student
REF	9,07	3,46%	-	-	15,03	4,02%	-	-
NTC 0,1	8,62	5,94%	-4,96%	REF > NTC 0,1	14,74	5,95%	-1,93%	REF = NTC 0,1
NTC 0,2	9,03	4,98%	-0,44%	REF = NTC 0,2	15,67	6,18%	4,26%	REF = NTC 0,2
NTC 0,3	7,91	8,93%	-12,79%	REF > NTC 0,3	13,08	7,81%	-12,97%	REF > NTC 0,3

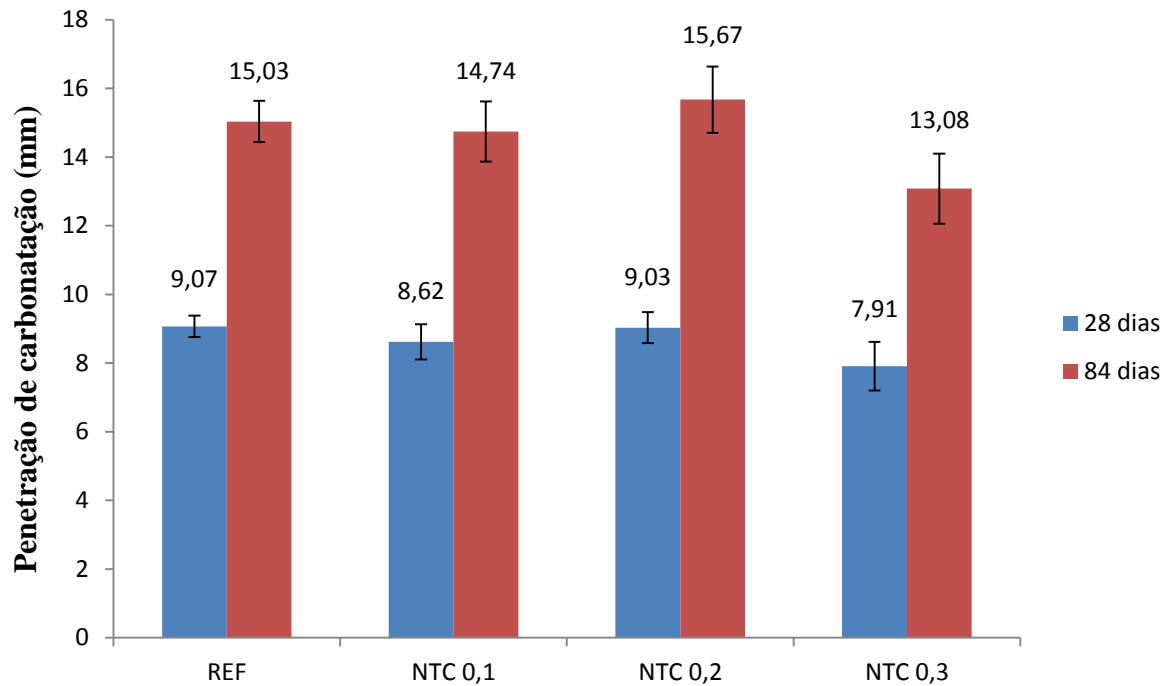


Figura 4.5 – Penetração de carbonatação

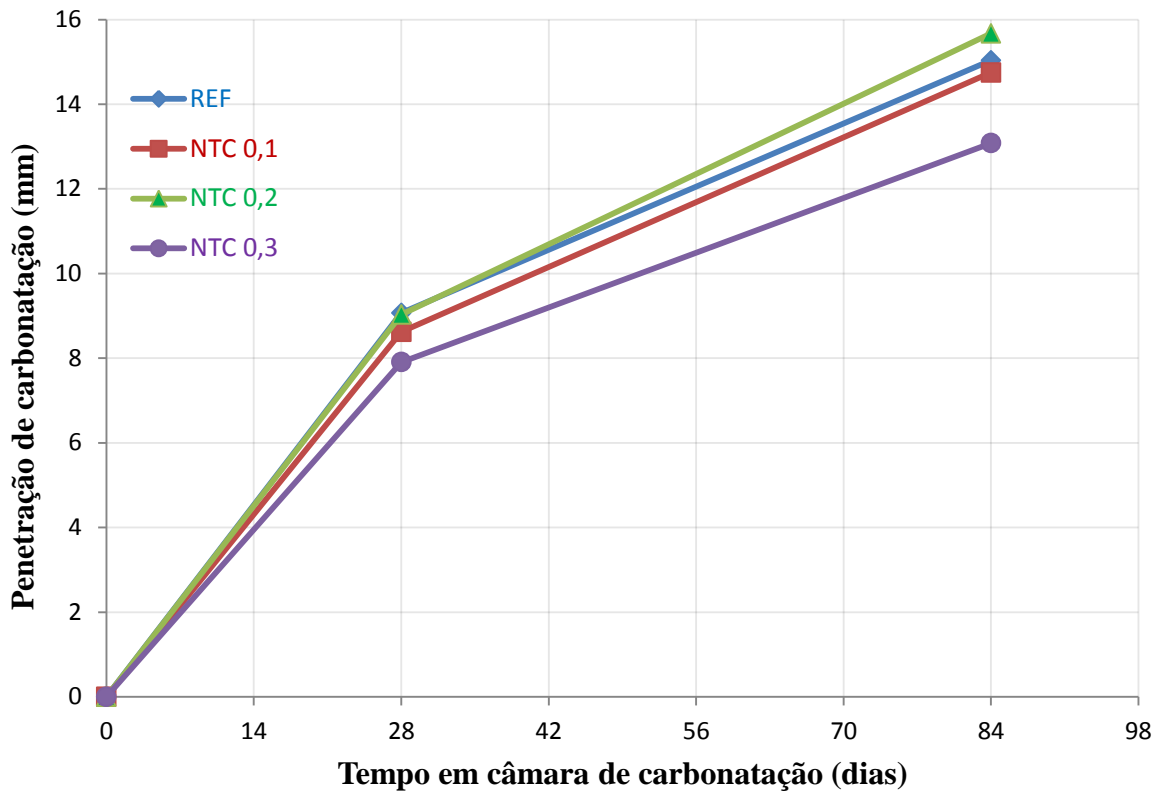


Figura 4.6 – Evolução da penetração de carbonatação

Considerando os resultados da análise estatística, observa-se que a penetração de frentes de carbonatação foi 4,96% menor para a amostra do tipo NTC 0,1, em 28 dias de exposição ao ensaio acelerado em câmara. A amostra NTC 0,3 apresentou uma penetração de CO₂ menor em 12,79 e 12,97%, para 28 e 84 dias respectivamente. A análise estatística também mostrou que para as outras amostras não houve diferença de penetração de frentes de carbonatação.

Analisando os resultados focando no coeficiente de carbonatação k (Equação 2.5), é possível elaborar um gráfico relacionando a profundidade carbonatada de cada tipo de amostra com a raiz quadrada do tempo de ensaio acelerado, conforme a Figura 4.7. O valor de R^2 praticamente igual à unidade, obtido da regressão linear de todas as amostras, indica que a dinâmica da penetração de frentes de carbonatação nos ensaios seguiu o comportamento previsto na Equação 2.5, proporcional à raiz quadrada do tempo de exposição, conforme a 1ª Lei de difusão de Fick. Consequentemente, as equações obtidas da regressão linear podem ser utilizadas para prever a profundidade de carbonatação das amostras, para situações similares de parâmetros das amostras e do ensaio acelerado.

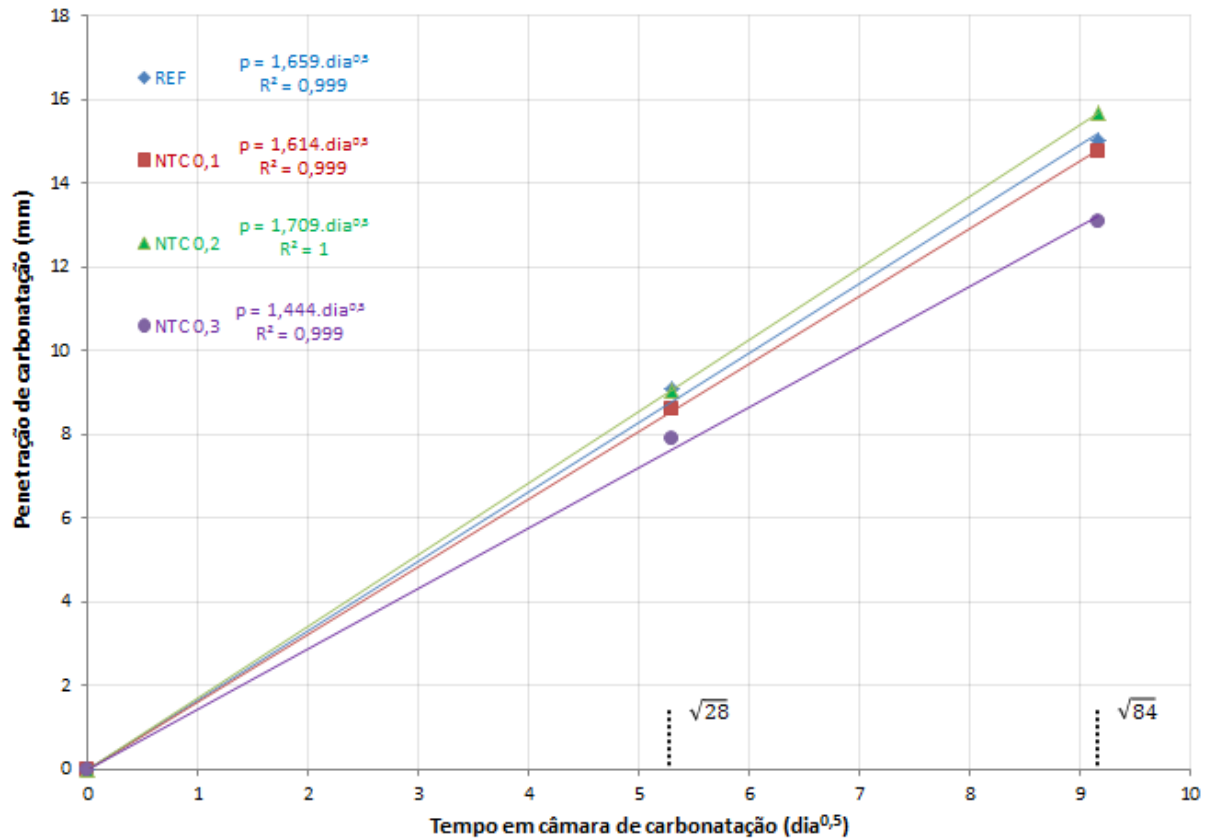


Figura 4.7 – Evolução da penetração de carbonatação

Dessa maneira, a inclinação da reta obtida para cada amostra é o respectivo coeficiente de carbonatação (k). A Tabela 4.3 mostra os valores obtidos de k , considerando o tempo em dias ou anos.

Tabela 4.3 – Resumo da penetração de carbonatação

Amostra	k (mm/dia ^{0,5})	k (mm/ano ^{0,5})
REF	1,659	31,695
NTC 0,1	1,614	30,835
NTC 0,2	1,709	32,650
NTC 0,3	1,444	27,588

O valor do coeficiente de carbonatação para a amostra NTC 0,3 foi significativamente menor em 13,20% que o da amostra de referência, considerando que a análise estatística verificou que somente a amostra do tipo NTC 0,3 produziu corpos de prova mais resistentes à carbonatação, para ambas as idades estudadas. Assim, é possível afirmar que a presença dos NTC no teor de 0,3% influenciou a carbonatação das argamassas, reduzindo a penetração da frente de gás carbônico.

4.2.2. Termogravimetria

Os testes de termogravimetria (TGA) foram executados seguindo o procedimento descrito no capítulo 3, visando analisar o impacto da presença de NTC na carbonatação. Foram analisadas amostras de argamassas REF, NTC 0,1, NTC 0,2 e NTC 0,3 carbonatadas (CARB) após 84 dias em câmara de carbonatação acelerada e também não carbonatadas (N CARB), que não foram inseridas na câmara de carbonatação. Duplicatas do material foram realizadas, certificando assim a representatividade amostral. Os gráficos com os resultados dos testes podem ser visualizados no Apêndice E.

A comparação da análise termogravimétrica das amostras não carbonatadas com as carbonatadas permite determinar o teor de compostos hidratados e hidróxido de cálcio consumido e o carbonato de cálcio formado como consequência da carbonatação. De acordo com Ramachandran *et al.* (2002), no intervalo de temperatura entre 115 e 400 °C ocorre a decomposição dos compostos hidratados e o pico de hidróxido de cálcio ocorre aproximadamente em 450 °C. Temperaturas mais baixas que 115 °C estão associadas à umidade livre. Já a dissociação do carbonato de cálcio acontece entre 450 e 800 °C. Gráficos de termogravimetria derivada (DTG) foram plotados visando comparar as amostras carbonatadas com as não carbonatadas. As áreas destacadas em verde, roxo e amarelo correspondem à massa dos compostos hidratados, do Ca(OH)_2 e do CaCO_3 , respectivamente (Figuras 4.8 à 4.11).

Analisando os gráficos de DTG sobrepostos das argamassas carbonatadas e não carbonatadas foi possível obter a exata faixa de temperatura em que cada processo de decomposição ocorreu. Essas faixas de temperatura estão indicadas na Tabela 4.4.

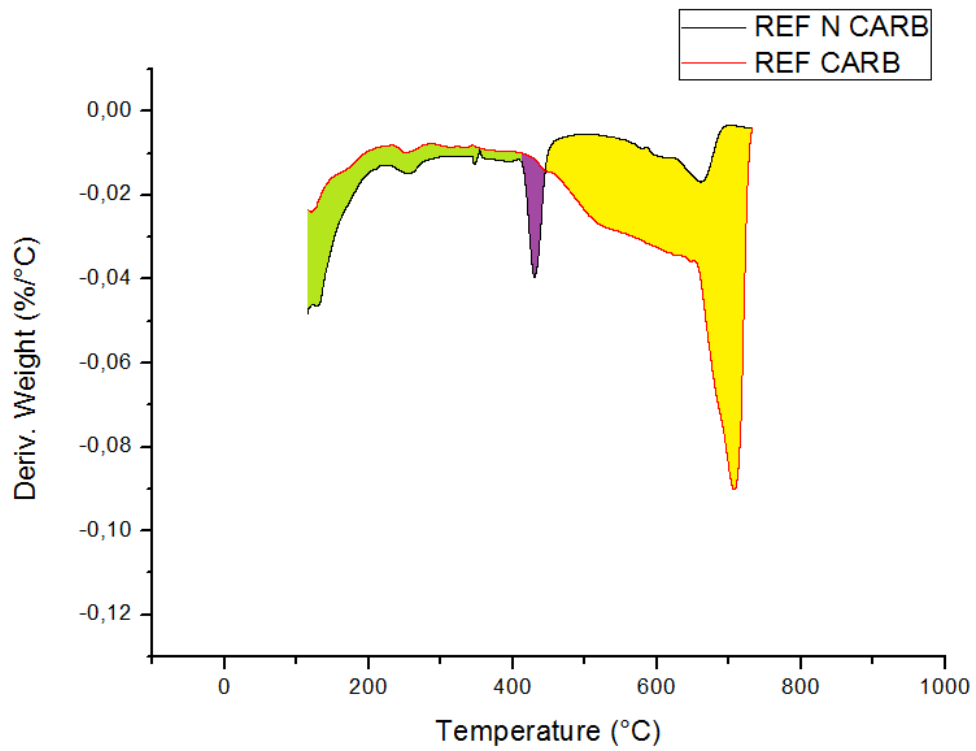


Figura 4.8 – DTG 84 dias: REF N CARB x REF CARB

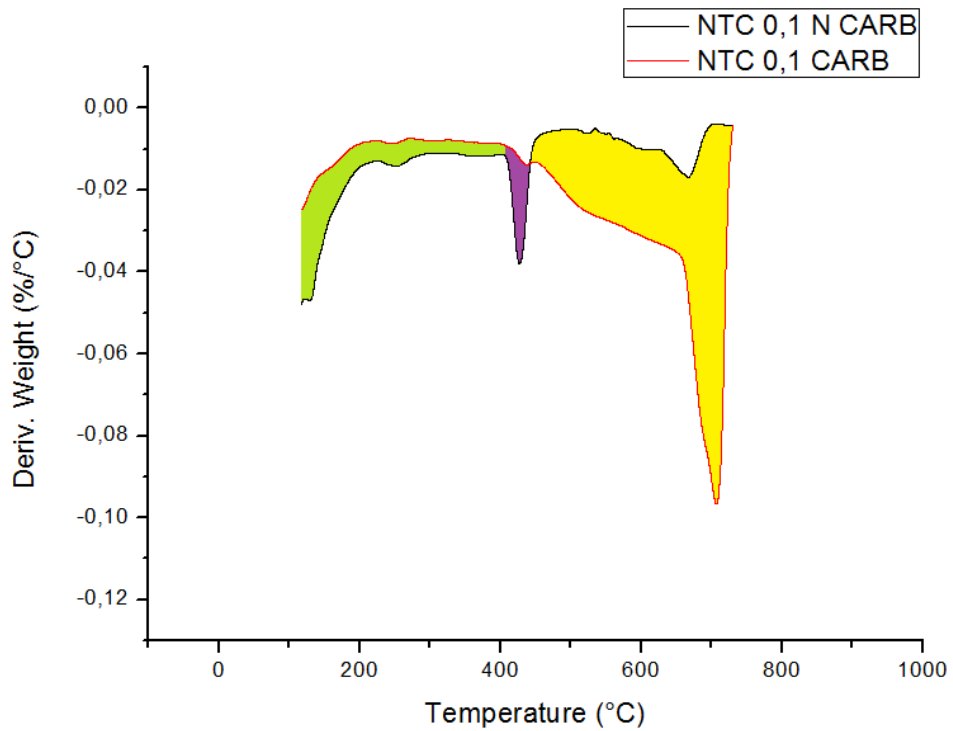


Figura 4.9 – DTG 84 dias: NTC 0,1 N CARB x NTC 0,1 CARB

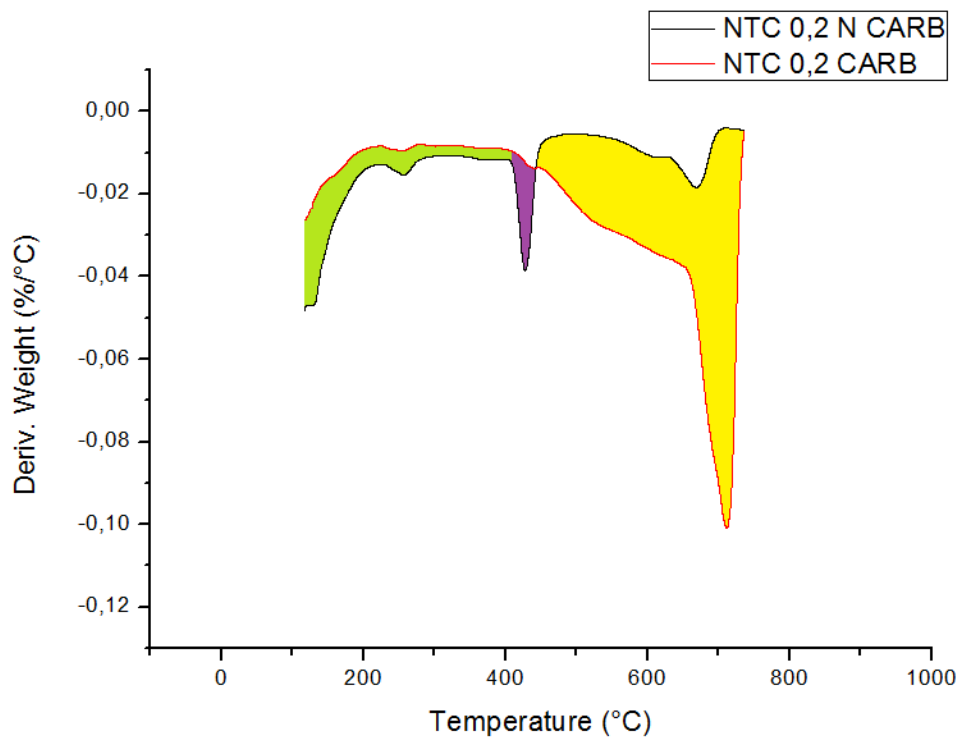


Figura 4.10 – DTG 84 dias: NTC 0,2 N CARB x NTC 0,2 CARB

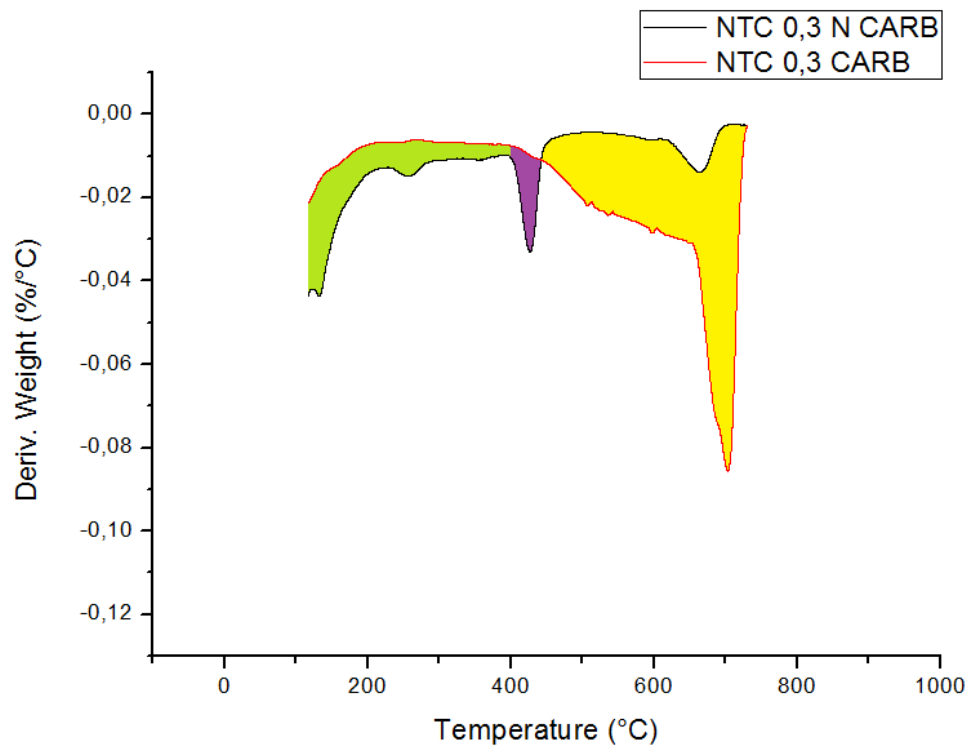


Figura 4.11 – DTG 84 dias: NTC 0,3 N CARB x NTC 0,3 CARB

Tabela 4.4 – Faixa de temperatura da decomposição de cada composto

Processo de decomposição	Faixa de temperatura (°C)
Produtos de hidratação	115 - 405
Hidróxido de cálcio	405 - 445
Carbonato de cálcio	445 - 730

Considerando as faixas de temperatura relativas a cada processo de decomposição é possível quantificar os compostos consumidos (produtos de hidratação e hidróxido de cálcio) e os produzidos (carbonato de cálcio) após a carbonatação. Para tal, a porcentagem de perda para cada intervalo de temperatura foi calculada. Os resultados da TGA foram normalizados, em relação à massa da amostra medida à temperatura de 115 °C; dessa forma foi desconsiderada toda a decomposição abaixo dessa temperatura, relativa principalmente à perda de água livre. A Tabela 4.5 apresenta a massa da amostra em relação à temperatura e as Figuras 4.12 e 4.13 mostram as curvas das análises termogravimétricas sobrepostas, das amostras N CARB e CARB.

Tabela 4.5 – Massa da amostra na TGA

Temp. (°C)	N CARB (%)				CARB (%)			
	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
115	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
405	94,60	94,60	94,60	94,61	96,77	96,96	96,75	97,47
445	93,54	93,56	93,54	93,60	96,31	96,48	96,26	97,07
730	91,05	91,11	90,91	91,66	85,63	86,00	84,87	87,91
900	90,49	90,47	90,32	91,27	85,34	85,72	84,51	87,68

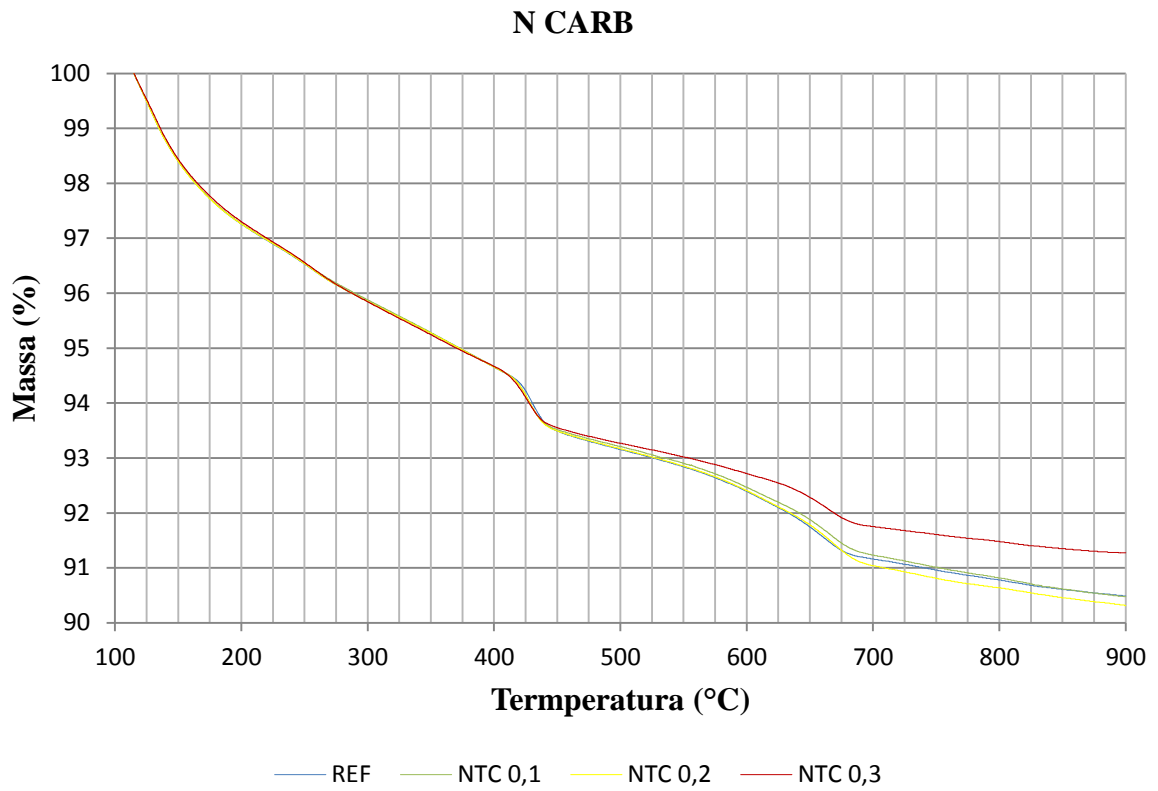


Figura 4.12 – TGA N CARB

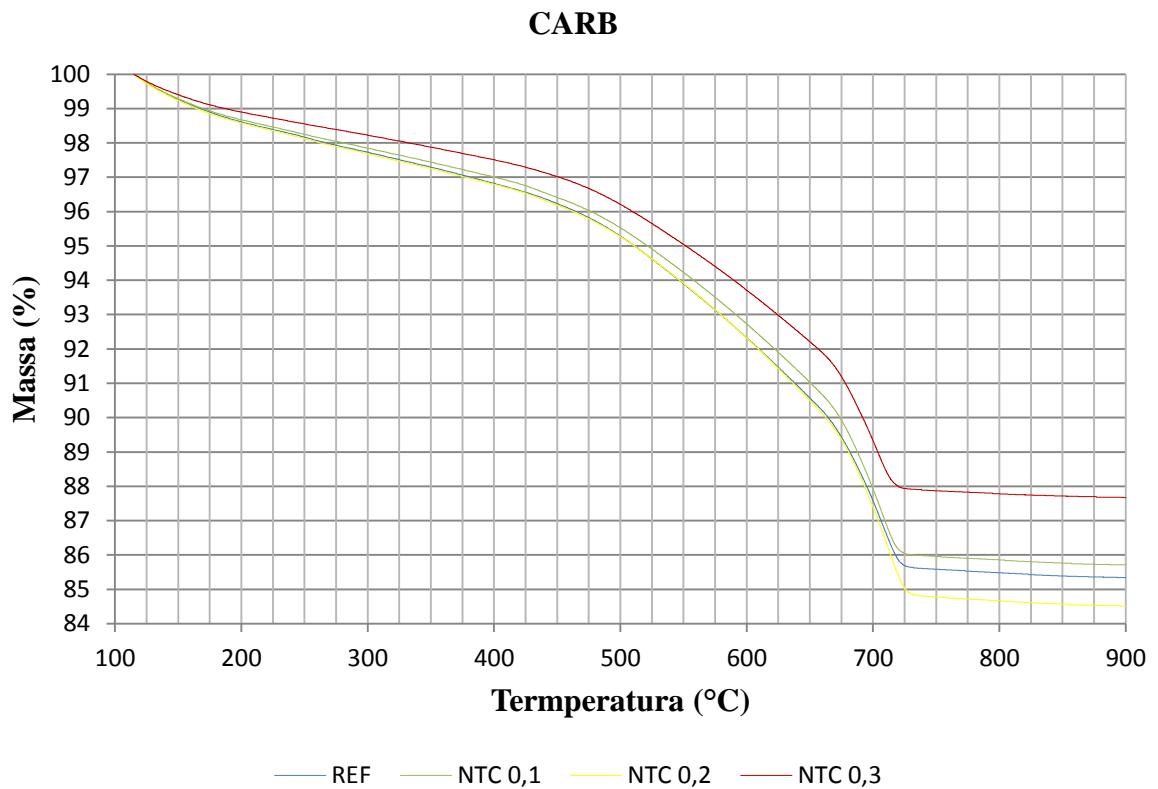


Figura 4.13 – TGA CARB

É possível então determinar a perda de massa no ensaio para cada faixa de temperatura (Tabela 4.6).

Tabela 4.6 – Perda de massa

Faixa de temperatura (°C)	N CARB (%)				CARB (%)			
	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
115 - 405 (compostos hidratados)	5,40	5,40	5,40	5,39	3,23	3,04	3,25	2,53
405 - 445 (portlandita)	1,06	1,04	1,06	1,01	0,46	0,47	0,48	0,40
445 - 730 (carbonato de cálcio)	2,49	2,45	2,63	1,94	10,67	10,48	11,39	9,16

A análise dos resultados apresentados Tabela 4.6 revela, para as argamassas não carbonatadas, que a quantidade de compostos carbonatáveis (produtos de hidratação + portlandita) e de carbonato de cálcio é basicamente a mesma para todas as argamassas.

Após carbonatação, é significativamente menor a quantidade de compostos hidratados e de carbonato de cálcio que a argamassa NTC 0,3 contém em relação às demais. Por outro lado, os teores de hidróxido de cálcio são praticamente iguais em todos os casos.

Com base na Tabela 4.6, foi calculado, para cada tipo de argamassa, o percentual da massa consumida dos compostos hidratados e do hidróxido de cálcio no processo de carbonatação bem como o percentual de carbonato de cálcio formado. Esses resultados estão apresentados na Tabela 4.7 e correspondem à diferença de percentual de massa de cada composto antes e após a carbonatação. A análise dos valores calculados revela um consumo maior de produtos carbonatáveis na argamassa NTC 0,3 na comparação com todas as demais incluindo inclusive as contendo outros teores de nanotubos de carbono. Por outro lado, o percentual de carbonato de cálcio formado nessa argamassa (NTC 0,3) foi significativamente menor do que nas outras.

Tabela 4.7 – Consumo/Formação de composto

Processo	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
Consumo de produtos de hidratação (%)	2,17	2,36	2,15	2,86
Diferença em relação à REF	-	8,76%	-0,92%	31,80%
Consumo de hidróxido de cálcio (%)	0,60	0,57	0,58	0,61
Diferença em relação à REF	-	-5,00%	-3,33%	1,67%
Consumo total (%)	2,77	2,93	2,73	3,47
Diferença em relação à REF	-	5,78%	-1,44%	25,27%
Formação de carbonato de cálcio (%)	8,18	8,03	8,76	7,22
Diferença em relação à REF	-	-1,93%	7,05%	-11,72%

No teste de termogravimetria, a perda de massa da decomposição do hidróxido de cálcio é oriunda da água liberada (Equação 4.1) e, no caso do carbonato de cálcio, é devido ao gás carbônico (Equação 4.2). Assim, é possível calcular a massa de óxido de cálcio (CaO) que existia no hidróxido de cálcio e no carbonato de cálcio decomposto, que é diretamente proporcional à massa de água e de gás carbônico liberada na termogravimetria, respectivamente.



Além do hidróxido de cálcio, foi observado que houve a carbonatação de outros produtos de hidratação que também disponibilizaram óxido de cálcio para reagir com o gás carbônico e formar carbonato de cálcio. Esse óxido de cálcio por ser originário de várias fontes, como o C-S-H, etringita, gipsita e aluminatos de cálcio; identificar os picos de decomposição desses compostos na DTG é impraticável, pois esses se encontram em várias formas cristalinas ou amorfas. Outros fatores, como por exemplo a morfologia, reatividade e grau de hidratação, dificultam essa análise. Assim sendo, não é possível usar a termogravimetria para calcular a massa de óxido de cálcio livre que formou carbonato de cálcio, na faixa de decomposição de 115 a 405 °C.

É possível então recalcular o hidróxido de cálcio consumido e o carbonato de cálcio formado em função do óxido de cálcio, considerando as respectivas massas molares dos compostos (Tabela 4.8).

Tabela 4.8 – Consumo/Formação de composto em função do óxido de cálcio

Processo	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
Consumo de hidróxido de cálcio (%)	1,87	1,77	1,81	1,90
Diferença em relação à REF		-5,00%	-3,33%	1,67%
Formação de carbonato de cálcio (%)	10,43	10,23	11,16	9,21
Diferença em relação à REF		-1,93%	7,05%	-11,72%

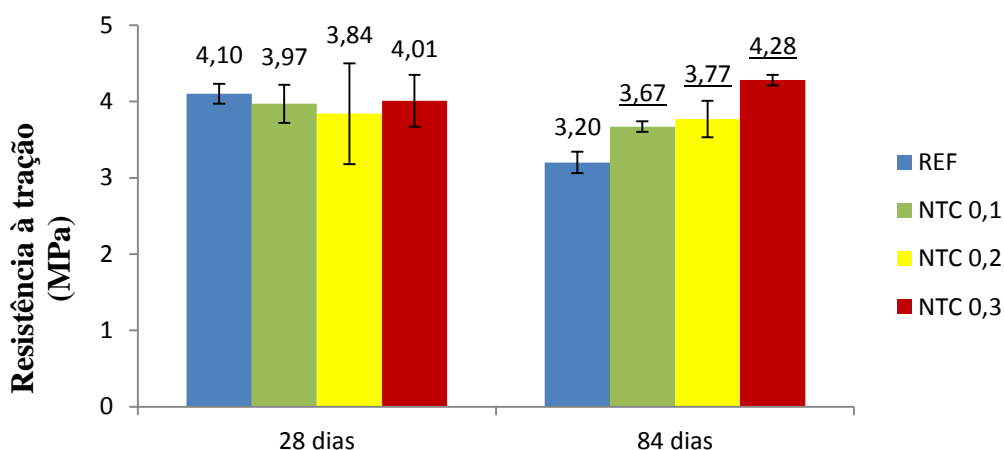
Esses resultados mostram que para as argamassas que não sofreram carbonatação a quantidade de compostos carbonatáveis era praticamente a mesma, para todas elas. Porém, com o processo de carbonatação, foi observada uma diferença no consumo de produtos de hidratação, como também na formação de carbonato de cálcio para a argamassa NTC 0,3. Logo, é possível concluir que essa diferença química causada pela carbonatação está relacionada com a alteração da microestrutura da matriz cimentícia promovida pela presença do maior teor de NTC, fato também observado por outros autores, o que também justificaria a diferença na profundidade carbonatada.

4.2.3. Resistência à tração das amostras carbonatadas

As amostras que foram submetidas ao ensaio acelerado de carbonatação foram rompidas à tração por meio do ensaio de compressão diametral para a medição da penetração de gás carbônico. Deste modo, foi possível obter dados de resistência à tração dessas argamassas, apresentados no Apêndice F. A análise estatística permitiu comparar as amostras com a referência (REF), podendo ser verificada no Apêndice G. Um resumo dos resultados se apresenta na Tabela 4.9 e na Figura 4.14.

Tabela 4.9 – Resistência à tração das argamassas carbonatadas

Tempo em câmara	Parâmetros	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
28 dias	Resistência média (MPa)	4,10	3,97	3,84	4,01
	Desvio padrão (MPa)	0,13	0,25	0,66	0,34
	Coef. de variação (%)	3,1%	6,3%	17,2%	8,4%
	Diferença	-	-3,17%	-6,34%	-2,20%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 = REF	NTC 0,2 = REF	NTC 0,3 = REF
84 dias	Resistência média (MPa)	3,20	3,67	3,77	4,28
	Desvio padrão (MPa)	0,14	0,07	0,24	0,07
	Coef. de variação (%)	4,4%	2,0%	6,3%	1,7%
	Diferença	-	14,69%	17,81%	33,75%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 > REF	NTC 0,2 > REF	NTC 0,3 > REF

**Figura 4.14** – Resistência à tração das argamassas carbonatadas

A análise do teste *t-Student* mostrou que todas as argamassas nanoestruturadas tiveram a mesma resistência que a referência após 28 dias de carbonatação; porém, com 84 dias de exposição, as argamassas com NTC tiveram suas médias de resistência superiores à referência, em até 33,75% no caso da argamassa NTC 0,3. Assim, verifica-se que argamassas nanoestruturadas em processo mais avançado de carbonatação possuem resistência à tração maior que argamassas sem NTC.

Visando avaliar a evolução das resistências (Figura 4.15), foi feita uma análise estatística das médias, comparando-se os mesmos tipos de argamassa após 28 e 84 dias de ensaio acelerado de carbonatação. Detalhes desse estudo estatístico se encontra no Apêndice G. Um resumo desses resultados está apresentado na Tabela 4.10.

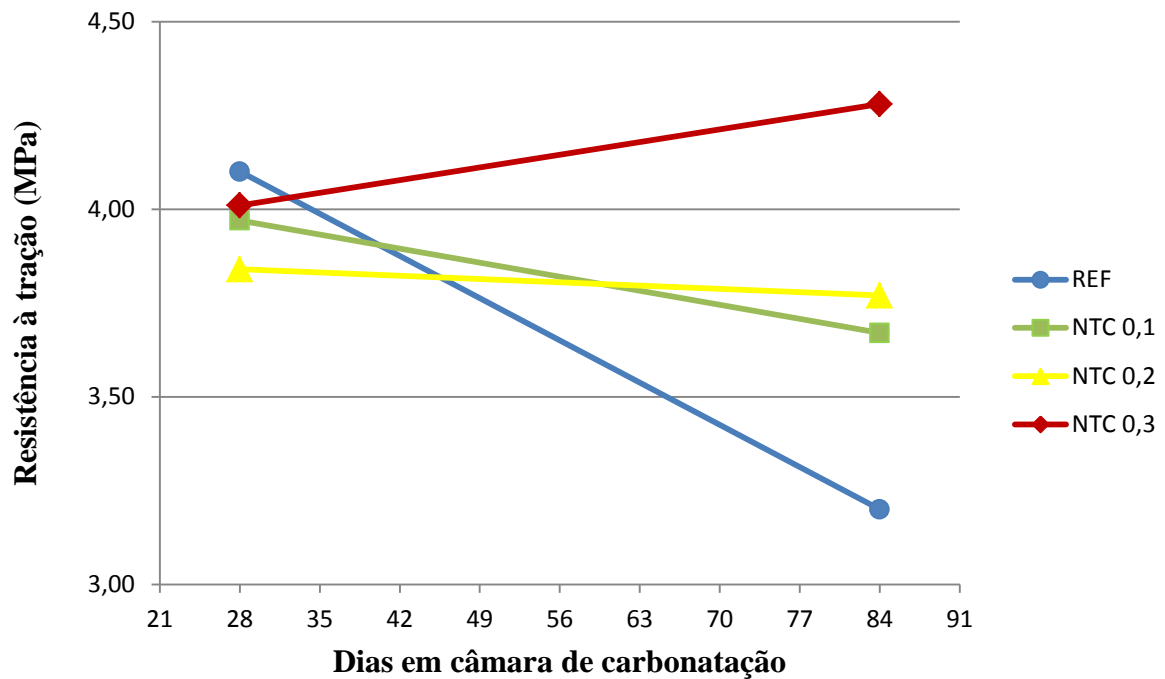


Figura 4.15 – Evolução da resistência à tração das argamassas carbonatadas

A análise estatística mostrou que para as argamassas contendo NTC a resistência à tração se manteve a mesma; porém, para a argamassa de referência, houve uma perda de resistência de 21,95%, caindo de 4,10 para 3,20 MPa.

A perda de resistência das argamassas REF entre 28 e 84 dias em câmara de carbonatação pode estar associada à retração na carbonatação ou à perda de compostos hidratados causada pela carbonatação. As argamassas nanoestruturadas não sofreram essa perda de resistência, possivelmente devido às pontes de transferência de tensões entre as microfissuras, promovidas pelos NTC, que são responsáveis pelo reforço do C-S-H (Figuras 4.3 e 4.4).

Tabela 4.10 – Resistência à tração das argamassas carbonatadas

Amostra	Parâmetros	28 dias	84 dias
REF	Resistência média (MPa)	4,10	3,20
	Desvio padrão (MPa)	0,13	0,14
	Coef. de variação (%)	3,1%	4,4%
	Diferença	-	-21,95%
	Teste t de Student	-	REF 28d > REF 84d
NTC 0,1	Resistência média (MPa)	3,97	3,67
	Desvio padrão (MPa)	0,25	0,07
	Coef. de variação (%)	6,3%	2,0%
	Diferença	-	-7,56%
	Teste t de Student	-	NTC 0,1 28d = NTC 0,1 84d
NTC 0,2	Resistência média (MPa)	3,84	3,77
	Desvio padrão (MPa)	0,66	0,24
	Coef. de variação (%)	17,2%	6,3%
	Diferença	-	-1,82%
	Teste t de Student	-	NTC 0,2 28d = NTC 0,2 84d
NTC 0,3	Resistência média (MPa)	4,01	4,28
	Desvio padrão (MPa)	0,34	0,07
	Coef. de variação (%)	8,4%	1,7%
	Diferença	-	6,73%
	Teste t de Student	-	NTC 0,3 28d = NTC 0,3 84d

4.3. Síntese dos resultados

A Tabela 4.11 contém uma síntese dos resultados do desempenho das argamassas em termos de resistência à tração e à carbonatação, comparando os traços contendo NTC com a referência (REF) sem a adição de NTC. Em termos gerais, considerando todos os parâmetros estudados, é possível afirmar que a argamassa contendo adição de 0,3% de clínquer nanoestruturado (NTC 0,3) ofereceu melhores resultados.

Tabela 4.11 – Síntese dos resultados: resistência à tração e à carbonatação

Argamassa comparada com REF	Resistência à tração			Profundidade de carbonatação		Resistência à tração (carbonatado)	
	7 dias	28 dias	56 dias	28 dias	56 dias	28 dias	56 dias
NTC 0,1	21,2% maior	igual	15,9% maior	5% menor	igual	igual	14,7% maior
NTC 0,2	igual	39,1% maior	26,6% maior	igual	igual	igual	17,8% maior
NTC 0,3	igual	igual	20,3% maior	12,8% menor	13% menor	igual	33,8% maior

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

A elevada resistência à tração do NTC foi o fator que mais chamou a atenção para sua utilização como adição a compósitos de cimento Portland. Nesse sentido, os ensaios de resistência à tração por compressão diametral mostraram que as argamassas contendo NTC tiveram ganhos significativos dessa resistência. Observou-se também que existe um teor ótimo de NTC, de 0,2% em relação à massa de cimento, que maximiza o desempenho dessa matriz nanoestruturada quando submetida à tração. Os ganhos usando esse teor de NTC foram de 39,11 e 26,56%, respectivamente às idades de 28 e 56 dias. Outros pesquisadores também obtiveram ganhos de resistência à tração ao utilizar NTC no cimento, também associando a um teor ótimo de adição. Imagens de MEV confirmaram que os NTC agem como pontes de transferência de tensões, costurando as microfissuras do cimento, justificando o ganho de resistência à tração.

Avaliando as argamassas sujeitas à carbonatação foi constatada uma melhor resposta das amostras nanoestruturadas. Com o teor de 0,3% de NTC em relação à massa de cimento, houve uma redução no coeficiente de carbonatação em 13,20% comparado à argamassa sem adição de NTC. Assim, a penetração de gás carbônico, responsável pela despassivação das armaduras de estruturas de concreto armado, é dificultada com a presença de NTC nas argamassas. Foi observado ainda que as argamassas nanoestruturadas apresentam maior resistência à tração que as de referência após 84 dias em câmara de carbonatação: a argamassa com 0,3% de NTC apresentou ganho de 33,75% em relação à de referência.

A análise termogravimétrica mostrou que, comparando as argamassas nanoestruturadas com as de referência, houve diferença no consumo de compostos hidratados e também na formação de carbonato de cálcio após 84 dias de exposição acelerada à carbonatação. A amostra com 0,3% de NTC foi a que mais apresentou diferença, consumindo 31,80% de compostos hidratados a mais que a referência e produzindo 11,72% menos carbonato de cálcio, representando, respectivamente, 0,69 e 0,96 pontos percentuais de diferença. Essa diferença não teve significância sobre a resposta da argamassa à carbonatação, visto que essa mesma amostra ofereceu a menor profundidade carbonatada. Estudos mais profundos de balanço de massa e outros ensaios poderiam complementar e enriquecer os resultados, mas esse não foi o objetivo desse trabalho.

A quantidade de compostos carbonatáveis antes da carbonatação apresentou ser praticamente igual para todas as amostras, ou seja, a química das argamassas não influenciou sobre a carbonatação. Sugere-se então que a causa da redução do coeficiente de carbonatação observada na amostra com 0,3% de NTC está relacionada com a dinâmica do processo, ou seja, com a diminuição da porosidade e da permeabilidade da matriz como consequência da adição de NTC, fenômeno observado em outras pesquisas do tema. A realização de ensaios que confirmariam essa ocorrência não foi objetivo do presente trabalho.

Foi constatado também que os NTC melhoram o comportamento à tração das argamassas carbonatadas. Entre 28 e 84 dias de carbonatação em câmara houve perda de resistência por parte das amostras de referência, que pode estar associada à retração na carbonatação ou à perda de compostos hidratados causados pela carbonatação. No entanto, as resistências de todas as argamassas nanoestruturadas se mantiveram estáveis. Mais uma vez comprova-se que o reforço da estrutura do C-S-H promovido pelos NTC é representativo no que tange à resistência à tração, dessa vez em argamassas sujeitas à carbonatação. Não é possível comparar a resistência à tração das amostras não carbonatadas com as carbonatadas, pois essas foram sujeitas a condições diferentes de cura.

Essa melhora no comportamento à tração e à carbonatação, como consequência da incorporação de NTC na matriz cimentícia, contribui diretamente com o aumento da durabilidade de estruturas em concreto armado. A diminuição da abertura de fissuras e menor difusividade do gás carbônico oferecidas pela presença dos NTC protegem mais as armaduras da corrosão, provocada por carbonatação e outros processos deletérios. Sendo assim, esse tipo de cimento nanoestruturado é um excelente candidato para compor um concreto de alto desempenho, aliando-se ao fato de que o processo de fabricação desse material está se tornando viável através da síntese contínua dos NTC diretamente sobre o cimento Portland, procedimento desenvolvido pelo CTNano.

Baseando-se nos resultados obtidos no presente trabalho, é possível sugerir uma série de estudos para pesquisas futuras em matrizes cimentícias com adição de NTC:

- Analisar a variação da composição química do cimento nanoestruturado em diferentes tempos de carbonatação e teores de NTC;
- Medir a evolução da porosidade da matriz hidratada em situação não carbonatada e também em diferentes tempos de exposição ao gás carbônico;

- Avaliar a profundidade de carbonatação em situação de carbonatação natural;
- Avaliar a carbonatação com outros tipos de cimento;
- Verificar o comportamento ante a penetração de cloretos, situação comum em região costeira;
- Avaliar a influência dos NTC na energia de fratura em peças de concreto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, A. G. **Estudo da corrosão da armadura induzida por carbonatação em concretos com cinza volante.** Tese de doutorado, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

AMERICAN CONCRETE INSTITUTE. **Manual of Concrete Practice.** Materials and General Properties of Concrete, Committee 201. Detroit, Michigan, 1991, 24p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5735: Cimento Portland de alto-forno.** Rio de Janeiro, 1991.

_____. **NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento – Especificação.** Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 7215: Cimento Portland – Determinação da resistência á compressão.** Rio de Janeiro, 1996.

_____. **NBR 7222: Argamassa e Concreto – Determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos de prova cilíndricos.** Rio de Janeiro, 1994.

_____. **NBR 11768: Aditivos químicos para concreto de cimento Portland – Requisitos.** Rio de Janeiro, 2011.

ANDRADE, C. **Manual para diagnóstico de obras deterioradas por corrosão de armaduras.** Tradução e adaptação: Antônio Carmona e Paulo Helene. São Paulo: Pini, 1992. 104p.

BALAGURU, P.; CHONG, K. **Nanotechnology and concrete: Research opportunities.** In: SOBOLEV, K. and SHAH, S. P. (Ed.) *Nanotechnology of Concrete: Recent Developments and Future Perspectives.* Farmington Hills, MI: American Concrete Institute, p. 15-28, 2008.

BAUER, E. **Avaliação comparativa da influência da adição de escória de alto-forno na corrosão das armaduras através de técnicas eletroquímicas.** 1995. 236f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nano-technology**. 2^a ed. Ohio: Ohio State University, Springer, 2007.

BIER, T. A. **Influence of type of cement and curing on carbonation progress and pore structure of hydrated cement pastes**. Materials Research Society Symposium. Universitat Karlsruhe, Institut fur Massivbau und Baustofftechnologie. Karlsruhe, 1986.

CALLEJA, J. **Durability**. In: 7th Internacional Congress on the Chemistry of Cement. Paris, 1980. Vol.1, VII 2/1 – 2/48

CASCUDO, O. **Influência das características do aço carbono destinado ao uso como armaduras para concreto armado no comportamento frente à corrosão**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.

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

CHAIPANICH, A., NOCHAIYA, T., WONGKEO, W., TORKITTIKUL, P. **Compressive strength and microstructure of carbon nanotubes-fly ash cement composites**. Materials Science and Engineering A, n. 527, p. 1063-1067, 2010.

DRESSELHAUS, M. S.; DRESSELHAUS, G.; AVOURIS, P. **Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. Springer, 2001.

FIGUEIREDO, E. P. **Efeitos da carbonatação e de cloretos no concreto**. In: ISAIA G. C. Concreto: Ensio, Pesquisa e Realizações. São Paulo: IBRACON, 2005.

GLEIZE, P. J. P. **Nanotecnologia e concreto**. In: IV Simpósio Internacional sobre Concretos Especiais - SINCO 2008, 2008, Fortaleza - CE: Universidade Estadual Vale do Acaraú - UVA, 2008.

HAN, B.; SUN, S.; DING, S.; ZHANG, L.; YU, X., OU, J. **Review of nanocarbon-engineered multifunctional cementitious composites. Composites: Part A**. p. 69-81, 2015.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: Pini: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1986. 47p.

_____. **Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado.** 1993. 231f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1993.

HELENE, P. R. L.; NUNES, F. L. **Influência da Dosagem na Carbonatação dos Concretos.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP BT/PCC/230. São Paulo: EPUSP, 1998.

HOPPE FILHO, J. **Sistemas cimento, cinza volante e cal hidratada: Mecanismo de hidratação, microestrutura e carbonatação de concreto.** Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.

HOUST, Y. F.; SADOUKI, H.; WITTMANN, F. H. **Influence of aggregate concentration on the diffusion of CO₂ and O₂.** In: INTERFACES IN CEMENTITIOUS COMPOSITES by RILEM International Conference, 1992, Toulouse. Proceedings. Toulouse, RILEM Proceedings 18, 1993.

HYVERT, N.; SELIER, A.; DUPRAT, F.; ROUGEAU, P.; FRANCISCO, P. **Dependency of C–S–H carbonation rate on CO₂ pressure to explain transition from accelerated tests to natural carbonation.** Cement and Concrete Research. Elsevier, 2010.

IJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon.** Nature Publishing Group, 354, 56-58, 1991.

ISAIA, G. C. **Carbonatação do concreto: uma revisão.** Departamento de Estruturas e Construção Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 1999.

ISAIA, G. **Concreto: Ciência e Tecnologia.** 1ª ed. São Paulo: IBRACON, v. I, 2011. 1926 p.

ISHIDA, T.; MAEKAWA, K. **Modeling of pH profile in pore water based on mass transport and chemical equilibrium theory.** Translation from Proceedings of JSCE, n. 648/V-47, May 2000. Tokyo, 2000.

JOHANNESSON, B.; UTGENANNT, P. **Microstructural changes caused by carbonation of cement mortar.** Cement and Concrete Research, v. 31, n. 6, p. 925-931, May 2001.

JOHN, V.M.. **Cimentos de escória ativada com silicatos de sódio.** São Paulo, 1995. 112p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KAZMIERCZAK, C. S. **Contribuição para a análise da eficiência de películas aplicadas sobre estruturas de concreto armado com o objetivo de proteção contra a carbonatação.** 1995. 168f. Tese (Doutorado em Engenharia), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

KAZMIERCZAK, C. S.; LINDENMEYER, Z. Comparação entre metodologias para a determinação da profundidade de carbonatação em argamassas. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON HIGH-PERFORMANCE CONCRETE, AND PERFORMANCE AND QUALITY OF CONCRETE STRUCTURES, [s. ed.], 1996, Florianópolis. Proceedings... Florianópolis, 1996. p. 402-413.

KOBAYASHI, K.; UNO, Y. **Influence of alkali on carbonation of concrete, part I: Preliminary tests with mortar specimens.** Cement and Concrete Research, v. 19, n. 5, p.821-826, 1989.

KULAKOWSKI, M. P. **Contribuição ao estudo da carbonatação em concretos e argamassas compostos com adição de sílica ativa.** Tese (Doutorado em Engenharia), Escola de Engenharia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Minas e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002.

KUMAR, M.; ANDO, Y. **Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production.** Journal of Nanoscience and Nanotechnology, v. 10, n. 6, p. 3739-3758, 2010.

LADEIRA, L. O.; SILVA, E. E.; DE OLIVEIRA, S.; LACERDA, R. G.; FERLAUTO, A. S.; ÁVILA E.; LOURENÇON, E. **Processo de síntese contínua e em larga escala de nanotubos de carbono sobre o clínquer de cimento e produtos nanoestruturados.** Brazilian Patent, INPI 014080002727 (30.04.2008).

LI, G. Y.; WANG, P. M.; ZHAO, X. **Mechanical behaviour and microstructure of cement composites incorporating surface-treated multi-walled carbon nanotubes.** Carbon, v. 43, p. 1239-1245, 2005.

LUDVIG, P.; LADEIRA, L. O.; CALIXTO, J. M.; GASPAR, I. C. P.; MELO, V. S. **In situ synthesis of multiwall carbon nanotubes on portland cement clinker.** 11 th International Conference on Advanced Materials. Rio de Janeiro: 2009.

LUDVIG, P. **Synthesis and Characterization of Portland Cement Manufactured with Carbon Nanotubes**. Tese (doutorado em Engenharia de Estruturas) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2012. 199 p.

LUO, J.; DUAN, Z.; LI, H. **The influence of surfactants on the processing of multi-walled carbon nanotubes in reinforced cement matrix composites**. Physica Status Solidi A, v. 206, p. 2783-2790, 2009.

MAKAR, J. M.; CHAN, G. W. **Growth of Cement Hydration Products on Single-Walled Carbon Nanotubes**. Journal American Ceramic Society, n. 92, p. 1303-1310, 2009.

MAKAR, J.; MARGESON, J.; LUH, J. **Carbon nanotube/cement composites – early results and potential applications**. In: 3rd International Conference on Construction Materials: Performance, Innovations and Structural Implications. Vancouver, BC, 22-24 of August 2005.

MARCONDES, C. G. N. **Adição de nanotubos de carbono em concretos de cimento Portland - absorção, permeabilidade, penetração de cloretos e propriedades mecânicas**. Dissertação (mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal do Paraná. Curitiba: 2012. 143 p.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. **Concreto: Microestrutura, Propriedades e Materiais**. 2º (Português). ed. São Paulo: IBRACON, v. I, 2014. 782 p. 4º Edição em Inglês.

MELO, V. S. **Nanotecnologia aplicada ao concreto: Efeito da mistura física de nanotubos de carbono em matrizes de cimento Portland**. Dissertação (mestrado em Construção Civil) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2009. 146 p.

MONTEIRO, I. F. G. **Modelação da evolução da carbonatação em elementos de betão armado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa. Lisboa, 2010.

MONTEIRO, E. C. B. **Estudo da capacidade de proteção de alguns tipos de cimentos nacionais, em relação à corrosão de armaduras sob a ação conjunta de CO₂ e íons cloretos**. 1996. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 1996.

NASIBULIN, A. G.; SHANDAKOV, S. D.; NASIBULINA, L. I.; CWIRZEN, A.; MUDIMELA, P. R.; HABERMEHL-CWIRZEN, K.; GRISHIN, D. A.; GAVRILOV, Y. V.; MALM, J. E. M.; TAPPER, U.; TIAN, Y.; PENTTALA, V.; KARPPINEN, M. J.; KAUPPINEN, E. I. **A novel cement-based hybrid material**. New Journal of Physics, v. 11, p. 1-11, 2009.

NEVILLE, A. M. **Propriedades do Concreto**. Tradução: Salvador E. Giammusso. 2ªed. rev. atual., São Paulo: Pini, 1997. 828p.

_____. **Properties of Concrete**. 5ª ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2012.

NGALA, V. T.; PAGE, C. L. **Effects of carbonation on pore structure and diffusional properties of hydrated cement pastes**. Aston University, Department of Civil Engineering, Birmingham,UK, 1997.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS, C. G.; FARDIS, M. N. **Reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation**. AIChE Journal. v. 35, n. 10, p. 1639-1650, Oct 1989.

_____. **Fundamental concrete carbonation model and application to durability of reinforced concrete**. In: DURABILITY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS, [s.ed.], 1990, Brighton. Proceedings. London, BRE, 1991a. p. 27-38.

_____. **Fundamental modeling and experimental investigation of concrete carbonation**. ACI Materials Journal. n. 88, p. 363-373, Jul-Aug 1991b.

_____. **Hydration and carbonation of pozzolanic cements**. ACI Materials Journal. n. 89, p. 119-130, Mar-Apr 1992.

PARROT, L. J. **A review of carbonation in reinforced concrete**. Wexham Springs, Cement and Concrete Association. 1986, 69p.

PAULA, J. N. **Comportamento mecânico e reológico de pastas de cimento fabricado com nanotubos de carbono crescidos em clínquer para poços de petróleo**. Tese (doutorado em Engenharia de Estruturas) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2014, p. 125.

PAULETTI, C. **Análise comparativa de procedimentos para ensaios acelerados de carbonatação**. Dissertação de Mestrado, Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2004.

_____. **Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição**. Tese (Doutorado em Engenharia Civil), Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

PAULETTI, C.; POSSAN, E.; DAL MOLIN, D. C. C. **Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil**. Núcleo Orientado para Inovação da Edificação. Porto Alegre, 2006.

PINA, F. B. C. **Resistência à carbonatação de argamassas de reparação para estruturas em betão armado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil), Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN, J. J.; DELGADO, A. H. **Handbook of thermal analysis of construction materials**. Norwich: Noyes Publications, William Andrew Publishing, 2002. 680 p.

REUNION INTERNATIONALE DE LABORATOIRES D'ESSAIS ET MATERIAUX. **CPC-18: Measurement of hardened concrete carbonation depth**. (RILEM Recommendations CPC-18). *Materials and Structures*, [s. n.], p. 453-455, 1988.

_____. **TC 116-PCD: Permeability of concrete as a criterion of its durability** – tests for gas permeability of concrete. (RILEM Recommendation TC 116-PCD). *Materials and Structures*, v. 32, p. 174-179, Apr 1999.

ROSENBERG, A.; HANSSON, C. M.; ANDRADE, C. **Mechanisms of corrosion of steel in concrete**. In: SKALNY, J. P. *Materials science of concrete I*. Westerville: The American Ceramic Society Inc., 1989.

ROY, S. K.; POH, K. B.; NORTHWOOD, D. O. **Durability of concrete – accelerated carbonation and weathering studies**. *Building and Environment*, v/n. 34, 1999.

RUOFF, R. S.; QIAN, D.; LIU, W. K. **Mechanical properties of carbon nanotubes: theoretical predictions and experimental measurements.** C. R. Physique. Académie des sciences: Elsevier SAS, 2003.

SANCHEZ, F.; SOBOLEV, K. **Nanotechnology in concrete - A review.** Construction and Building Materials, 15 May 2010. 2060-2071.

SANJUÁN, M. A.; DEL OLMO, C. **Carbonation resistance of one industrial mortar used as a concrete coating.** Building and Environment, v. 36, n. 8, p. 949-953, 2001.

SANTRA, A.; BOUL, P. J.; PANG, X. **Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties.** SPE International, 2012. 1-13.

SEIDLER, N. **Efeito de adições pozolânicas na alcalinidade e consumo de hidróxido de cálcio durante a hidratação e carbonatação de materiais cimentícios.** 1999. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1999.

SILVA, P. F. A. **Durabilidade das estruturas de concreto aparente em atmosfera urbana.** São Paulo: Pini, 1995. 152p.

SMOLCZYK, H. G. **Physical and chemical phenomena of carbonation.** In: RILEM colloquium on carbonation of concrete, [s. ed], 1976. Proceedings... 1976. Paper 1.1, 10p.

SOUZA, T. C. C. **Síntese contínua e caracterização de cimento Portland fabricado com nanotubos de carbono.** Dissertação (Mestrado em Construção Civil) – Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte: 2015, p. 184.

TAYLOR, H. F. W. **Cement chemistry.** 2. ed. United Kingdom: Thomas Telford, 1997.

WALTERS, D. A.; ERICSON, L.M.; CASAVANT, M. J.; LIU, J.; COLBERT, D. T.; SMITH, K. A.; SMALLEY, R. E. **Elastic strain of freely suspended single-wall carbon nanotube ropes.** Appl. Phys. Lett. 74, 3803–3805. Center for Nanoscale Science and Technology and Departments of Chemistry and Physics, Rice University, Houston, Texas, 1999.

ZHANG, Q. **Carbon Nanotubes and Their Applications.** Pan Stanford Series on Carbon-Based Nanomaterials — Volume 1. Boca Raton: Pan Stanford Publishing, Taylor & Francis Group, 2012, 563p.

7. APÊNDICES

A. Resultados de resistência à tração

Ficha para rompimento de corpos de prova - REF 7 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,17	50,25	50,13	49,92	100,31	100,42	50,12	100,37	15,21	1,93
2	49,83	49,45	49,90	49,67	101,04	101,13	49,71	101,09	12,86	1,63
3	49,53	49,45	49,70	49,78	100,67	101,02	49,62	100,85	16,36	2,08
4	50,20	49,24	49,93	49,56	100,72	100,92	49,73	100,82	20,12	2,55
5	49,96	49,84	49,61	49,83	99,88	99,91	49,81	99,90	15,61	2,00
6	49,51	49,94	49,74	49,61	99,64	99,26	49,70	99,45	13,47	1,73
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		1,99	1,93							
Desvio Padrão =		0,32	0,15							
Coef. variação =		16,3%	7,6%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,17 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,19	50,25	49,90	49,50	100,33	100,30	49,71	100,32	12,43	1,59
2	49,86	49,82	49,87	49,98	100,54	100,88	49,88	100,71	16,95	2,15
3	49,67	49,60	50,02	49,83	100,34	100,29	49,78	100,32	20,14	2,57
4	50,00	49,96	49,92	49,74	100,73	100,82	49,91	100,78	18,63	2,36
5	50,11	49,92	49,98	50,06	100,21	100,31	50,02	100,26	14,34	1,82
6	49,92	49,80	49,70	49,82	99,92	100,05	49,81	99,99	17,73	2,27
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		2,12	2,34							
Desvio Padrão =		0,36	0,18							
Coef. variação =		17,0%	7,6%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,27 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,94	50,16	49,92	50,13	100,24	99,92	50,04	100,08	12,52	1,59
2	49,83	50,37	50,05	49,31	100,42	100,18	49,89	100,30	10,80	1,37
3	49,94	50,34	50,30	49,47	100,22	100,30	50,01	100,26	16,75	2,13
4	49,93	49,87	49,83	50,16	100,34	99,82	49,95	100,08	16,58	2,11
5	49,81	49,97	49,82	49,74	99,55	99,45	49,84	99,50	11,73	1,51
6	49,47	49,49	49,77	49,44	99,80	100,48	49,54	100,14	19,25	2,47
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		1,86	2,07							
Desvio Padrão =		0,43	0,36							
Coef. variação =		23,3%	17,5%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,3 7 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,01	49,71	49,63	49,72	100,25	100,34	49,77	100,30	13,64	1,74
2	50,24	50,17	50,23	50,36	100,21	99,95	50,25	100,08	18,14	2,30
3	50,06	50,00	49,91	50,15	99,95	100,16	50,03	100,06	8,24	1,05
4	50,51	49,45	49,77	50,04	101,05	101,78	49,94	101,42	18,38	2,31
5	49,67	50,13	50,24	50,10	100,84	100,85	50,04	100,85	15,21	1,92
6	49,63	49,71	49,82	49,53	100,31	99,90	49,67	100,11	11,94	1,53
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		1,81	2,07							
Desvio Padrão =		0,48	0,28							
Coef. variação =		26,7%	13,7%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - REF 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,85	49,96	50,05	50,07	101,01	101,31	49,98	101,16	13,25	1,67
2	50,01	49,96	49,62	50,15	100,17	100,50	49,94	100,34	17,80	2,26
3	49,94	50,06	49,78	49,78	100,91	100,95	49,89	100,93	20,93	2,65
4	50,14	50,26	50,11	50,00	100,00	99,72	50,13	99,86	22,87	2,91
5	49,22	50,04	49,87	49,60	100,97	100,95	49,68	100,96	21,32	2,71
6	50,03	49,62	49,69	49,84	100,41	100,64	49,80	100,53	20,37	2,59
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		2,46	2,71							
Desvio Padrão =		0,44	0,14							
Coef. variação =		18,0%	5,1%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,1 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,00	49,99	49,87	49,76	100,95	100,66	49,91	100,81	27,27	3,45
2	49,95	50,24	50,12	49,92	100,54	100,72	50,06	100,63	21,94	2,77
3	49,82	50,14	50,06	49,94	100,27	100,16	49,99	100,22	14,79	1,88
4	49,98	49,75	49,81	49,78	100,46	100,17	49,83	100,32	23,92	3,05
5	49,88	50,03	49,94	49,85	100,66	100,55	49,93	100,61	23,07	2,92
6	49,94	49,67	49,85	49,91	100,21	100,19	49,84	100,20	18,13	2,31
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		2,73	3,05							
Desvio Padrão =		0,56	0,29							
Coef. variação =		20,4%	9,5%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,2 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,14	49,65	49,72	49,84	101,55	101,62	49,84	101,59	31,82	4,00
2	49,86	49,63	49,83	49,98	100,21	99,90	49,83	100,06	26,52	3,39
3	49,69	49,85	49,80	49,84	100,16	100,22	49,80	100,19	17,29	2,21
4	50,21	49,79	49,81	50,22	99,62	100,00	50,01	99,81	28,02	3,57
5	49,72	49,66	49,72	49,71	100,62	100,18	49,70	100,40	22,22	2,83
6	49,63	50,04	49,70	49,56	100,26	100,38	49,73	100,32	32,42	4,14
RESUMO		6 CPs		4 CPs						
Média =		3,36		3,77						
Desvio Padrão =		0,73		0,35						
Coef. variação =		21,8%		9,3%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,3 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,21	50,37	50,17	50,01	100,51	100,71	50,19	100,61	19,84	2,50
2	50,28	49,94	50,06	50,28	100,45	100,80	50,14	100,63	26,13	3,30
3	50,28	50,10	49,98	50,01	99,86	99,88	50,09	99,87	23,19	2,95
4	50,34	50,14	50,12	50,10	101,10	101,11	50,18	101,11	27,17	3,41
5	50,25	49,98	49,89	50,25	100,70	100,45	50,09	100,58	32,83	4,15
6	50,09	50,23	49,85	49,76	100,57	100,69	49,98	100,63	16,34	2,07
RESUMO		6 CPs		4 CPs						
Média =		3,06		3,04						
Desvio Padrão =		0,73		0,41						
Coef. variação =		23,9%		13,4%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - REF 56 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,85	50,04	50,04	49,74	101,13	100,57	49,92	100,85	26,39	3,34
2	49,83	49,72	49,71	49,93	100,80	100,79	49,80	100,80	28,96	3,67
3	50,12	50,47	50,26	50,09	100,57	100,55	50,24	100,56	23,20	2,92
4	50,33	50,01	49,96	50,18	99,72	99,74	50,12	99,73	23,58	3,00
5	49,63	49,66	49,73	49,75	100,19	100,30	49,69	100,25	27,56	3,52
6	50,38	50,15	50,15	50,10	99,85	99,83	50,20	99,84	21,36	2,71
RESUMO		6 CPs		4 CPs						
Média =		3,20		3,20						
Desvio Padrão =		0,37		0,28						
Coef. variação =		11,7%		8,8%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,1 56 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,42	49,97	49,85	49,90	101,12	101,15	50,04	101,14	29,59	3,72
2	49,82	50,01	49,92	49,71	99,93	99,91	49,87	99,92	27,76	3,55
3	49,49	50,14	49,91	49,63	99,48	99,41	49,79	99,45	29,34	3,77
4	50,02	49,90	49,95	49,95	100,11	100,08	49,96	100,10	29,91	3,81
5	50,02	49,83	49,65	49,55	99,76	99,74	49,76	99,75	34,02	4,36
6	50,15	49,72	49,70	49,76	101,02	101,20	49,83	101,11	27,09	3,42
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		3,77	3,71							
Desvio Padrão =		0,32	0,12							
Coef. variação =		8,6%	3,1%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,2 56 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,96	50,20	50,34	49,92	100,11	99,62	50,11	99,87	30,81	3,92
2	50,30	50,44	50,17	49,96	100,27	100,49	50,22	100,38	24,34	3,07
3	50,14	49,40	49,69	49,78	100,36	100,28	49,75	100,32	32,49	4,14
4	49,94	49,59	49,55	49,71	100,71	100,60	49,70	100,66	27,23	3,47
5	50,34	49,60	49,97	50,11	100,62	100,34	50,01	100,48	31,71	4,02
6	49,71	50,07	49,89	49,71	100,95	100,78	49,85	100,87	32,4	4,10
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		3,79	4,05							
Desvio Padrão =		0,43	0,10							
Coef. variação =		11,3%	2,5%							

Ficha para rompimento de corpos de prova - NTC 0,3 56 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,95	49,95	49,88	49,91	100,00	99,86	49,92	99,93	28,82	3,68
2	50,20	50,04	50,05	50,01	101,24	101,12	50,08	101,18	30,19	3,79
3	50,01	49,81	49,84	49,90	100,85	100,70	49,89	100,78	19,67	2,49
4	49,78	49,68	49,69	49,74	100,53	100,63	49,72	100,58	30,40	3,87
5	50,07	49,39	49,69	49,85	100,74	100,80	49,75	100,77	30,62	3,89
6	49,93	49,66	49,71	49,98	100,34	100,44	49,82	100,39	30,32	3,86
RESUMO		6 CPs	4 CPs							
Média =		3,60	3,85							
Desvio Padrão =		0,55	0,04							
Coef. variação =		15,2%	1,1%							

B. Análise estatística dos resultados de resistência à tração

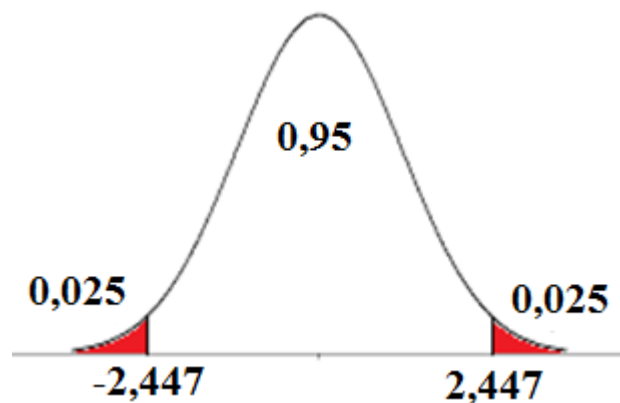
Os testes t de Student foram realizados no software Origin Pro 8 comparando as amostras contendo NTC com as amostras de referência (REF) utilizando os seguintes parâmetros:

Graus de liberdade = $2n - 2 = 2 \times 4 - 2 = 6$

Nível de confiança = 95%

$t = \pm 2,447$

Hipótese nula: as médias amostrais são iguais



Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 7 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 7d!REF	[1:4]
Data Range	[Book1]T 7d!0,1%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	1,93469	0,14774	0,07387
0,1%	4	2,33505	0,1773	0,08865
Difference		-0,40036		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,46954	6	0,01331
Equal Variance NOT Assumed	-3,46954	5,81087	0,01401

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,1$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 7 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 7d!REF	[1:4]
Data Range	[Book1]T 7d!0,2%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	1,93469	0,14774	0,07387
0,2%	4	2,07499	0,36231	0,18115
Difference		-0,1403		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0,71713	6	0,50025
Equal Variance NOT Assumed	-0,71713	3,9708	0,51321

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,2$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 7 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 7d!REF	[1:4]
Data Range	[Book1]T 7d!0,3%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	1,93469	0,14774	0,07387
0,3%	4	2,06631	0,2833	0,14165
Difference		-0,13162		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-0,82388	6	0,44152
Equal Variance NOT Assumed	-0,82388	4,51932	0,45128

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,3$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 28d!REF	[1:4]
Data Range	[Book1]T 28d!0,1%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	2,71283	0,13872	0,06936
0,1%	4	3,04856	0,29066	0,14533
Difference		-0,33573		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-2,08484	6	0,08218
Equal Variance NOT Assumed	-2,08484	4,2992	0,1006

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,1$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 28d!REF	[1:4]
Data Range	[Book1]T 28d!0,2%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	2,71283	0,13872	0,06936
0,2%	4	3,77464	0,35279	0,17639
Difference		-1,06181		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-5,60206	6	0,00138
Equal Variance NOT Assumed	-5,60206	3,90603	0,00535

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,2$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T 28d!REF	[1:4]
2nd Data Range	[Book1]T 28d!0,3%	[1:4]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	2,71283	0,13872	0,06936
0,3%	4	3,03976	0,4086	0,2043
Difference		-0,32693		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-1,51532	6	0,18047
Equal Variance NOT Assumed	-1,51532	3,6825	0,21024

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,3$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 56 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 56d!REF	[1*:4*]
Data Range	[Book1]T 56d!0,1%	[1*:4*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	3,19659	0,28143	0,14072
0,1%	4	3,71245	0,11578	0,05789
Difference		-0,51587		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,39029	6	0,01467
Equal Variance NOT Assumed	-3,39029	3,98721	0,02766

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

Teste F para variância: REF x NTC 0,1 – 56 dias

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T 56d!REF	[1*:4*]
2nd Data Range	[Book1]T 56d!0,1%	[1*:4*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	Variance
REF	4	3,19659	0,28143	0,07921
0,1%	4	3,71245	0,11578	0,01341

F Statistics

	F	Numer. DF	Denom. DF	Prob > F
	5,90846	3	3	0,17864

Null Hypothesis: Variance1/Variance2 = 1

Alternative Hypothesis: Variance1/Variance2 <> 1

At the 0.05 level, the two population variance is NOT significantly different

SD REF = SD NTC 0,1 (as variâncias são iguais)

$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,1$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 56 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 56d!REF	[1*:4*]
Data Range	[Book1]T 56d!0,2%	[1*:4*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	3,19659	0,28143	0,14072
0,2%	4	4,0461	0,0992	0,0496
Difference		-0,84951		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-5,69369	6	0,00127
Equal Variance NOT Assumed	-5,69369	3,73406	0,00577

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,2$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 56 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T 56d!REF	[1*:4*]
Data Range	[Book1]T 56d!0,3%	[1*:4*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	4	3,19659	0,28143	0,14072
0,3%	4	3,85272	0,04132	0,02066
Difference		-0,65613		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-4,6133	6	0,00364
Equal Variance NOT Assumed	-4,6133	3,12929	0,01746

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,3$

C. Resultados de profundidade de carbonatação

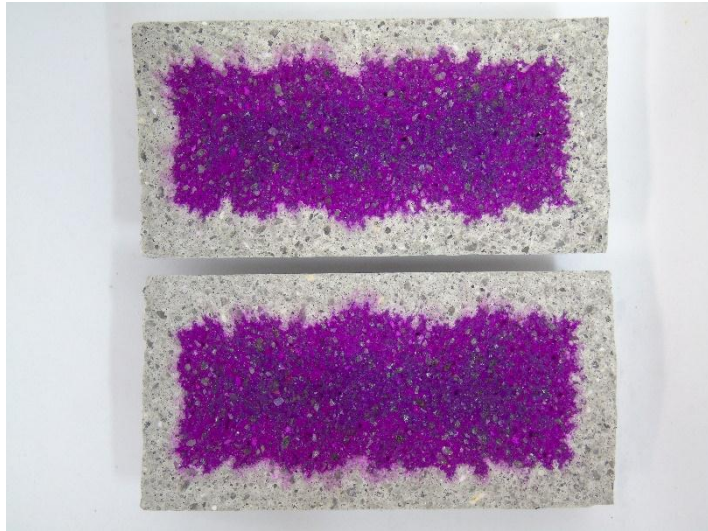
PENETRAÇÃO DE CARBONATAÇÃO AOS 28 DIAS (mm)					
Amostra	Medição	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
#1	1	8,52	8,42	9,28	6,57
	2	9,38	8,75	9,38	8,43
	3	8,98	8,47	9,21	8,69
	4	8,59	7,95	9,50	7,09
#2	1	9,16	8,04	9,19	7,09
	2	9,25	9,43	9,21	7,19
	3	9,60	8,67	8,98	6,50
	4	8,87	8,56	9,42	7,84
#3	1	8,87	8,96	8,46	7,77
	2	9,32	8,84	8,96	8,11
	3	9,28	8,70	8,72	7,67
	4	8,83	9,56	8,43	8,08
#4	1	8,88	8,33	9,41	8,29
	2	9,33	9,60	8,55	8,93
	3	9,29	9,19	7,88	8,55
	4	8,84	8,14	9,80	8,39
#5	1	8,78	8,17	9,26	8,09
	2	9,38	8,45	9,17	8,82
	3	9,46	8,16	8,80	7,82
	4	8,73	8,02	9,01	8,24
MÉDIA		9,07	8,62	9,03	7,91
DESVIO PADRÃO		0,31	0,51	0,45	0,71
COEF. DE VARIAÇÃO		3,46%	5,94%	4,98%	8,93%

PENETRAÇÃO DE CARBONATAÇÃO AOS 84 DIAS (mm)					
Amostra	Medição	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
#6	1	15,35	15,13	17,44	12,88
	2	14,86	13,29	15,46	13,99
	3	14,20	13,63	15,25	13,92
	4	15,16	14,56	17,96	12,93
#7	1	15,99	14,22	14,24	12,82
	2	15,92	14,08	15,80	13,34
	3	15,77	14,27	15,61	13,37
	4	15,44	13,79	14,38	12,58
#8	1	14,67	15,42	16,71	12,97
	2	14,51	14,35	16,37	15,50
	3	14,75	14,29	16,79	15,03
	4	14,16	15,85	15,68	13,69
#9	1	15,21	15,42	15,70	13,44
	2	14,51	16,19	14,94	12,17
	3	14,18	16,52	15,23	12,22
	4	15,51	15,10	15,49	13,21
#10	1	14,61	14,37	15,45	12,05
	2	15,76	14,98	15,49	11,48
	3	15,55	15,49	14,71	12,03
	4	14,57	13,95	14,71	11,95
MÉDIA		15,03	14,74	15,67	13,08
DESVIO PADRÃO		0,60	0,88	0,97	1,02
COEF. DE VARIAÇÃO		4,02%	5,95%	6,18%	7,81%

Amostra	COEFICIENTE DE VARIAÇÃO DAS PENETRAÇÕES (POR AMOSTRA)							
	28 DIAS				84 DIAS			
	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3	REF	NTC 0,1	NTC 0,2	NTC 0,3
#1/#6	4,5%	4,0%	1,3%	13,3%	3,4%	6,0%	8,3%	4,5%
#2/#7	3,2%	6,6%	1,9%	7,6%	1,6%	1,5%	5,4%	3,0%
#3/#8	2,9%	4,2%	2,9%	2,8%	1,8%	5,2%	3,1%	8,2%
#4/#9	2,9%	7,9%	9,7%	3,3%	4,1%	4,1%	2,2%	5,1%
#5/#10	4,3%	2,2%	2,2%	5,2%	4,1%	4,6%	2,9%	2,3%



REF 28d #1



REF 28d #2



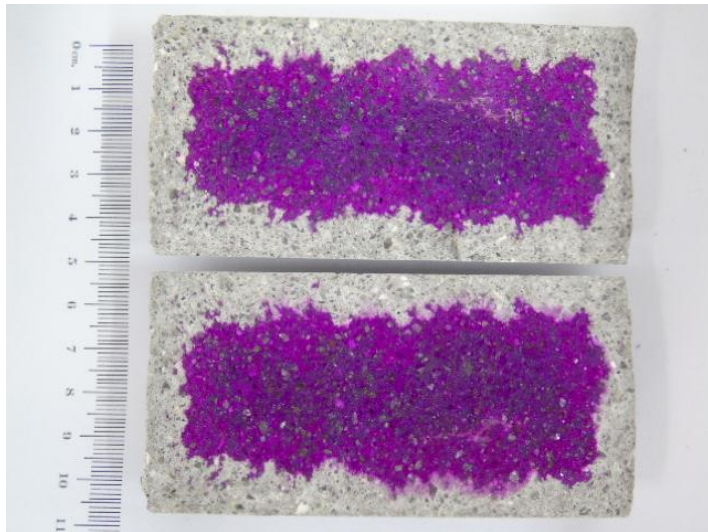
REF 28d #3



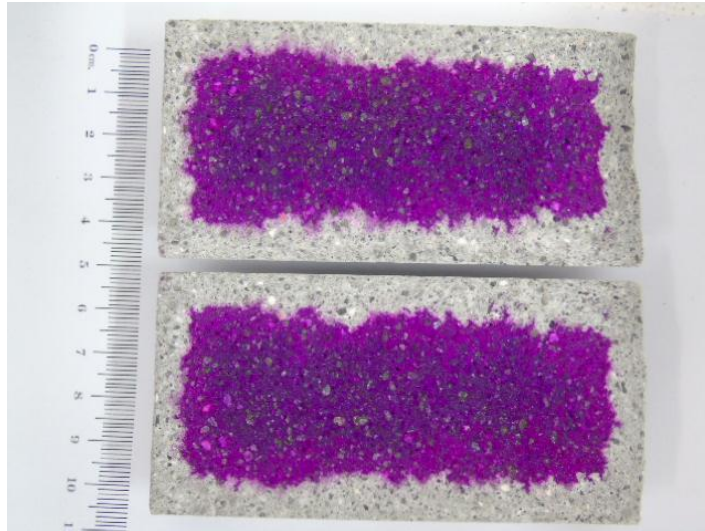
REF 28d #4



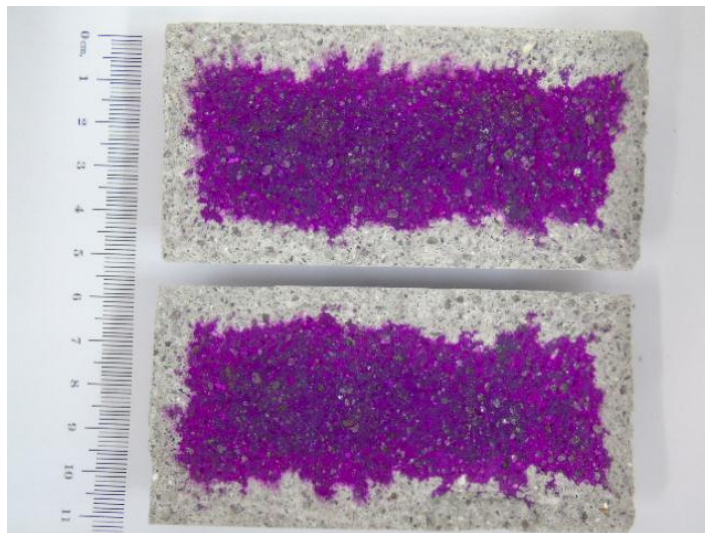
REF 28d #5



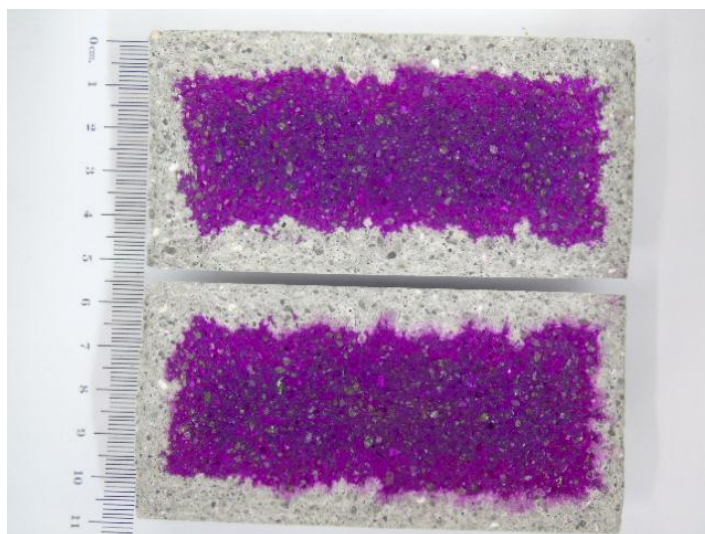
NTC 0,1 28d #1



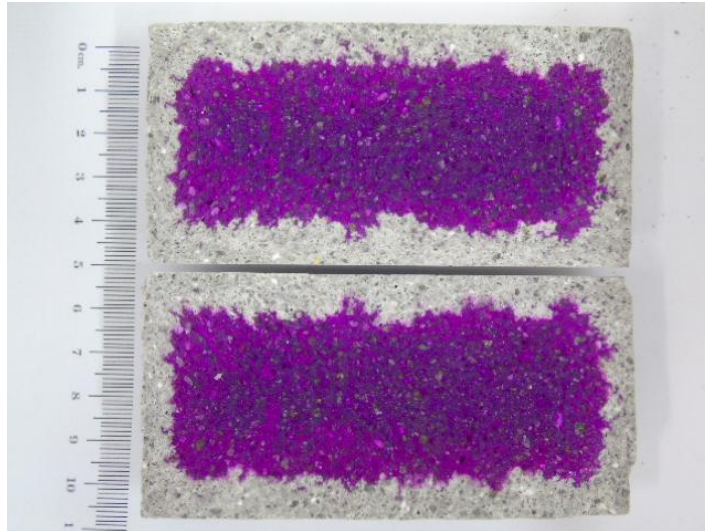
NTC 0,1 28d #2



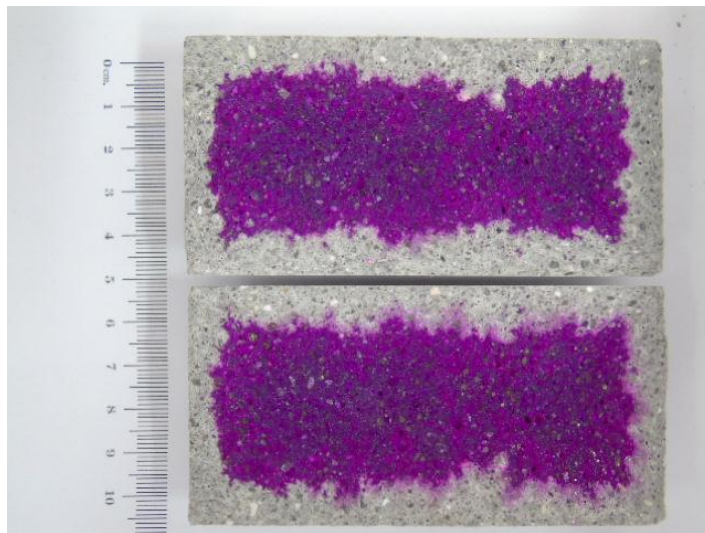
NTC 0,1 28d #3



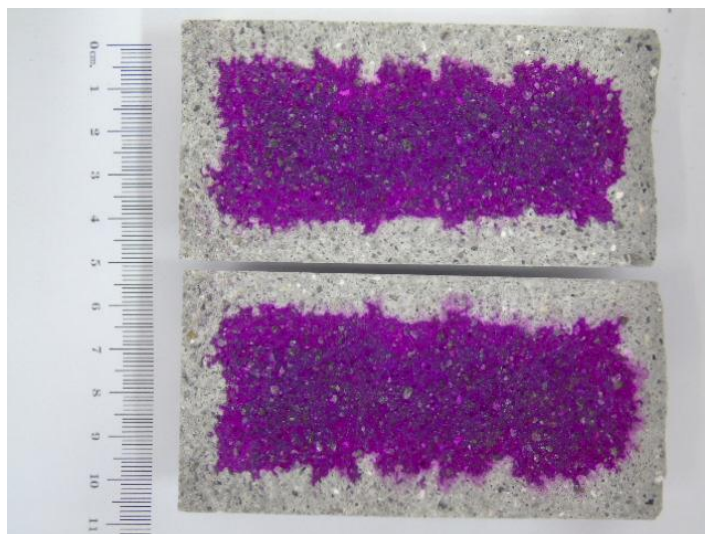
NTC 0,1 28d #4



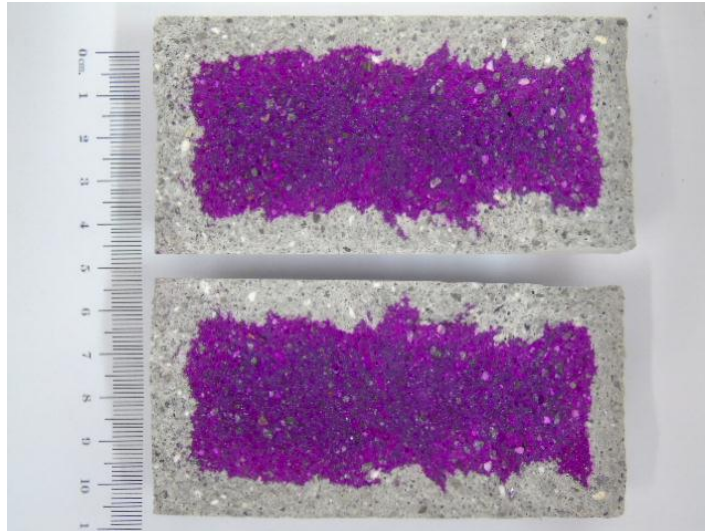
NTC 0,1 28d #5



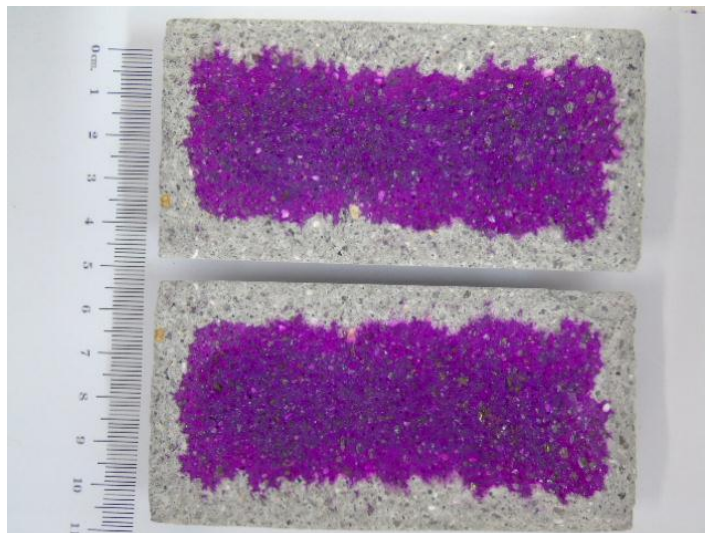
NTC 0,2 28d #1



NTC 0,2 28d #2



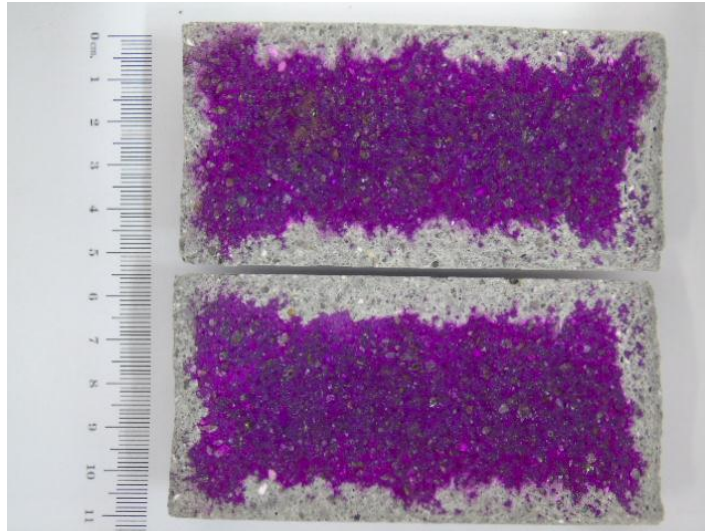
NTC 0,2 28d #3



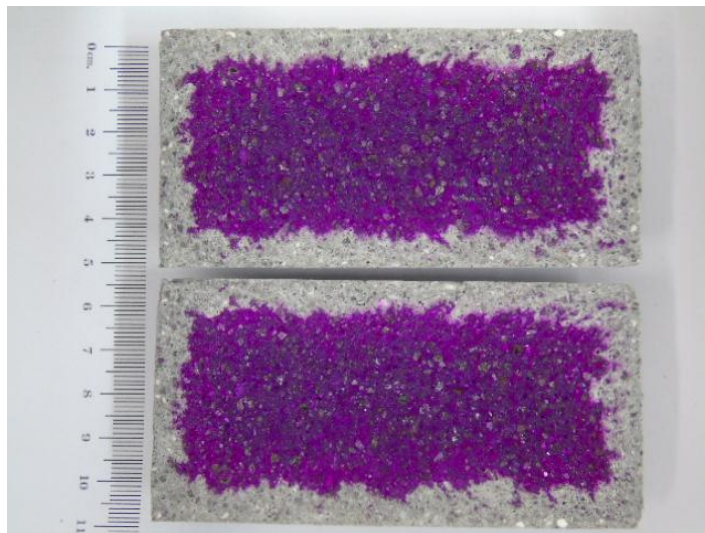
NTC 0,2 28d #4



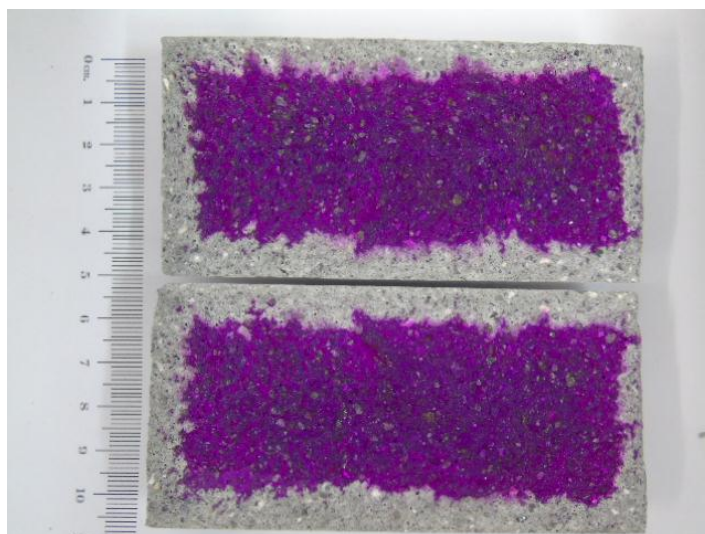
NTC 0,2 28d #5



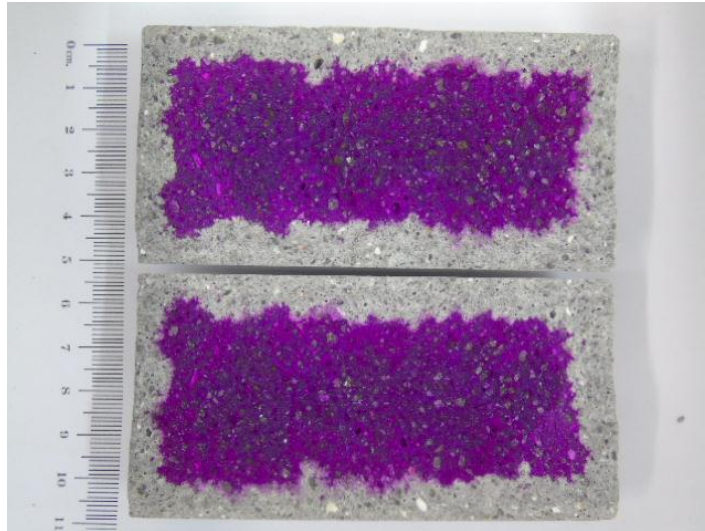
NTC 0,3 28d #1



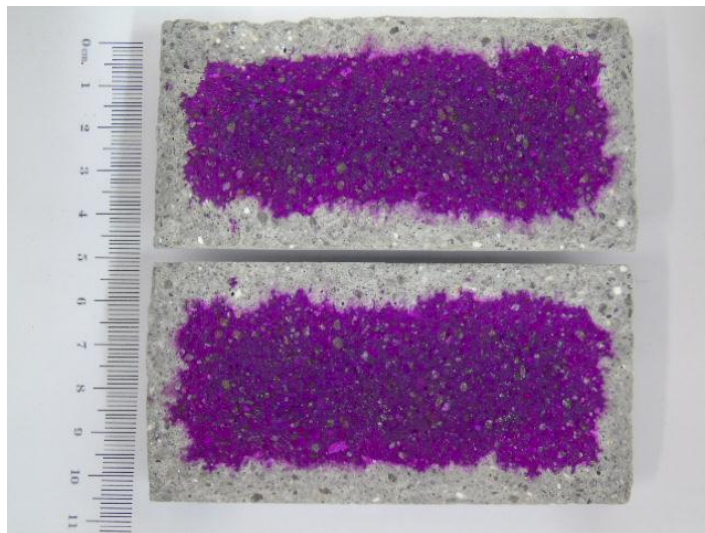
NTC 0,3 28d #2



NTC 0,3 28d #3



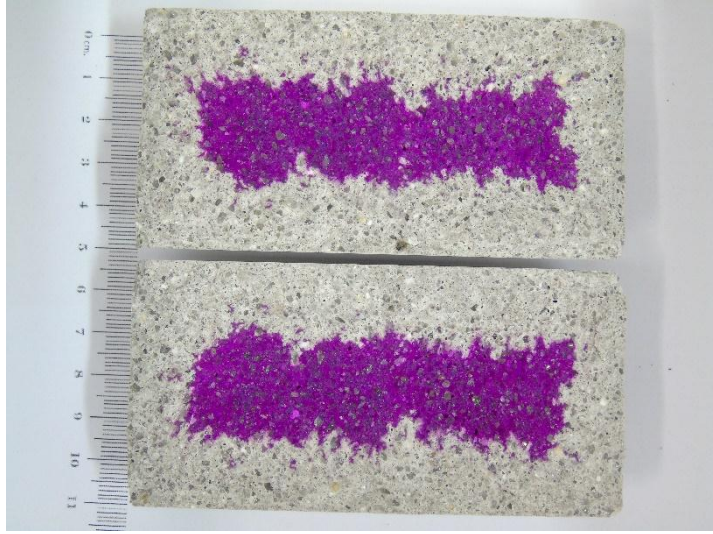
NTC 0,3 28d #4



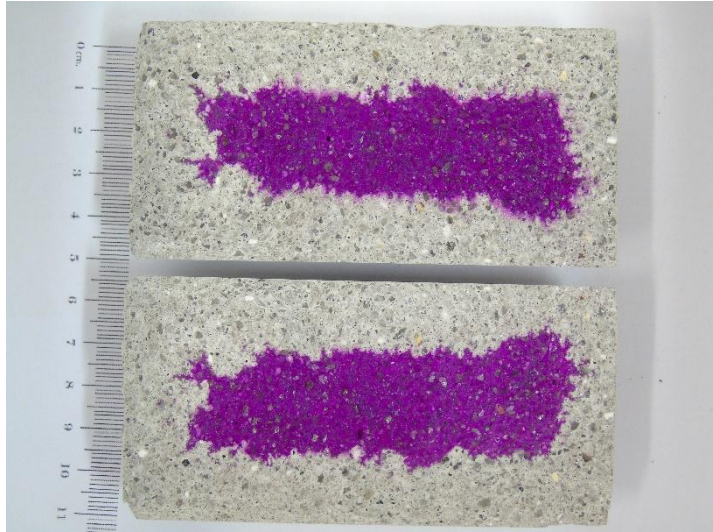
NTC 0,3 28d #5



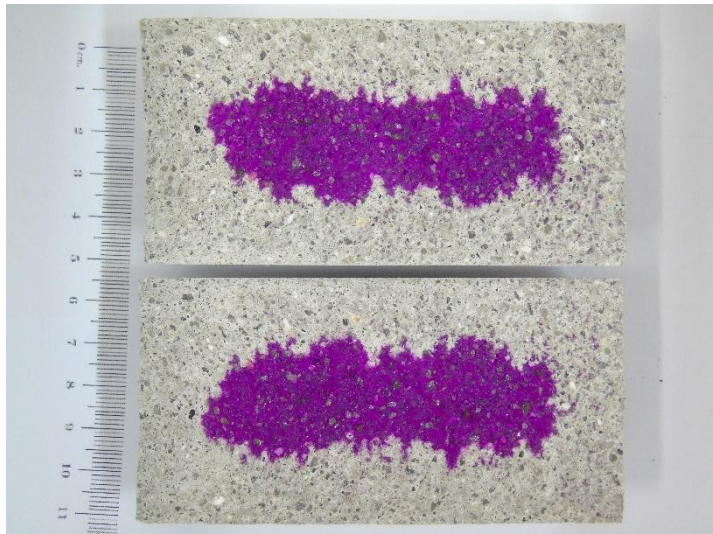
REF 84d #1



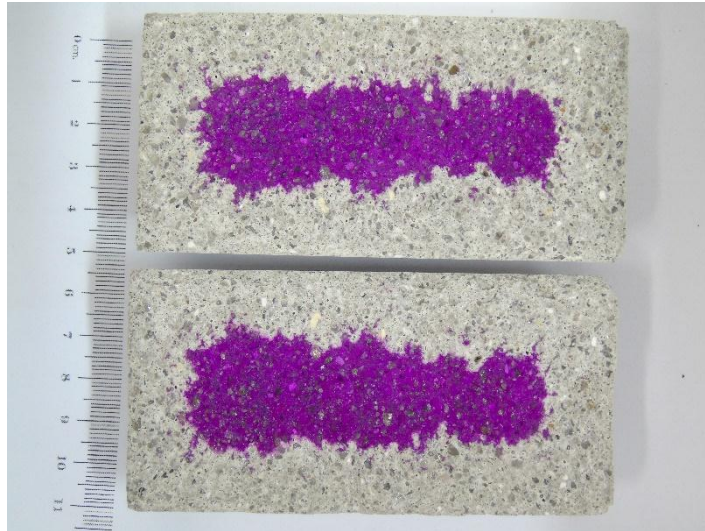
REF 84d #2



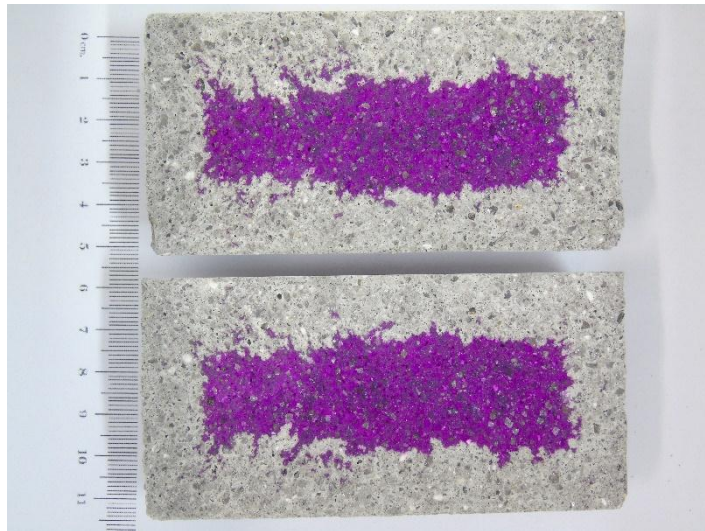
REF 84d #3



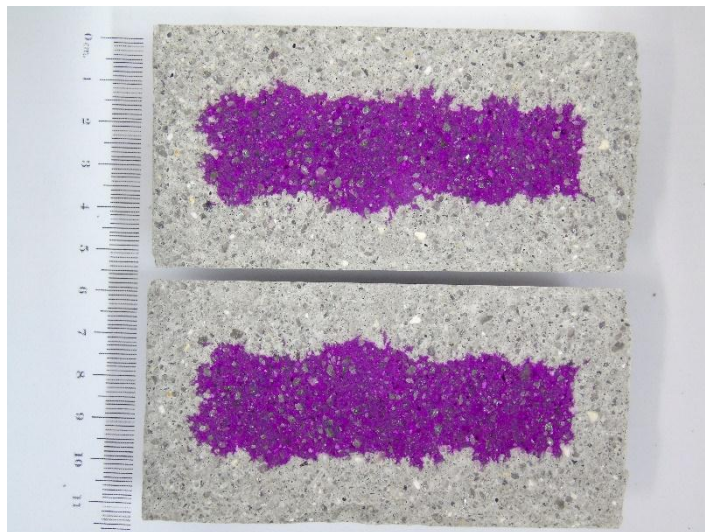
REF 84d #4



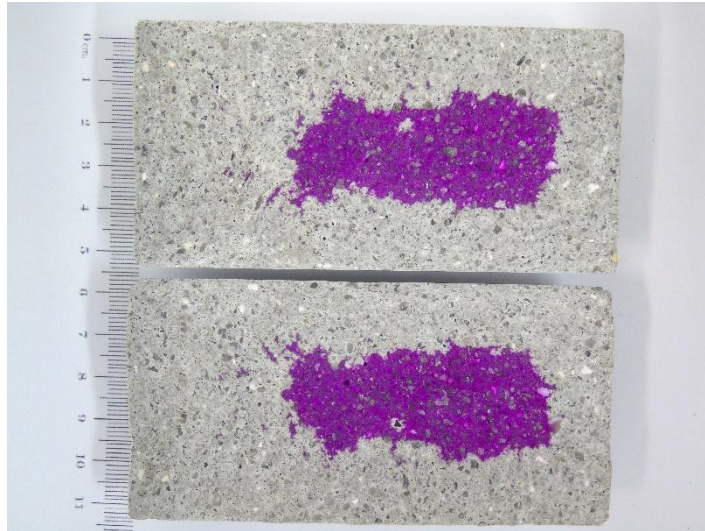
REF 84d #5



NTC 0,1 84d #1



NTC 0,1 84d #2



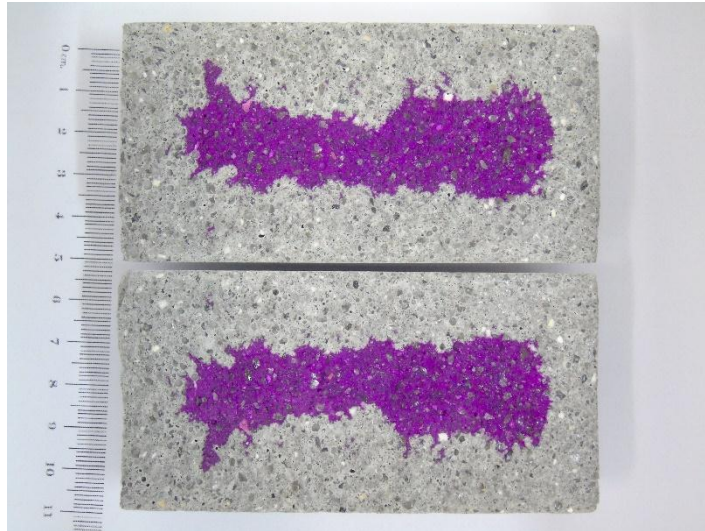
NTC 0,1 84d #3



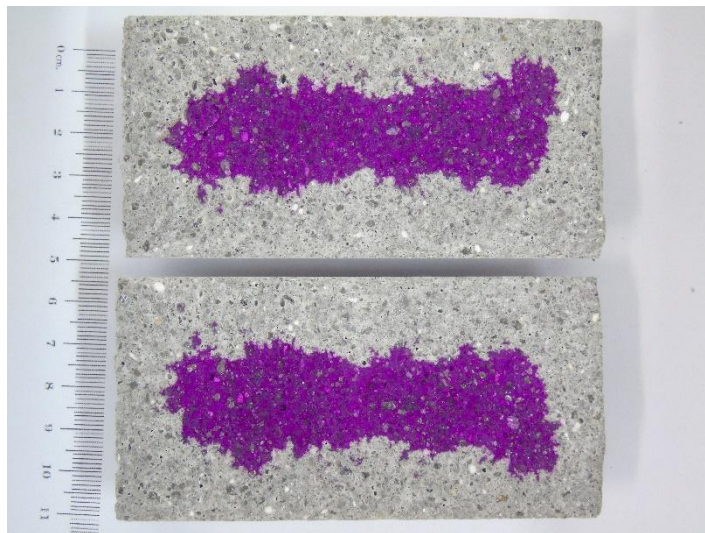
NTC 0,1 84d #4



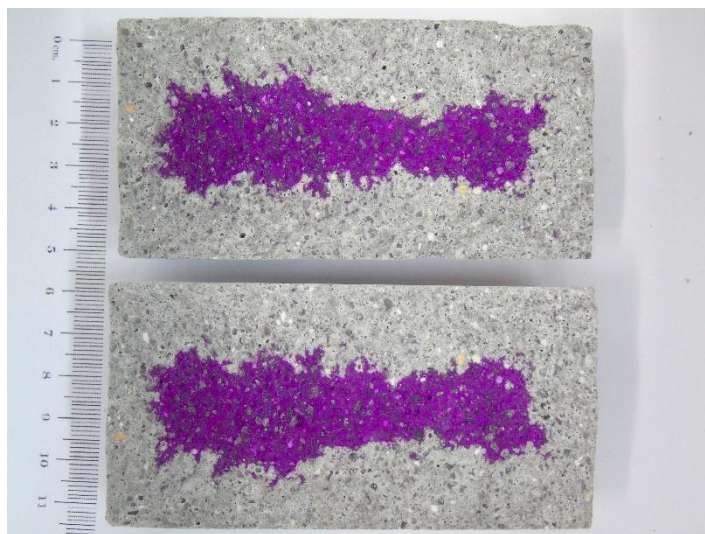
NTC 0,1 84d #5



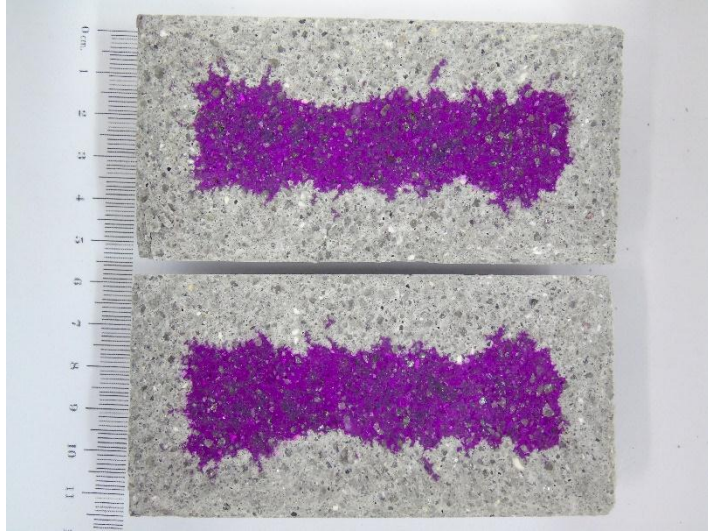
NTC 0,2 84d #1



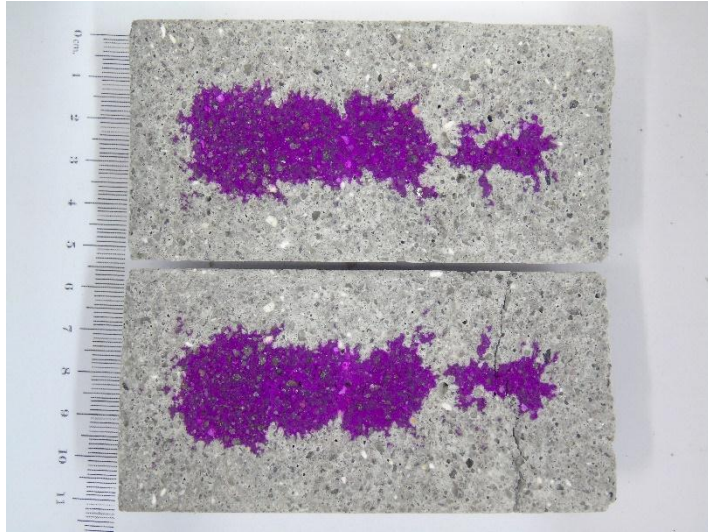
NTC 0,2 84d #2



NTC 0,2 84d #3



NTC 0,2 84d #4



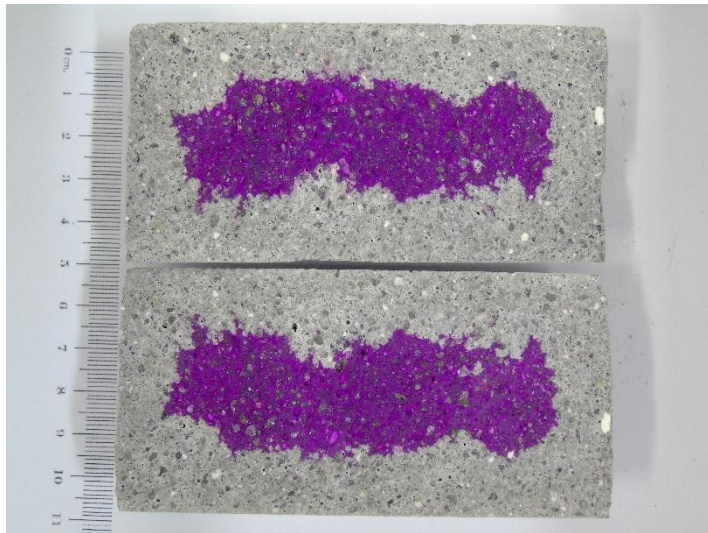
NTC 0,2 84d #5



NTC 0,3 84d #1



NTC 0,3 84d #2



NTC 0,3 84d #3



NTC 0,3 84d #4



NTC 0,3 84d #5

D. Análise estatística dos resultados de carbonatação

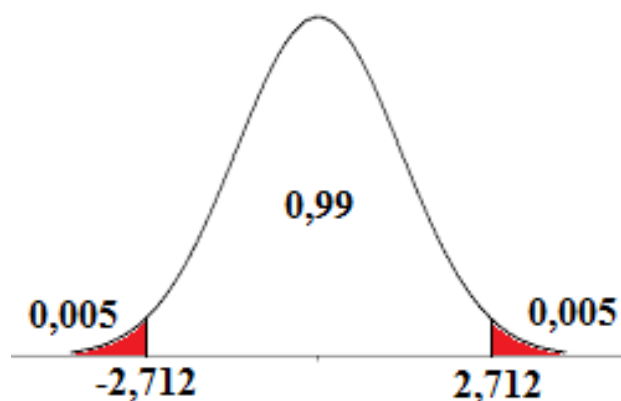
Os testes t de Student foram realizados no software Origin Pro 8 comparando as amostras contendo NTC com as amostras de referência (REF) utilizando os seguintes parâmetros:

Graus de liberdade = $2n - 2 = 2 \times 20 - 2 = 38$

Nível de confiança = 99%

$t = \pm 2,712$

Hipótese nula: as médias amostrais são iguais



Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]REFx0.1!REF	[1:20]
Data Range	[Book1]REFx0.1!NTC 0,1	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	9,067	0,3125	0,06988
NTC 0,1	20	8,6205	0,51215	0,11452
Difference		0,4465		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	3,32823	38	0,00195
Equal Variance NOT Assumed	3,32823	31,42513	0,00224

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

$p < 0,005 \rightarrow \text{REF} > \text{NTC } 0,1$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]REFx0.2!REF	[1:20]
Data Range	[Book1]REFx0.2!NTC 0,2	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	9,06744	0,31335	0,07007
NTC 0,2	20	9,03154	0,45015	0,10066
Difference		0,0359		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,29273	38	0,77132
Equal Variance NOT Assumed	0,29273	33,91189	0,77151

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

$$p > 0,005 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,2$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 28 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]REFx0.3!REF	[1:20]
Data Range	[Book1]REFx0.3!NTC 0,3	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	9,06744	0,31335	0,07007
NTC 0,3	20	7,90816	0,70585	0,15783
Difference		1,15928		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	6,71322	38	6,02495E-8
Equal Variance NOT Assumed	6,71322	26,2088	3,85242E-7

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

$$p < 0,005 \rightarrow \text{REF} > \text{NTC } 0,3$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 84 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book2]REFx0.1!REF	[1:20]
Data Range	[Book2]REFx0.1!NTC 0,1	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	15,03405	0,60418	0,1351
NTC 0,1	20	14,74497	0,87756	0,19623
Difference		0,28908		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	1,21341	38	0,23246
Equal Variance NOT Assumed	1,21341	33,70738	0,23341

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

$p > 0,005 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,1$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 84 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book2]REFx0.2!REF	[1:20]
Data Range	[Book2]REFx0.2!NTC 0,2	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	15,03405	0,60418	0,1351
NTC 0,2	20	15,67026	0,96845	0,21655
Difference		-0,63621		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-2,49261	38	0,01716
Equal Variance NOT Assumed	-2,49261	31,84396	0,01808

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

$p > 0,005 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,2$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 84 dias

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book2]REFx0.3!REF	[1:20]
Data Range	[Book2]REFx0.3!NTC 0,3	[1:20]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	20	15,03405	0,60418	0,1351
NTC 0,3	20	13,0782	1,02123	0,22835
Difference		1,95585		

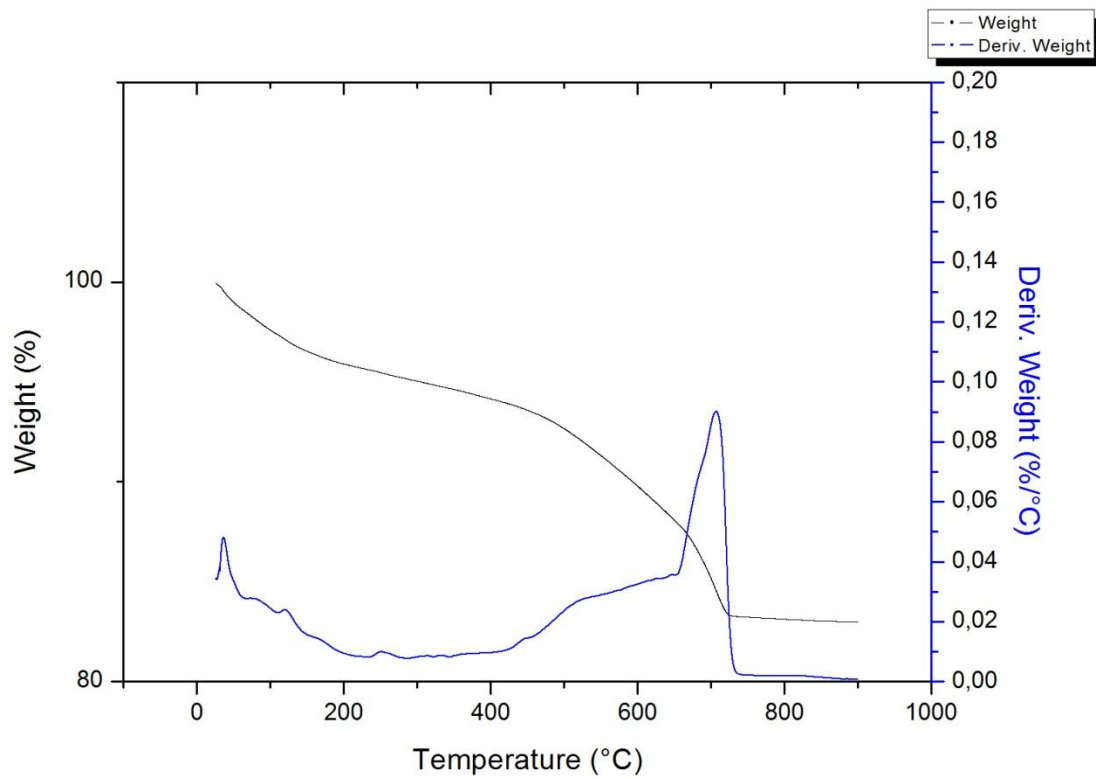
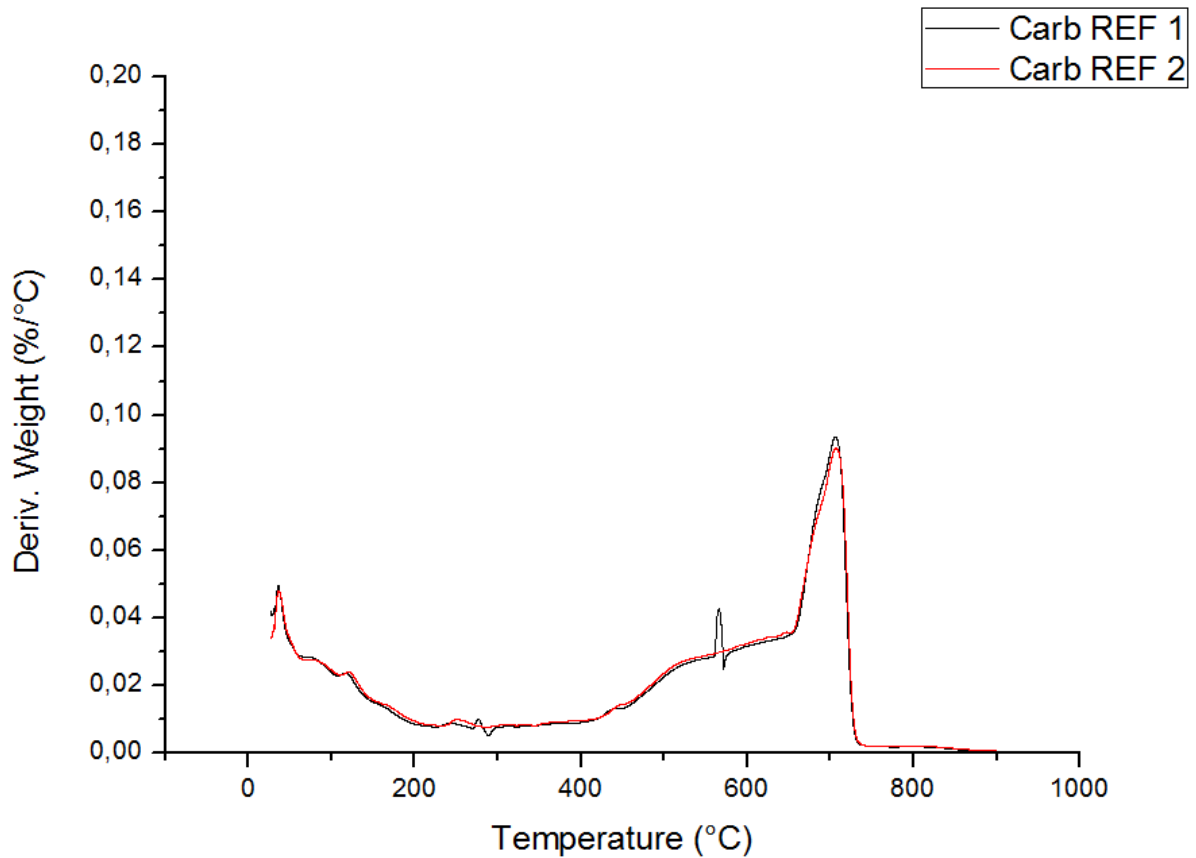
t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	7,37153	38	7,77231E-9
Equal Variance NOT Assumed	7,37153	30,84877	2,75338E-8

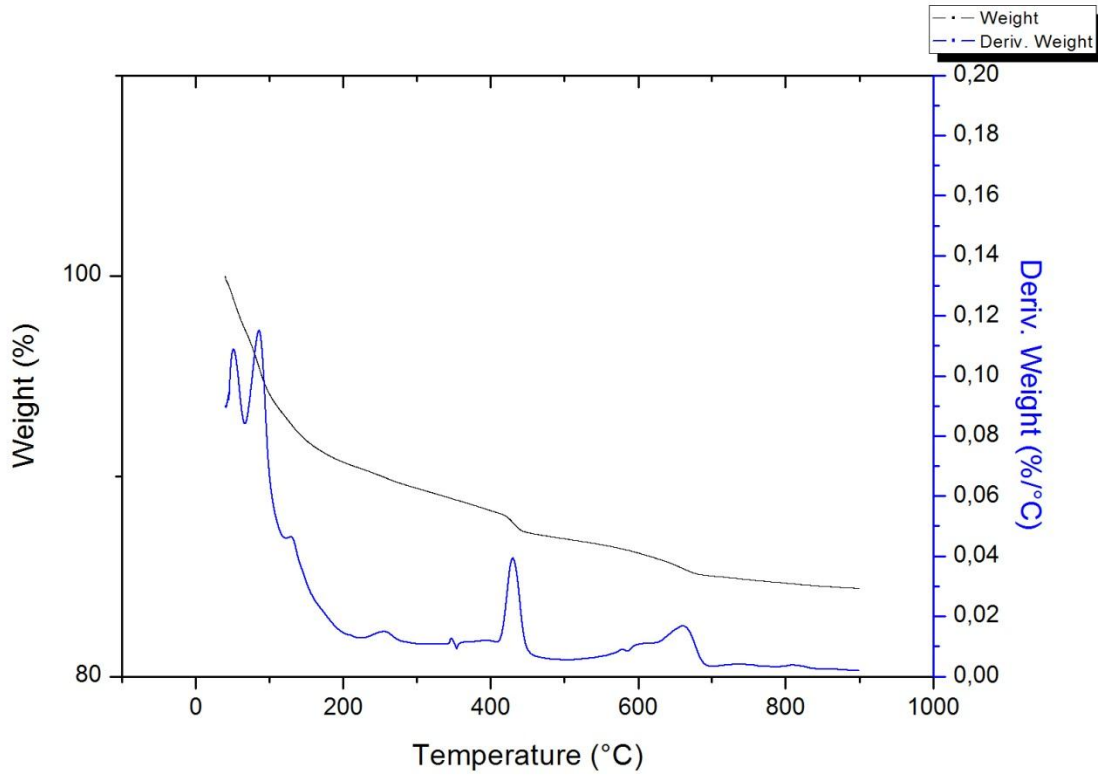
Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

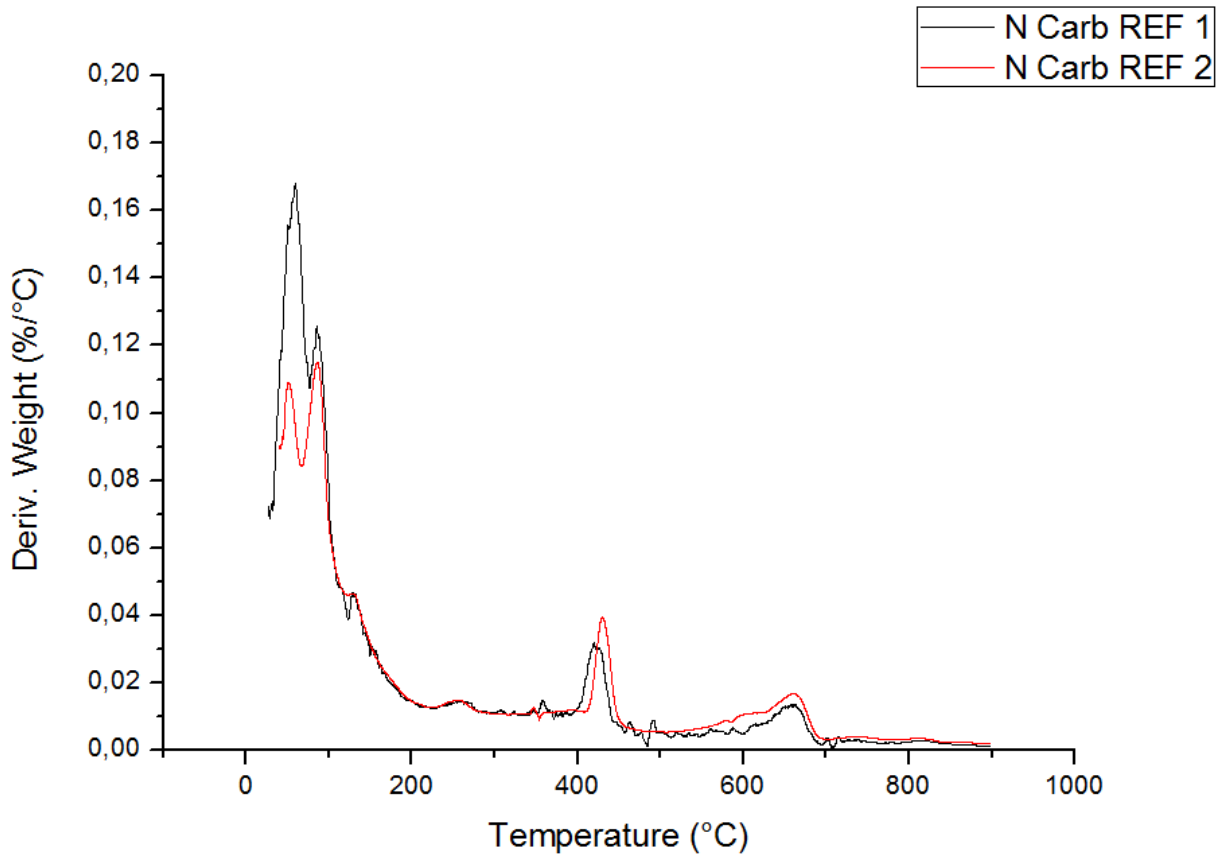
$p < 0,005 \rightarrow \text{REF} > \text{NTC } 0,3$

E. Testes de termogravimetria (TGA)**REF CARB****DUPLICATAS – REF CARB**

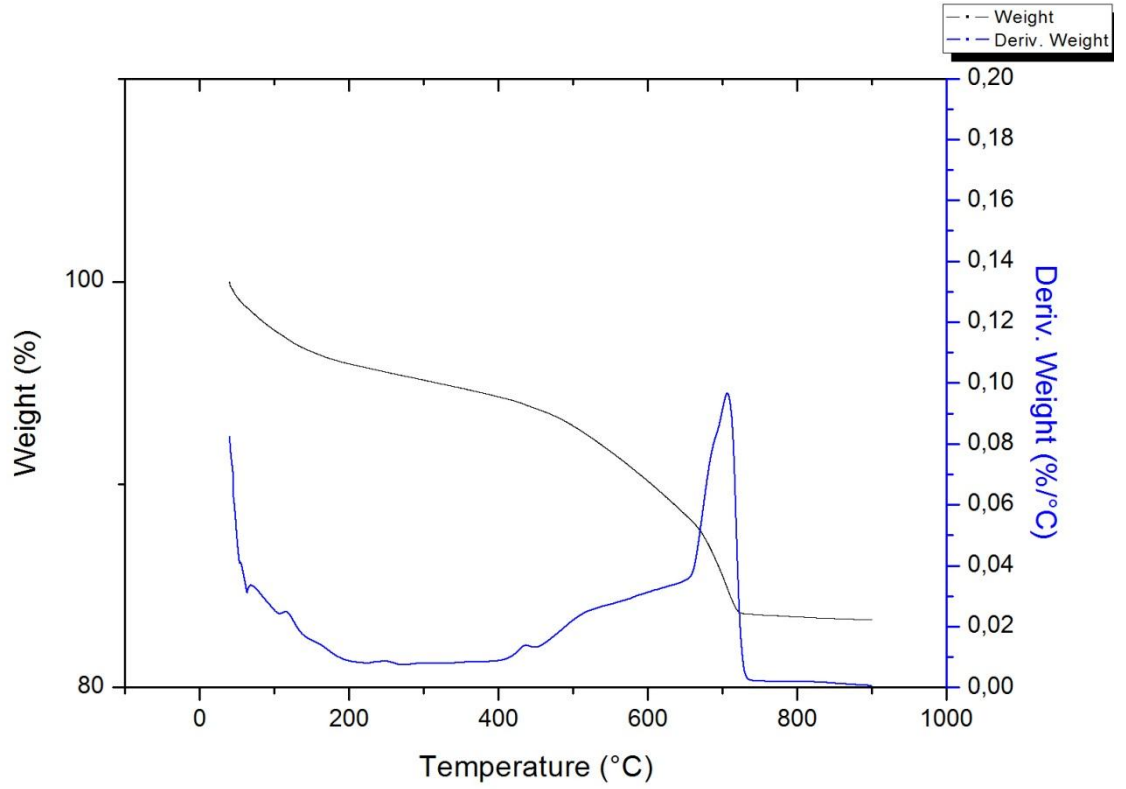
REF N CARB



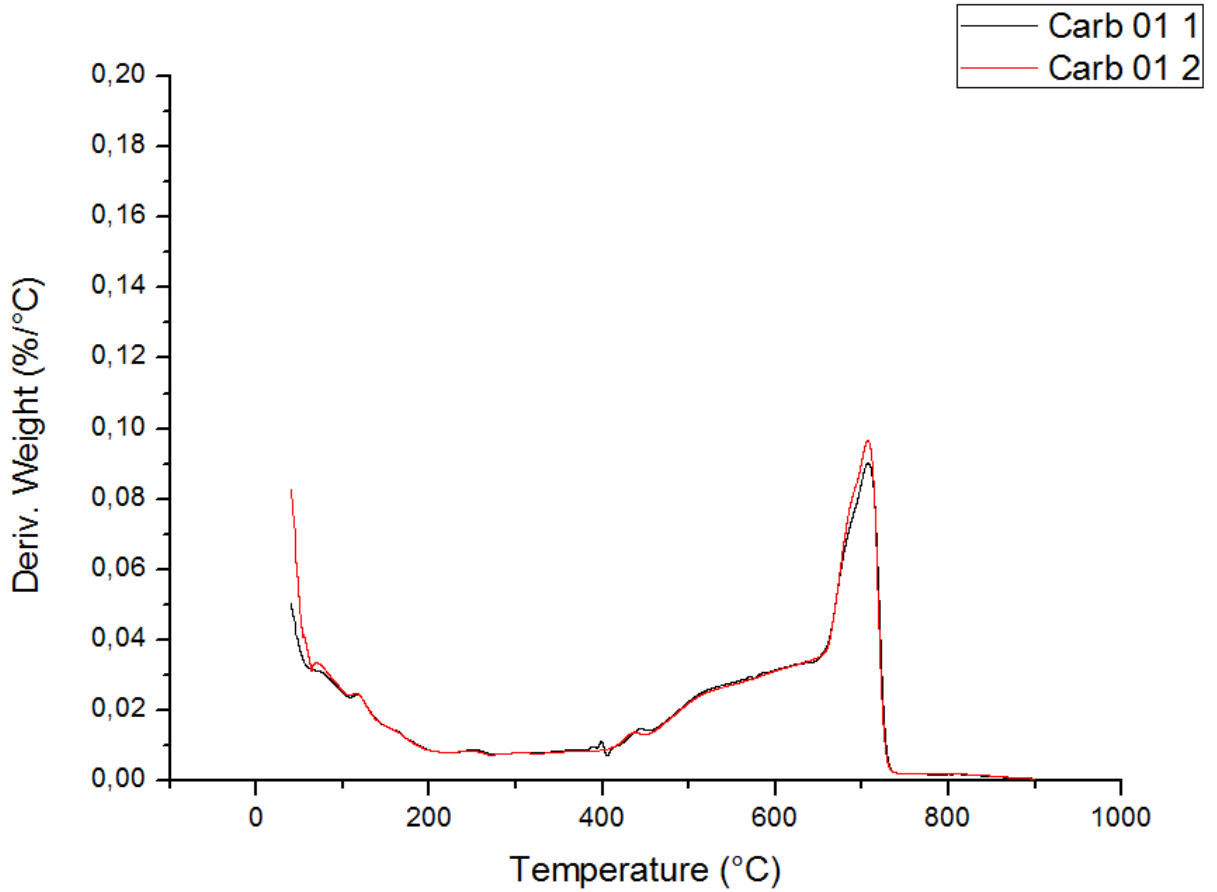
DUPLICATAS – REF N CARB



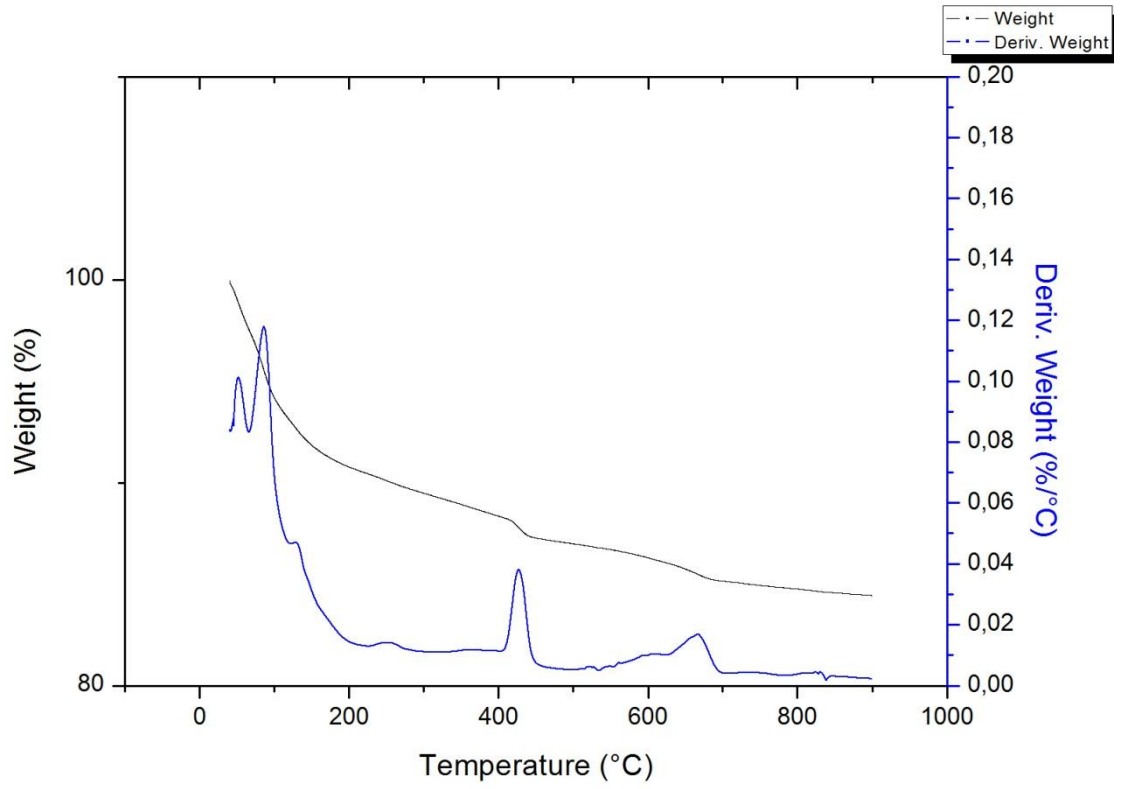
NTC 0,1 CARB



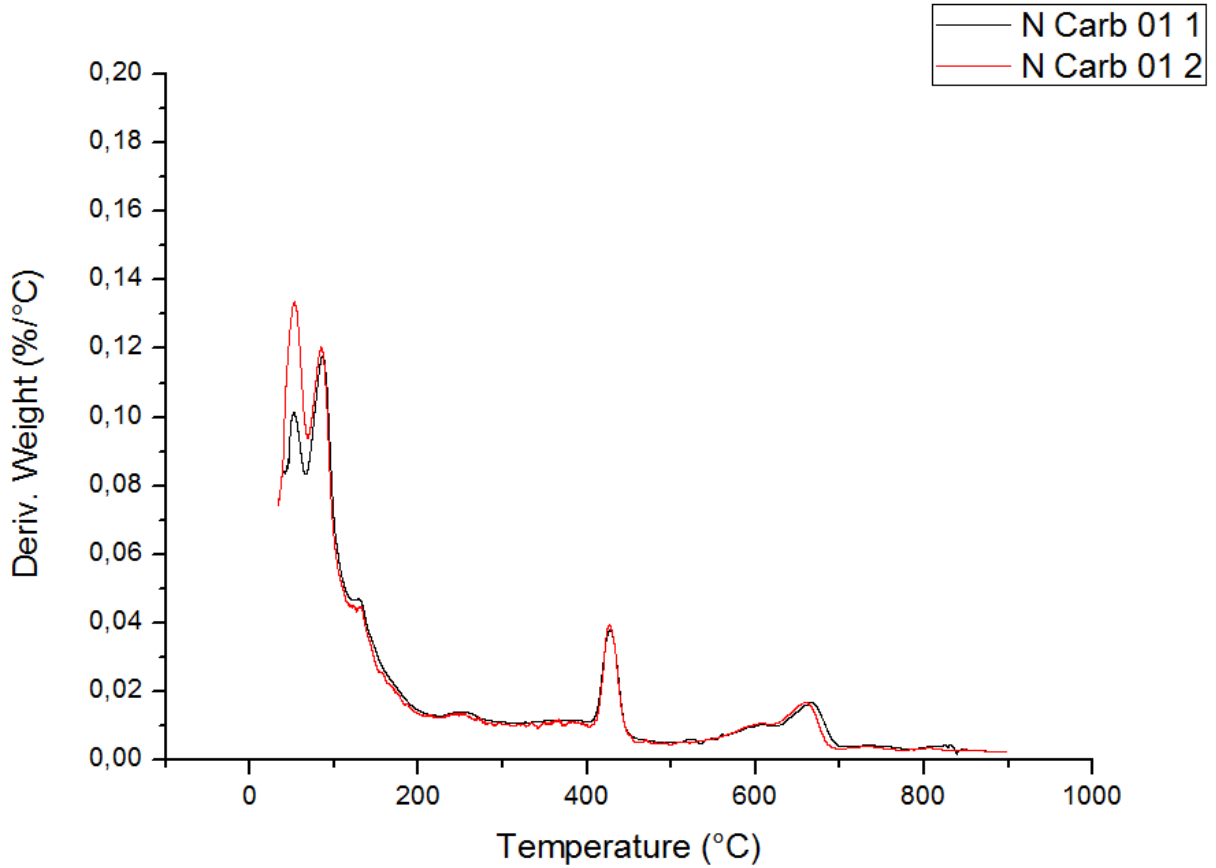
DUPLICATAS – NTC 0,1 CARB



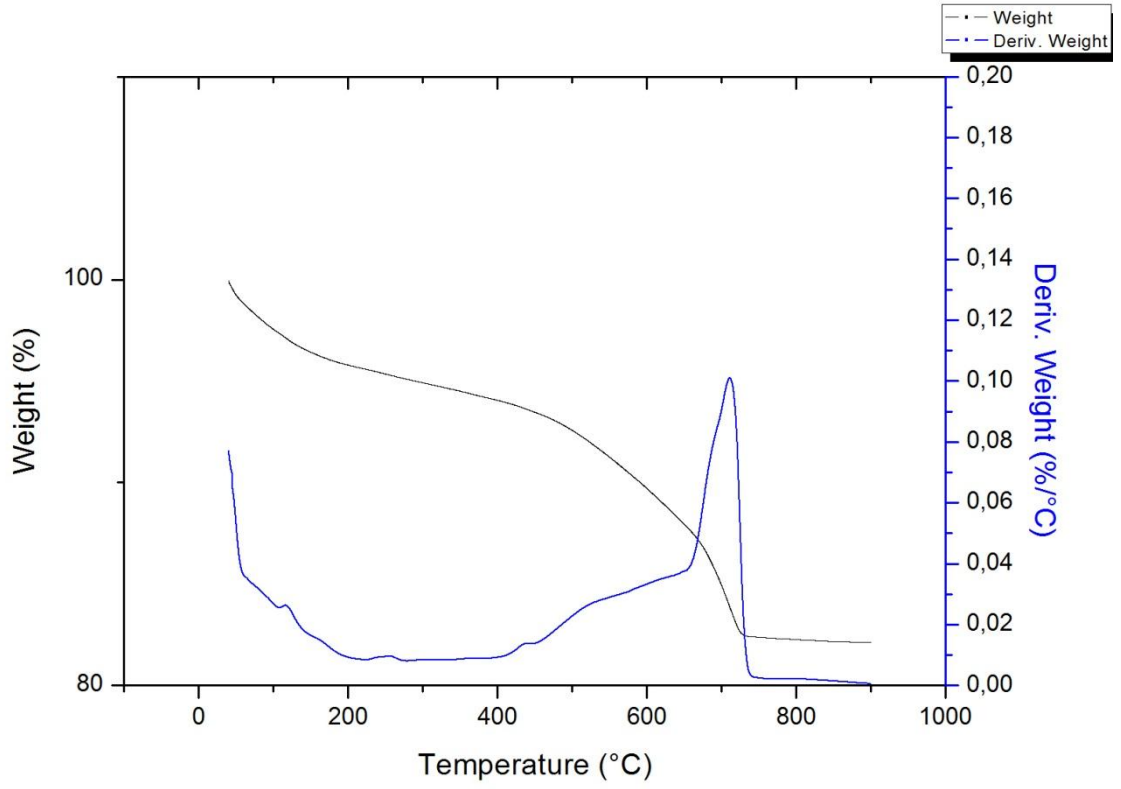
NTC 0,1 N CARB



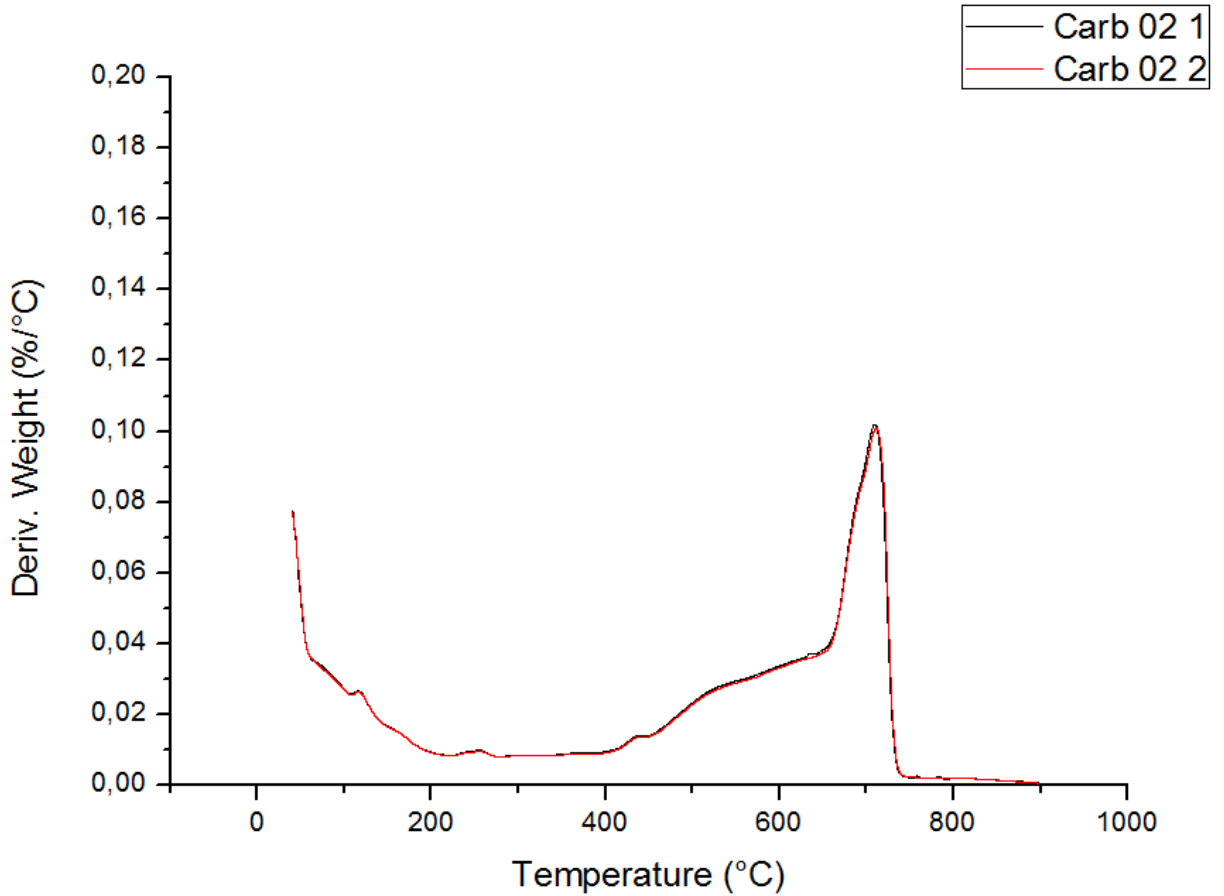
DUPLICATAS – NTC 0,1 N CARB



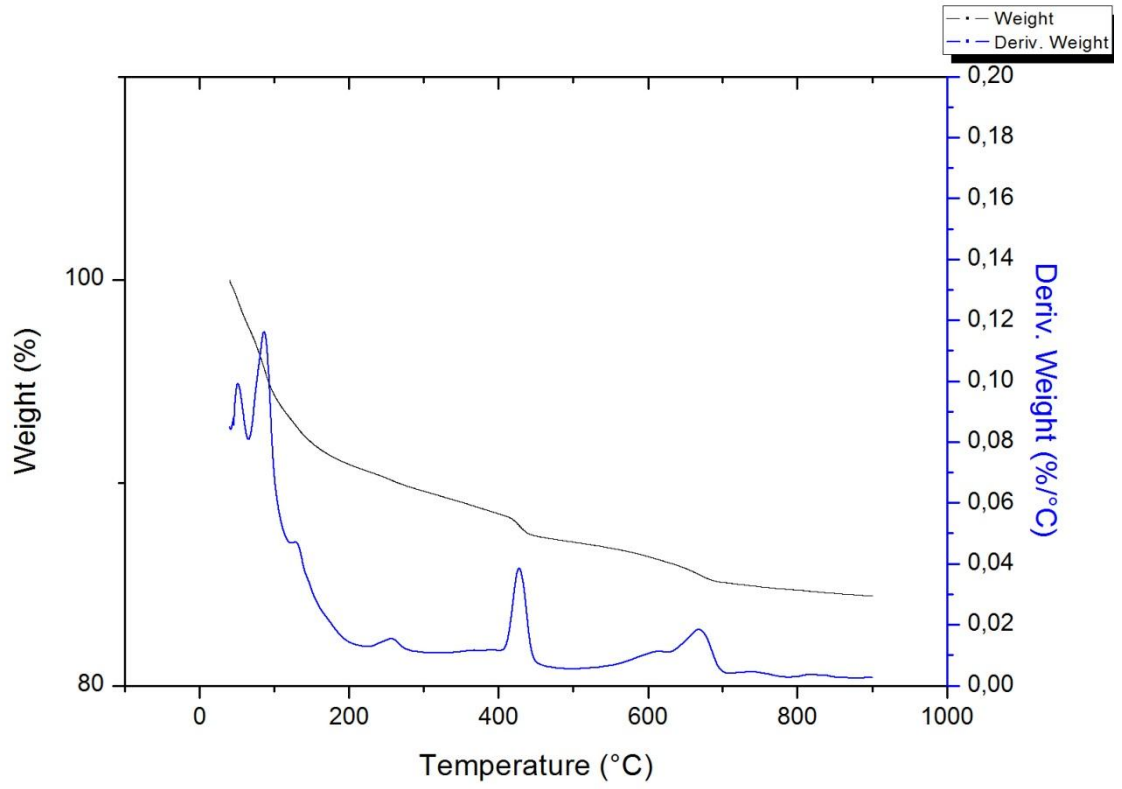
NTC 0,2 CARB



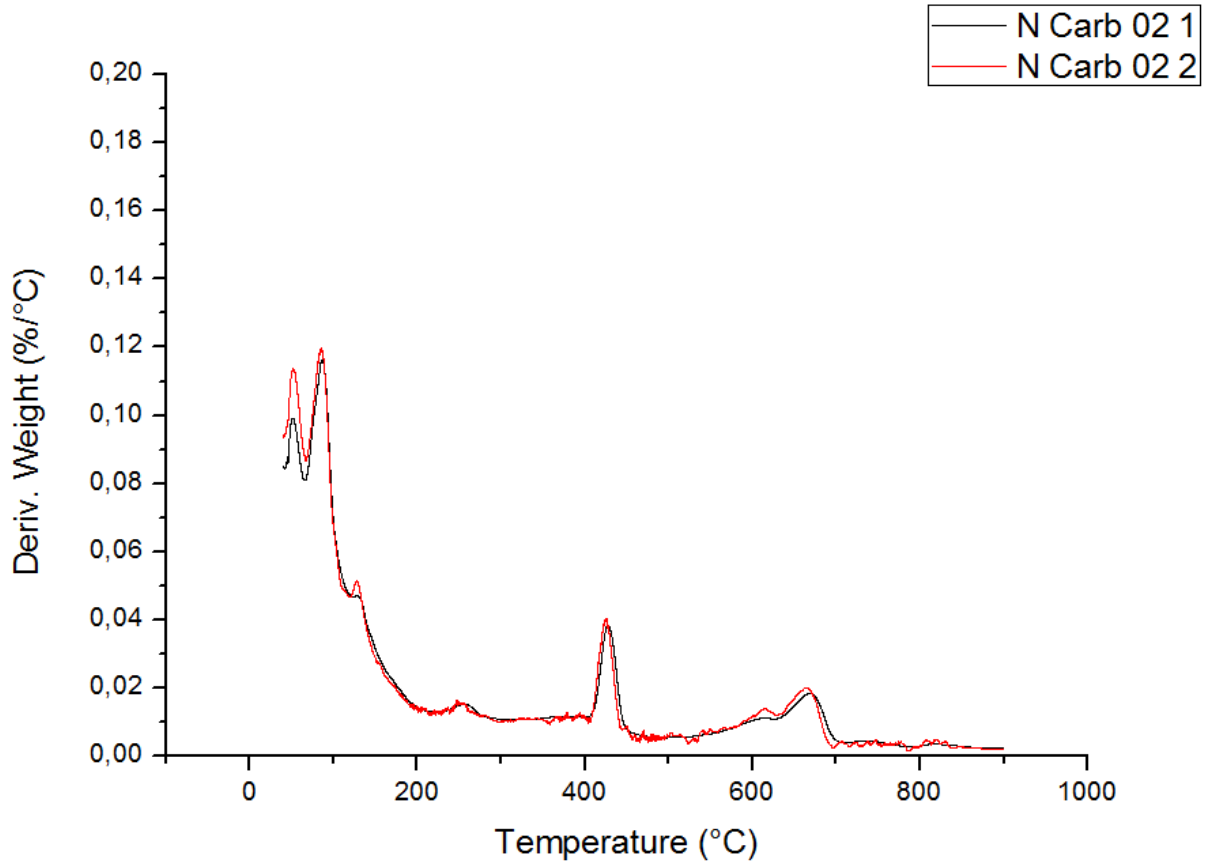
DUPLICATAS – NTC 0,2 CARB



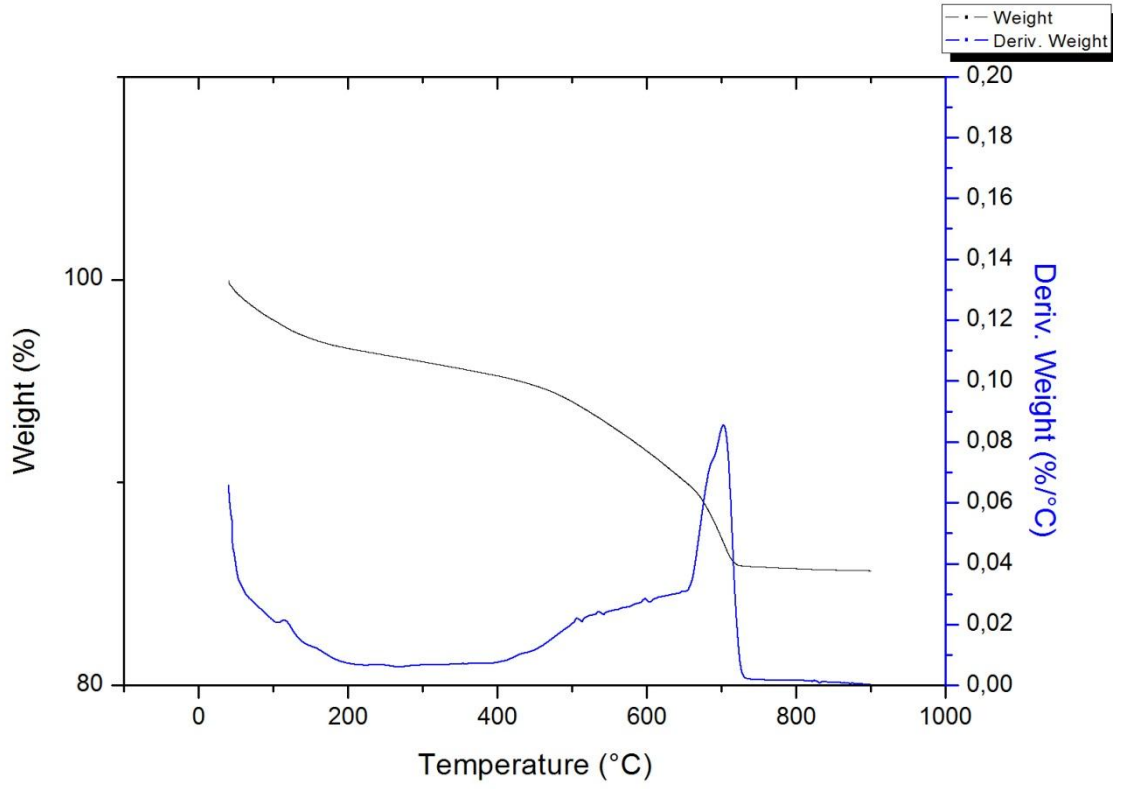
NTC 0,2 N CARB



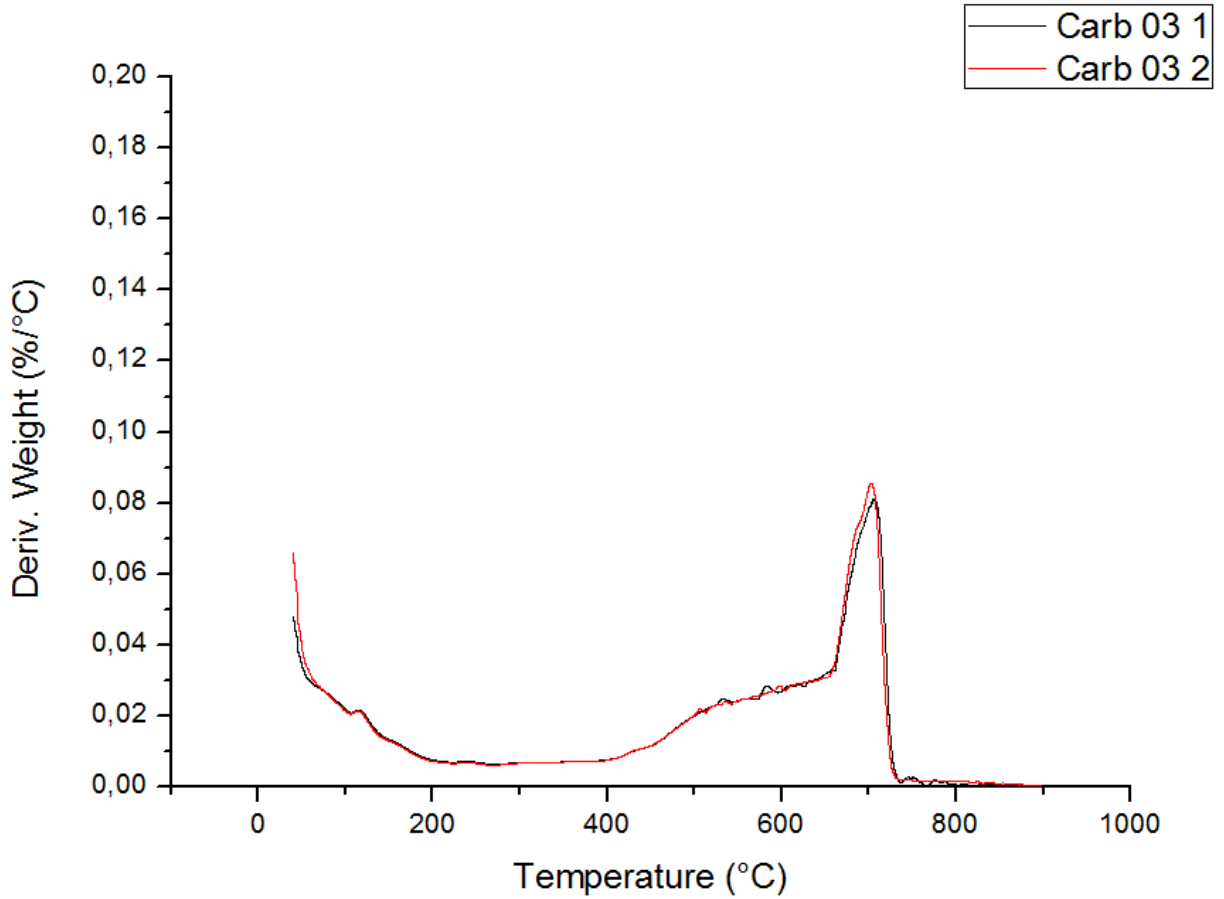
DUPLICATAS – NTC 0,2 N CARB



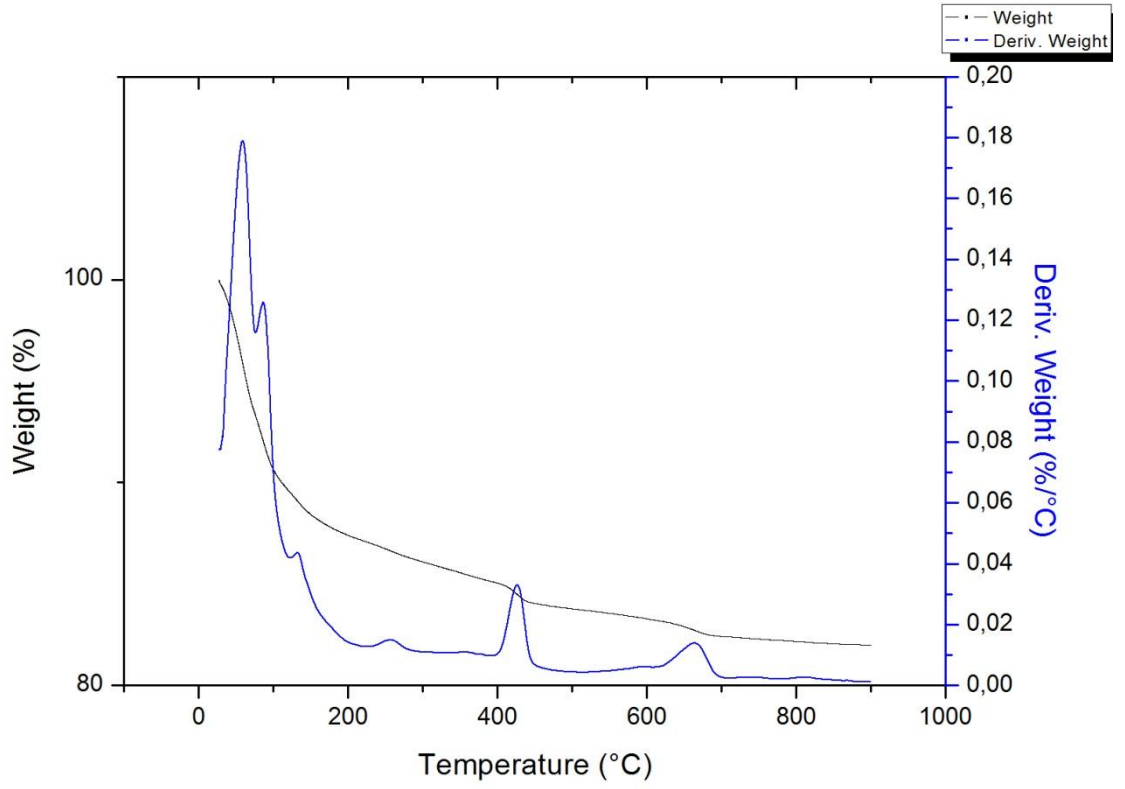
NTC 0,3 CARB



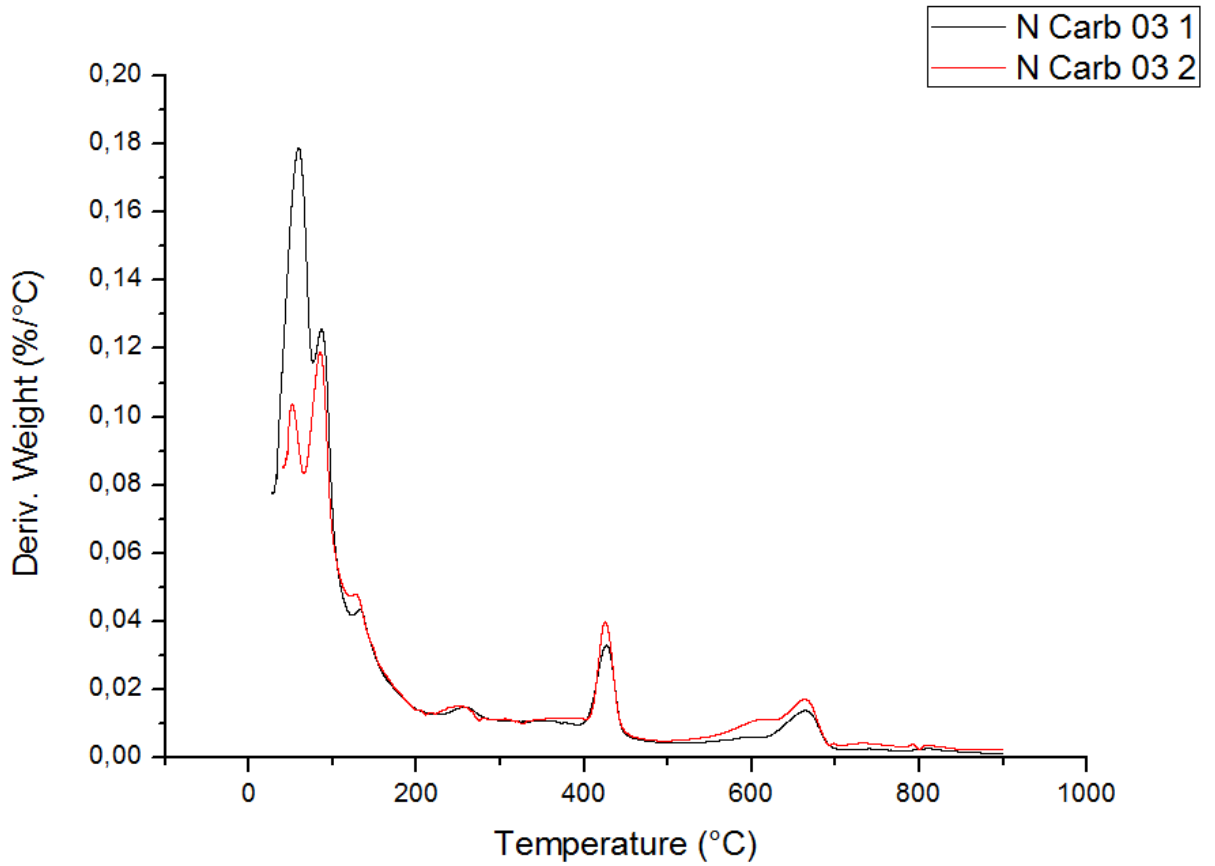
DUPLICATAS – NTC 0,3 CARB



NTC 0,3 N CARB



DUPLICATAS – NTC 0,3 N CARB



F. Resultados de resistência à tração das amostras carbonatadas

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB REF 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,49	49,99	49,66	49,55	100,84	100,82	49,67	100,83	36,05	4,58
2	49,72	49,76	49,70	49,55	99,62	99,41	49,68	99,52	30,85	3,97
3	49,97	49,89	49,90	49,93	101,15	101,17	49,92	101,16	25,69	3,24
4	50,15	49,87	49,89	50,01	99,83	99,87	49,98	99,85	33,14	4,23
5	49,47	50,08	49,91	49,75	99,21	99,62	49,80	99,42	31,97	4,11
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		4,03		4,10						
Desvio Padrão =		0,50		0,13						
Coef. variação =		12,3%		3,1%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,1 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,85	49,71	49,76	49,53	100,61	100,56	49,71	100,59	33,44	4,26
2	49,87	49,85	49,90	49,79	100,15	100,35	49,85	100,25	29,86	3,80
3	49,42	49,90	49,76	49,79	100,06	100,08	49,72	100,07	35,14	4,50
4	49,75	49,96	49,90	49,58	100,72	100,51	49,80	100,62	30,32	3,85
5	50,02	50,04	49,97	49,91	101,52	101,36	49,99	101,44	18,42	2,31
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,74		3,97						
Desvio Padrão =		0,85		0,25						
Coef. variação =		22,7%		6,3%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,2 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	49,33	50,01	49,77	49,59	99,88	99,91	49,68	99,90	13,28	1,70
2	49,94	50,30	50,07	50,06	100,19	100,12	50,09	100,16	25,15	3,19
3	50,17	49,48	49,53	49,70	100,10	99,98	49,72	100,04	19,67	2,52
4	49,90	50,39	50,07	49,91	100,53	100,43	50,07	100,48	30,20	3,82
5	49,43	50,21	49,87	49,48	99,89	100,06	49,75	99,98	35,23	4,51
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,15		3,84						
Desvio Padrão =		1,09		0,66						
Coef. variação =		34,8%		17,2%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,3 28 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
1	50,38	50,17	50,10	50,32	100,91	101,14	50,24	101,03	25,51	3,20
2	49,37	50,24	49,88	49,40	100,53	100,42	49,72	100,48	31,25	3,98
3	49,88	50,12	49,96	49,87	100,86	100,82	49,96	100,84	21,25	2,69
4	49,83	49,75	49,74	49,71	100,01	99,81	49,76	99,91	28,81	3,69
5	49,96	49,55	49,59	49,87	100,11	100,27	49,74	100,19	34,14	4,36
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,58		4,01						
Desvio Padrão =		0,66		0,34						
Coef. variação =		18,3%		8,4%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB REF 84 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
6	50,71	49,65	49,98	50,08	101,44	101,05	50,11	101,25	26,08	3,27
7	50,41	49,96	49,78	50,06	100,64	100,58	50,05	100,61	28,56	3,61
8	49,53	49,54	49,58	49,56	100,56	100,23	49,55	100,40	25,71	3,29
9	50,05	50,34	50,17	50,09	99,31	99,23	50,16	99,27	23,75	3,04
10	49,62	49,51	49,69	49,49	100,26	100,40	49,58	100,33	35,58	4,55
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,55		3,20						
Desvio Padrão =		0,60		0,14						
Coef. variação =		16,8%		4,4%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,1 84 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
6	50,38	49,98	49,97	50,25	100,45	100,75	50,15	100,60	29,77	3,76
7	49,97	49,62	49,81	49,72	100,33	100,11	49,78	100,22	22,94	2,93
8	49,99	50,25	50,07	49,74	100,19	100,24	50,01	100,22	28,52	3,62
9	49,92	49,69	49,68	49,89	100,57	100,68	49,80	100,63	36,70	4,66
10	49,88	50,20	49,98	49,78	100,24	100,22	49,96	100,23	28,61	3,64
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,72		3,67						
Desvio Padrão =		0,62		0,07						
Coef. variação =		16,6%		2,0%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,2 84 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
6	49,82	49,39	49,41	49,77	99,52	99,60	49,60	99,56	28,43	3,67
7	50,18	49,91	49,83	49,95	100,56	99,93	49,97	100,25	28,31	3,60
8	49,43	50,60	50,22	49,75	99,98	100,01	50,00	100,00	31,73	4,04
9	49,88	49,96	50,05	50,02	100,46	100,39	49,98	100,43	32,96	4,18
10	49,80	49,72	49,90	49,77	100,38	100,48	49,80	100,43	24,17	3,08
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		3,71		3,77						
Desvio Padrão =		0,43		0,24						
Coef. variação =		11,6%		6,3%						

Ficha para rompimento de corpos de prova - CARB NTC 0,3 84 dias										
# CP	Diâmetro Sup. (mm)		Diâmetro Inf. (mm)		Comprimento (mm)		Médias (mm)		Ruptura	
	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Medida 1	Medida 2	Diâm.	Comp.	Q (kN)	σ (Mpa)
6	49,26	50,02	49,86	49,85	100,41	100,44	49,75	100,43	37,89	4,83
7	49,96	50,24	50,42	50,10	100,44	100,36	50,18	100,40	34,44	4,35
8	50,00	49,80	50,05	50,33	100,08	100,04	50,05	100,06	28,46	3,62
9	49,98	50,28	50,02	49,69	100,70	100,58	49,99	100,64	33,24	4,21
10	50,18	49,89	49,76	50,09	100,65	100,60	49,98	100,63	33,79	4,28
RESUMO		5 CPs		3 CPs						
Média =		4,26		4,28						
Desvio Padrão =		0,43		0,07						
Coef. variação =		10,1%		1,7%						

G. Análise estatística dos resultados de resistência à tração das amostras carbonatadas

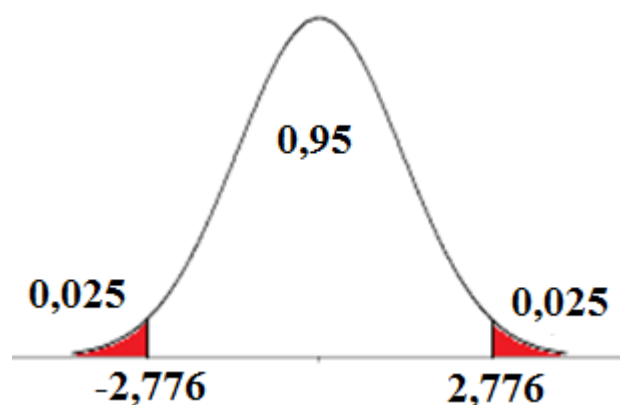
Os testes t de Student foram realizados no software Origin Pro 8 comparando as amostras contendo NTC com as amostras de referência (REF) utilizando os seguintes parâmetros:

Graus de liberdade = $2n - 2 = 2 \times 3 - 2 = 4$

Nível de confiança = 95%

$t = \pm 2,776$

Hipótese nula: as médias amostrais são iguais



Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 28 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T carb28d!REF	[1*:3*]
2nd Data Range	[Book1]T carb28d!0,1%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	4,10353	0,12777	0,07377
0,1%	3	3,97118	0,2491	0,14382
Difference		0,13235		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,81885	4	0,45885
Equal Variance NOT Assumed	0,81885	2,98422	0,47315

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,1$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 28 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb28d!REF	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb28d!0,2%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	4,10353	0,12777	0,07377
0,2%	3	3,84084	0,6593	0,38065
Difference		0,26269		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,67752	4	0,53524
Equal Variance NOT Assumed	0,67752	2,15002	0,56365

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,2$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 28 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T carb28d!REF	[1*:3*]
2nd Data Range	[Book1]T carb28d!0,3%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	4,10353	0,12777	0,07377
0,3%	3	4,01087	0,33675	0,19442
Difference		0,09266		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,44559	4	0,67895
Equal Variance NOT Assumed	0,44559	2,56416	0,69078

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{REF} = \text{NTC } 0,3$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,1 – 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb84d!REF	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb84d!0,1%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	3,19976	0,14181	0,08187
0,1%	3	3,66737	0,07757	0,04478
Difference		-0,46761		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-5,01072	4	0,00743
Equal Variance NOT Assumed	-5,01072	3,09841	0,01416

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,1$$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,2 – 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T carb84d!REF	[1*:3*]
2nd Data Range	[Book1]T carb84d!0,2%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	3,19976	0,14181	0,08187
0,2%	3	3,76786	0,23823	0,13754
Difference		-0,5681		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-3,54917	4	0,02382
Equal Variance NOT Assumed	-3,54917	3,25925	0,03335

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

Teste F para variância: REF x NTC 0,2 – 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
1st Data Range	[Book1]T carb84d!REF	[1*:3*]
2nd Data Range	[Book1]T carb84d!0,2%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	Variance
REF	3	3,19976	0,14181	0,02011
0,2%	3	3,76786	0,23823	0,05675

F Statistics

	F	Numer. DF	Denom. DF	Prob > F
	0,35434	2	2	0,52327

Null Hypothesis: Variance1/Variance2 = 1

Alternative Hypothesis: Variance1/Variance2 <> 1

At the 0.05 level, the two population variance is NOT significantly different

SD REF = SD NTC 0,2 (as variâncias são iguais)

$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,2$

Teste de hipótese t de Student: REF x NTC 0,3 – 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb84d!REF	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb84d!0,3%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
REF	3	3,19976	0,14181	0,08187
0,3%	3	4,27838	0,07297	0,04213
Difference		-1,07862		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-11,71416	4	3,03736E-4
Equal Variance NOT Assumed	-11,71416	2,98981	0,00136

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$p < 0,025 \rightarrow \text{REF} < \text{NTC } 0,3$

Teste de hipótese t de Student: REF – 28 x 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb28/84!28d REF	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb28/84!84d REF	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
28d REF	3	4,10353	0,12777	0,07377
84d REF	3	3,19976	0,14181	0,08187
Difference		0,90377		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	8,20087	4	0,0012
Equal Variance NOT Assumed	8,20087	3,9573	0,00126

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is significantly different with the test difference(0)

$$p < 0,025 \rightarrow \text{REF 28d} > \text{REF 84d}$$

Teste de hipótese t de Student: NTC 0,1 – 28 x 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb28/84!28d 0,1%	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb28/84!84d 0,1%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
28d 0,1%	3	3,97118	0,2491	0,14382
84d 0,1%	3	3,66737	0,07757	0,04478
Difference		0,30381		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	2,01693	4	0,11389
Equal Variance NOT Assumed	2,01693	2,38423	0,16028

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{NTC 0,1 28d} = \text{REF 84d}$$

Teste de hipótese t de Student: NTC 0,2 – 28 x 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb28/84!28d 0,2%	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb28/84!84d 0,2%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
28d 0,2%	3	3,84084	0,6593	0,38065
84d 0,2%	3	3,76786	0,23823	0,13754
Difference		0,07298		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	0,1803	4	0,86568
Equal Variance NOT Assumed	0,1803	2,5135	0,87044

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{NTC } 0,2 \text{ 28d} = \text{REF } 84\text{d}$$

Teste de hipótese t de Student: NTC 0,3 – 28 x 84 dias de carbonatação

Input Data

	Data	Range
Group Range	[Book1]T carb28/84!28d 0,3%	[1*:3*]
Data Range	[Book1]T carb28/84!84d 0,3%	[1*:3*]

Descriptive Statistics

	N	Mean	SD	SEM
28d 0,3%	3	4,01087	0,33675	0,19442
84d 0,3%	3	4,27838	0,07297	0,04213
Difference		-0,2675		

t-Test Statistics

	t Statistic	DF	Prob> t
Equal Variance Assumed	-1,34469	4	0,24991
Equal Variance NOT Assumed	-1,34469	2,18743	0,30116

Null Hypothesis: mean1-mean2 = 0

Alternative Hypothesis: mean1-mean2 <> 0

At the 0.05 level, the difference of the population means is NOT significantly different with the test difference(0)

$$p > 0,025 \rightarrow \text{NTC } 0,3 \text{ 28d} = \text{REF } 84\text{d}$$