

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CONSTRUÇÃO CIVIL**

**ESTUDO DO AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO EM**  
**COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS PRODUZIDOS COM BAIXOS TEORES**  
**DE ADITIVOS INCORPORADORES DE AR**

Priscilla Coelho Cordeiro

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG  
Dezembro/2018

**PRISCILLA COELHO CORDEIRO**

**ESTUDO DO AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO EM  
COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS PRODUZIDOS COM BAIXOS TEORES  
DE ADITIVOS INCORPORADORES DE AR**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Construção Civil. Área de concentração: Construção Civil. Linha de pesquisa: Materiais cimentícios.

Orientador: Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia da UFMG

2018

C794e

Cordeiro, Priscilla Coelho.

Estudo do avanço da frente de carbonatação em compósitos cimentícios produzidos com baixos teores de aditivos incorporadores de ar [manuscrito] / Priscilla Coelho Cordeiro. – 2018.

xxv, 137 f., enc.: il.

Orientador: Aldo Giuntini de Magalhães.

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

Bibliografia: f. 130-137.

1. Construção civil - Teses. 2. Materiais de construção - Teses.  
3. Carbonatação - Teses. I. Magalhães, Aldo Giuntini de. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 691(043)


PRISCILLA COELHO CORDEIRO

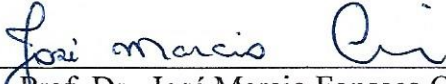
**"ESTUDO DO AVANÇO DA FRENTE DE CARBONATAÇÃO EM  
COMPÓSITOS CIMENTÍCIOS PRODUZIDOS COM BAIXOS TEORES DE  
ADITIVOS INCORPORADORES DE AR"**

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

Belo Horizonte, 13 de dezembro de 2018

BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Aldo Giuntini de Magalhães  
Orientador  
UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. José Marcio Fonseca Calixto  
UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Fabrício Vieira de Andrade  
UNIFEI

Eu dedico esse trabalho a todos os que estiveram ao meu lado, me ajudando e me dando suporte ao longo dessa caminhada. Certamente o caminho foi mais leve com o apoio de vocês. Dizem que se você quiser ir rápido, vá sozinho. Se quiser ir longe, vá acompanhado. Para mim a única forma de chegar em algum lugar é trilhando o caminho com pessoas especiais, seja para ir rápido ou longe.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Mary e Luiz, por tudo o que eles fizeram para eu tivesse uma boa formação e por sempre acreditarem em mim. Aos meus irmãos, Débora e Haniel, agradeço pelo companheirismo, apoio e amizade. Ao meu marido, Willian, agradeço pela paciência, motivação e cuidado.

Agradeço a todos os amigos pelo apoio, conselhos, conversas e momentos de descontração que foram essenciais durante esses últimos anos.

Agradeço também à equipe de alunos de Iniciação Científica, por toda a colaboração e ajuda em especial ao Ruan, que foi meu companheiro de laboratório do primeiro ao último ensaio.

Ao meu orientador, professor Dr. Aldo, agradeço pelo incentivo, ensino e por me motivar a dar o meu melhor durante a execução do trabalho.

Agradeço à diretoria e companheiros de trabalho da RMG Engenharia pelo incentivo e apoio ao desenvolvimento dessa pesquisa.

Às equipes do Centro de Microscopia da UFMG, do Laboratório de Biomateriais da Escola de Engenharia da UFMG e do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA) agradeço por participarem do processo de caracterização das amostras e análises micro estruturais. Ao Laboratório de Materiais Cimentícios da Escola de Engenharia da UFMG (LabMac) pelo fornecimento da infraestrutura necessária para a realização dos ensaios e a todos os professores e funcionários do Departamento de Materiais da UFMG agradeço por toda ajuda, instrução e tempo dedicado.

Agradeço às empresas e equipe da Holcim e MC-Bauchemie pelo fornecimento de amostras e apoio técnico.

Agradeço a Deus por ter colocado todas essas pessoas maravilhosas no meu caminho, por ser o doador da vida, minha fonte de sabedoria e meu porto seguro.

“Consagre ao Senhor tudo o que você faz, e os seus  
planos serão bem sucedidos”.

Provérbios 16:3.

“Construímos muros demais e pontes de menos”.

Isaac Newton.

## RESUMO

O uso de aditivos incorporadores de ar na produção de compósitos de matriz cimentícia usualmente se dá com o intuito de melhorar o desempenho destes quando submetidos a ciclos de gelo e degelo, além serem capazes de aumentar sua fluidez e sua trabalhabilidade no estado fresco, permitindo a redução da quantidade de água utilizada no traço. Entretanto, o ar incorporado pode ser também capaz de reduzir a absorção de líquidos por capilaridade no material e de diminuir a conectividade de sua estrutura de vazios, produzindo uma redução da difusibilidade de fluidos, sendo possível, deste modo, serem utilizados sem o comprometimento da vida útil das estruturas de concreto armado. O presente estudo buscou avaliar o efeito do uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens no avanço da frente de carbonatação, uma vez que a velocidade com que tal fenômeno ocorre está condicionada a fatores que estão diretamente relacionados à sua composição, às condições de exposição e às características de sua microestrutura. Neste contexto, realizou-se o acompanhamento do avanço da frente de carbonatação e da variação do potencial hidrogeniônico (pH) de corpos de prova (CPs) cilíndricos de argamassa com dimensão padrão de (5 x 10) cm, dosados com três diferentes tipos de aditivos incorporadores de ar, mantendo-se, para todos os traços, o mesmo índice de consistência normal conforme procedimento especificado na NBR 7215:1996. O traço de referência, sem uso de aditivos, foi elaborado tomando-se como base as recomendações desta mesma norma, adotando-se uma relação água/cimento igual a 0,48. Foi realizada a medição do teor de ar no estado fresco para todos os traços. A espectrometria de massa com ionização por electrospray (ESI-MS) indicou que os três aditivos utilizados são à base de lauril éter sulfato de sódio. Ensaios de caracterização da resistência à compressão dos traços estudados, foram realizados nas idades de 3, 7 e 28 dias. Os corpos de prova, submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada aos 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias, foram acondicionados em câmara de carbonatação, tomando-se como referência os padrões normativos estabelecidos na ISO 1920-12:2015, paralelamente à medição da variação do pH na superfície do compósito cimentício, utilizando-se equipamento específico para este fim. Foi possível acompanhar também a variação do pH dos CPs ao longo das idades. Os resultados obtidos acusaram uma pequena redução na resistência à compressão nos traços em que foram utilizados os aditivos incorporadores de ar, e uma equivalência na velocidade de avanço da frente de carbonatação em relação ao traço de referência para um dos aditivos utilizados após 126 de exposição em câmara. Os traços com dois aditivos apresentaram menor taxa de carbonatação que o traço de referência, porém até os 98 dias de ensaios acelerados os quatro traços estudados foram considerados estatisticamente iguais. Após 126 dias de exposição em câmara, foram realizados ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microtomografia Computadorizada (Micro-CT). Os resultados indicam que o traço de referência apresentou uma porosidade (%) maior e maior diâmetro médio dos poros em relação aos traços com aditivo incorporador de ar.

*Palavra-Chave: compósitos cimentícios, carbonatação acelerada, aditivos incorporadores de ar*



## ABSTRACT

The use of air entraining admixtures in the production of cementitious matrix composites usually occurs with the purpose of improving their performance when subjected to freeze-thaw cycles, as well as being able to increase its fluidity and workability in the fresh state, allowing the reduction of the amount of water used in the mix. However, the air entraining may also be capable of reducing the absorption of liquids by capillarity in the material and of diminishing the connectivity of its void structure, producing a reduction of the diffusibility of fluids, thus being possible to be used without compromising the service life of reinforced concrete structures. The present study sought to evaluate the effect of the use in low dosage of air entraining admixtures in the advance of the carbonation front, since the speed with which this phenomenon occurs is conditioned to factors that are directly related to its composition, the exposure conditions and the characteristics of its microstructure. In this context, the advance of the carbonation front and the hydrogenation potential (pH) of cylindrical test specimens (CPs) of mortar with a standard dimension of (5 x 10) cm, measured with three different types of air entraining admixtures, maintaining for all mixes the same index of normal consistency according to the procedure specified in NBR 7215: 1996. The reference mix, without additives, was elaborated based on the recommendations of this same standard, adopting a water / cement ratio of 0,48. Measurement of air content in fresh mortar was performed for all mixes. Electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) indicated that the three admixtures used are sodium lauryl ether sulfate. Characterization tests of the compressive strength of the studied mixes were performed at the ages of 3, 7 and 28 days. The test specimens, submitted to the accelerated carbonation test at 14, 28, 42, 56, 70, 98 and 126 days, were packed in a carbonation chamber, taking as reference the normative standards established in ISO 1920-12:2015 , parallel to the measurement of the pH variation on the surface of the cementitious composite, using specific equipment for this purpose. It was also possible to monitor the pH variation of CPs throughout the ages. The results obtained showed a small reduction in the compressive strength in the mixes in which the air entraining admixtures were used, and an equivalence in the rate of advance of the carbonation front in relation to the reference mix for one of the admixtures used after exposure in chamber. The mixes with two admixtures presented a lower rate of carbonation than the reference mix, but until the 98 days of accelerated tests the four mixes studied were considered statistically equal. After 126 days of exposure in the chamber, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Computerized Microtomography (Micro-CT) were performed. The results indicate that the reference mix presented a higher porosity (%) and a larger average pore diameter in relation to the traces with air incorporating additive.

*Keywords: cementitious composites, accelerated carbonation, air entraining admixtures*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Representação da célula padrão: (a) representação da polidispersidade típica do sistema de ar incorporado em materiais cimentícios; (b) premissa da estrutura de vazios por métodos fornecidos pela ASTM C457; (c) definição do fator de espaçamento (L) para uma célula unitária .....	10
Figura 2.2 - Esquema de capilaridade e "absorção" de água por difusão de ar: (a) Poros e conexão entre os poros sem água; (b) Poros sem água e conexão entre os poros saturada; (c) Poros menores saturados e poros maiores sendo preenchidos lentamente .....	
Figura 2.3 - Difusão do CO <sub>2</sub> nos poros do concreto .....	13
Figura 2.4 - Câmara de carbonatação de Hamada .....	16
Figura 2.5 - Ensaio de MEV em um concreto com relação a/c = 0,5 sem adição de ar (a) e com relação a/c = 0,5 com 4.4% de ar (b) .....	31
Figura 2.6 - Influência da relação a/c, ar incorporado e consumo de cimento na resistência.....	33
Figura 2.7 - Imagens geradas por $\mu$ -CT para corpos de prova não carbonatados e submetidos a carbonatação acelerada por 14 dias .....	38
Figura 2.8 - Ensaios MEV realizados em corpos de prova de concreto (a) não carbonatado, em amostras submetidas a carbonatação acelerada durante 7 dias com concentração de CO <sub>2</sub> igual a (b) 10%, (c) 20% e (d) 50% .....	39
Figura 3.1 - Distribuição granulométrica do CP V-ARI representando os percentuais cumulativos passantes .....	43
Figura 3.2 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 1 .....	45
Figura 3.3 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 2 .....	46
Figura 3.4 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 3 .....	46
Figura 3.5 - Espectro de solução aquosa de lauril éter sulfato de sódio - ESI(-)-MS .	46
Figura 3.6 - Estrutura química do dodecil éter sulfato de sódio (m/z 265) [1], e de um éter derivado do dodecil (m/z 309) [2] .....	47
Figura 3.7 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 1 .....	48
Figura 3.8 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 2 .....	48

Figura 3.9 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 3 .....	48
Figura 3.10 - Espectro de solução aquosa de lauril éter sulfato de sódio - ESI(+)-MS	48
Figura 3.11 - Equipamentos utilizados na moldagem dos corpos de prova: (a) Argamassadeira utilizada na mistura; (b) Mesa vibratória utilizada no adensamento .....	56
Figura 3.12 - Corpos de prova após moldagem, na câmara úmida .....	57
Figura 3.13 - Aparelho utilizado para determinação da consistência da argamassa normal .....	59
Figura 3.14 - (a) Enchimento do molde com argamassa e (b) massa após a retirada do molde .....	59
Figura 3.15 - (a) Massa após o espalhamento e (b) medição do diâmetro da massa espalhada .....	60
Figura 3.16 - Medidor de ar incorporado à argamassa .....	61
Figura 3.17 - Estufa a vácuo utilizada nos ensaios .....	63
Figura 3.18 - CPs envoltos em filme de PVC .....	63
Figura 3.19 - Perda de massa e redução do teor de umidade dos CPS em função do tempo de secagem (a) Curva de secagem do traço REF-S; (b) curva de secagem do traço IAR1-S; (c) Curva de secagem do traço IAR2-S; (d) Curva de secagem do traço IAR3-S .....	65
Figura 3.20 - (a) Curva de secagem do traço REF-P saturado; (b) curva de secagem do traço REF-P .....	67
Figura 3.21 - (a) Curva de secagem do traço IAR1-P saturado e (b) curva de secagem do traço IAR1-P .....	67
Figura 3.22 - Variação da massa na estufa a vácuo dos corpos de prova submetidos a cura submersa .....	68
Figura 3.23 - Condições de exposição dos corpos de prova no interior da câmara de carbonatação .....	69
Figura 3.24 - Esquema de corte dos corpos de prova: (a) corpo de prova (5 x 10) cm inteiro; (b) corte transversal na metade da altura do corpo de prova; (c) corte longitudinal na direção diametral da metade inferior do corpo de prova .....	70
Figura 3.25 - (a) Soluções de calibração, (b) aparelho sendo calibrado e (c) medição do pH no topo do corpo de prova .....	74

Figura 3.26 - Medições realizadas em cada corpo de prova .....	74
Figura 3.27 - Amostra para ensaios MEV .....	75
Figura 3.28 - Amostras preparadas para ensaios MEV .....	75
Figura 3.29 - Indicação das regiões do corpo de prova analisadas por MEV .....	76
Figura 3.30 - Amostra para ensaio $\mu$ -CT .....	77
Figura 4.1 - Resistência média à compressão dos traços REF, IAR1, IAR2 e IAR3 e respectivas incertezas .....	85
Figura 4.2 - pH médio dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa (a) Topo e (b) Base .....	87
Figura 4.3 - pH médio dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico (a) Topo e (b) Base .....	88
Figura 4.4 - pH interno (meio) e pH externo (base e topo) e após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura submersa .....	90
Figura 4.5 - Corpos de prova no interior da câmara .....	91
Figura 4.6 - pH externo (topo e base) e interno (meio) após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura com filme plástico .....	92
Figura 4.7 - Comparativo dos valores de pH externo (topo e base) e interno (meio) após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura submersa (S) e cura com revestimento plástico (P) .	93
Figura 4.8 - Profundidade média de carbonatação para (a) cura com filme plástico e (b) cura submersa .....	98
Figura 4.9 - <i>Boxplot</i> para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico (gráfico superior) e cura submersa (gráfico inferior) .....	99
Figura 4.10 - Cura submersa em água (S.A.) – Traço padrão (REF-S) e com aditivos (IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias) .....	104
Figura 4.11 - Cura em câmara úmida com revestimento em plástico (RP) – Traço padrão (REF-P) e traço com aditivo (IAR1-P) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias) .....	106
Figura 4.12 - Cura submersa em água (S) e Cura em câmara úmida com revestimento em plástico (P) – Traço padrão (REF) e traço com aditivo 1 (IAR1) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias) .....	107

Figura 4.13 - Variação da massa dos corpos de prova após acondicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura submersa: (a) REF-S, (b) IAR1-S .....	110
Figura 4.14 - Variação da massa dos corpos de prova após acondicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura submersa: (a) IAR2-S, (b) IAR3-S .....	110
Figura 4.15 - Variação da massa dos corpos de prova após acondicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico: (a) REF-P, (b) IAR1-P .....	110
Figura 4.16 - Imagens MEV extraídas da região central (não carbonatada) da amostra para o traço de referência (REF-S) nas seguintes ampliações: (a) 40x, (b) 200x, (c) 500x, (d) 1.000x, (e) 3.500x, (f) 5.000x, (g) 10.000x, (h) 20.000x, (i) 50.000x .....	119
Figura 4.17 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção próxima à borda com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P .....	120
Figura 4.18 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção central do corpo de prova com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P .....	120
Figura 4.19 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção próxima à borda com ampliação de 50.000 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P .....	121
Figura 4.20 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção central do corpo de prova com ampliação de 50.000 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P .....	122
Figura 4.21 - $\mu$ -CT amostras submetidas a cura submersa, frequência e tamanho dos poros: REF-S (a), IAR1-S (b), IAR2-S (c) e IAR3-S (d) .....	125
Figura 4.22 - $\mu$ -CT amostras submetidas a cura com plástico, distribuição e tamanho dos poros: REF-P (a) e IAR1-P (b) .....	125

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Teor de ar incorporado.....	35
Tabela 3.1 - Propriedades físicas do cimento CP V - ARI utilizado .....	42
Tabela 3.2 - Composição química do cimento CP V - ARI utilizado .....	43
Tabela 3.3 - Esquema de ensaios resistência à compressão axial (1ª Etapa) .....	52
Tabela 3.4 - Corpos de prova moldados para os testes de condicionamento (2ª Etapa) .....	52
Tabela 3.5 - Corpos de prova moldados para os ensaios de carbonatação acelerada submetidos a cura submersa (3ª Etapa) .....	53
Tabela 3.6 - Corpos de prova moldados para os ensaios de carbonatação acelerada e cura em câmara úmida com revestimento utilizando-se filme plástico (4ª Etapa) .....	53
Tabela 3.7 - Quantidade de materiais para o traço REF .....	54
Tabela 3.8 - Quantidade de materiais para o traço IAR1 .....	54
Tabela 3.9 - Quantidade de materiais para o traço IAR2 .....	55
Tabela 3.10 - Quantidade de materiais para o traço IAR3 .....	55
Tabela 3.11 - Tolerância de tempo de rompimento em função da idade de ensaio .....	61
Tabela 3.12 - Teor de umidade dos corpos de prova ao ingressar na câmara de carbonatação .....	68
Tabela 4.1 - Resultados obtidos para o Índice de Consistência dos traços em análise	83
Tabela 4.2 - Resultados da medição do teor de ar incorporado pelo método pressométrico .....	83
Tabela 4.3 - Resumo da média de resistência a compressão (MPa) .....	84
Tabela 4.4 - pH médio do topo dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa .....	86
Tabela 4.5 - pH médio da base dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa .....	85
Tabela 4.6 - pH médio do topo dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico .....	87
Tabela 4.7 - pH médio da base dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico .....	87

Tabela 4.8 - pH médio dos CPs do traço REF-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	89
Tabela 4.9 - pH médio dos CPs do traço IAR1-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	89
Tabela 4.10 - pH médio dos CPs do traço IAR2-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	89
Tabela 4.11 - pH médio dos CPs do traço IAR3-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	90
Tabela 4.12 - pH médio dos CPs do traço REF-P ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	91
Tabela 4.13 - pH médio dos CPs do traço IAR1-P ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada .....	92
Tabela 4.14 - Profundidade de carbonatação medida nos CPs submetidos a cura Submersa após a aplicação da solução de fenolftaleína .....	94
Tabela 4.15 - Profundidade de carbonatação medida nos CPs submetidos a cura com filme plástico após a aplicação da solução de fenolftaleína .....	97
Tabela 4.16 - Testes de efeitos do modelo .....	100
Tabela 4.17 - Comparação 2 a 2 para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico .....	101
Tabela 4.18 - Comparação 2 a 2 para os corpos de prova submetidos a cura submersa	102
Tabela 4.19 - Taxa de carbonatação nos traços submetidos a cura submersa .....	103
Tabela 4.20 - Taxa de carbonatação nos traços submetidos a cura com filme plástico	105
Tabela 4.21 - Massas medidas para traço REF-S .....	108
Tabela 4.22 - Massas normalizadas para traço REF-S .....	109
Tabela 4.23 - Resumo das massas normalizadas .....	111
Tabela 4.24 - Massa normalizada e umidade obtida a partir dos testes de secagem ...	112
Tabela 4.25 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço REF-S .....	113
Tabela 4.26 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR1-S .....	113
Tabela 4.27 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR2-S .....	113
Tabela 4.28 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR3-S.....	113
Tabela 4.29 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço REF-P.....	113
Tabela 4.30 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR1-P.....	114

Tabela 4.31 - Determinação do teor de umidade médio no início dos ensaios de carbonatação acelerada e umidade de estabilização .....	114
Tabela 4.32 - Massa de estabilização e umidade de estabilização para os CPs do teste de secagem .....	115
Tabela 4.33 – Análise estatística da correlação entre a variação da umidade interna dos corpos de prova e a profundidade de carbonatação .....	117
Tabela 4.34 - Relação entre ampliação da imagem e a escala utilizada na imagem ....	118
Tabela 4.35 - Dados obtidos através de $\mu$ -CT para os corpos de prova submetidos a cura submersa (S) e cura com revestimento plástico (P) .....	126
Tabela 4.36 - Porosidade total (%), densidade de conectividade, taxa de carbonatação (kc), teor de ar (%), relação a/c e quantidade de aditivo utilizada (g) .....	126
Tabela 4.37 - Correlações entre os dados experimentais obtidos .....	127



## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1 - Comparação entre procedimentos de ensaios de carbonatação normatizados (Parte 1) .....	21
Quadro 2.2 - Comparação entre procedimentos de ensaios de carbonatação normatizados (Parte 2) .....	21
Quadro 2.3 - Breve história do uso de aditivos .....	31
Quadro 2.4 - Teores de aditivo (%) em relação à massa de cimento encontrados na literatura.....	32
Quadro 3.1 - Frações granulométricas da areia utilizada e massa específica obtida ...	44
Quadro 3.2 - Dados técnicos dos aditivos Tipo 1 e Tipo 2 .....	49
Quadro 3.3 - Dados técnicos do aditivo Tipo 3 .....	50
Quadro 3.4 - Tempos de adensamento das camadas dos CPs (5 x 10) cm para cada traço .....	56
Quadro 4.1 - Frente de carbonatação nos CPs submetidos a cura submersa aferida com fenolftaleína .....	95
Quadro 4.2 - Frente de carbonatação nos CPs submetidos a cura com filme plástico aferida com fenolftaleína .....	96
Quadro 4.3 - $\mu$ -CT amostras submetidas a cura submersa: Imagens 3D e Estrutura de poros .....	123
Quadro 4.4 - $\mu$ -CT amostras submetidas a cura com plástico: Imagens 3D e Estrutura de poros .....	124

**LISTA DE UNIDADES**

%	Por cento
$\mu\text{m}$	Micrometro
cm	Centímetro
$\text{cm}^2$	Centímetro quadrado
$\text{cm}^2/\text{g}$	Centímetro quadrado por grama
$\text{cm}^3$	Centímetro cúbico
$\text{cm}^3/\text{mol}$	Centímetro cúbico por mol
g	Gramma
$\text{g}/\text{cm}^3$	Gramma por centímetro cúbico
$\text{g}/\text{m}^3$	Gramma por metro cúbico
$\text{kg}/\text{m}^4$	Quilograma por metro elevado a quatro
km	Kilômetro
kPA	kilopascal
kV	Quilovoltagem
m	Metro
$\text{m}^2$	Metro ao quadrado
$\text{m}^2/\text{s}$	Metro ao quadrado por segundos
$\text{m}^3$	Metro cúbico
mm	Milímetro
mol	Mol
$\text{moles}/\text{m}^4$	Moles por metro elevado a quatro
MPa	Megapascal
MPa/s	Magapascal por segundo
nm	Nanômetro
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
s	Segundos

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

$\mu$ -CT	Microtomografia de raios X
2D	Duas dimensões
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACIC	American Concrete Institute Committee
ARI	Alta resistência inicial
ASTM	American Society for Testing and Materials
BS EN	British Standard European Norm
BSE	Elétrons retroespalhados
CEB	Comité Euro-International du Béton
CEN	Comité Européen de Normalisation
COPASA	Companhia de Saneamento de Minas Gerais
CPs	Corpos de prova
Dif. %	Diferenças percentuais
DS	Dodecil sulfato
EDS	espectrometria de dispersão de energia
EN	European Standards
ESI	espectrometria de massas
ESI(-)-MS	espectros de massas com ionização eletrospray no modo negativo
ESI(+)-MS	espectros de massas com ionização eletrospray no modo positivo
ESI-MS	espectrometria de massas com ionização por electrospray
FTIR	Espectroscopia por infravermelho
GEE	<i>Generalized Estimating Equations</i>
IAR	Traço com incorporador de ar
IBRACON	Instituto Brasileiro do Concreto
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia

IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
ISO	International Organization for Standardization
LNEC	Laboratório nacional de engenharia civil
m/z	Mass-to-charge ratio
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MS	Espectrometria de massas
NBR	Norma brasileira
NM	Norma Mercosul
PF	Perda ao fogo
pH	Potencial hidrogeniônico
PVC	policloreto de polivinila
REF	Traço de referência
RI	Resíduo insolúvel
SPSS	Statistical Package for Social Sciences
SSS	Saturada superfície seca
TGA	Termogravimetria
UR	Umidade relativa
XDR	Difração de raios X

**LISTA DE SÍMBOLOS**

#	Número peneira
$\mu$	Micro
$\bar{L}$	Fator de espaçamento
<	Menor que
>	Maior que
$\pm$	Mais ou menos
a/c	Fator água/cimento
Al	Alumínio
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de alumínio
Ca	Cálcio
Ca(OH) <sub>2</sub>	Hidróxido de cálcio
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
CaO	Óxido de cálcio
C-O	Óxido de cálcio
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CP V ARI	Cimento Portland de alta resistência inicial
C-S-H	silicato de cálcio hidratado
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ferro
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> S	Gás sulfídrico
K <sub>2</sub> O	Óxido de potássio
KOH	Hidróxido de potássio
m	Massa
MgO	Óxido de magnésio

n	Número
NaOH	Hidróxido de sódio
NaSO <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> CH <sub>3</sub>	dodecil sulfato de sódio
O <sub>2</sub>	Oxigênio
p	Página
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
SO <sub>2</sub>	Dióxido de enxofre
SO <sub>3</sub>	Trióxido de enxofre

## SUMÁRIO

<b>RESUMO</b> .....	vii
<b>ABSTRACT</b> .....	viii
<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES</b> .....	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	xiii
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	xvi
<b>LISTA DE UNIDADES</b> .....	xvii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS</b> .....	xviii
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	xx
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	1
1.1 Importância e justificativa.....	1
1.2 Objetivo geral.....	4
1.3 Objetivos específicos .....	4
1.4 Estrutura do trabalho .....	5
<b>2. REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	7
2.1 Durabilidade .....	8
2.2 Mecanismos de transporte de substâncias em compósitos cimentícios .....	9
2.2.1 Difusão .....	10
2.2.2 Estrutura de poros e capacidade de absorção de compósitos cimentícios .	11
2.3 Carbonatação .....	13
2.3.1 Aspectos relevantes relacionados ao estudo da carbonatação .....	15
2.3.2 Métodos utilizados nos ensaios de carbonatação acelerada .....	20
2.3.2.1 Condições de cura e condicionamento estabelecidos nas normas técnicas .....	22
2.3.2.2 Precondicionamento das amostras estabelecido para o ensaio de carbonatação acelerada em diversos estudos consultados	24

2.4 Modelos de previsão do avanço da frente de carbonatação .....	26
2.4.1 Primeiros estudos .....	26
2.4.2 Modelo segundo a norma TC 12390-10 (CEN, 2015) .....	28
2.5 Aditivos .....	30
2.5.1 Aditivos incorporadores de ar .....	30
2.5.1.1 Efeitos do aditivo incorporador de ar em compósitos cimentícios	32
2.5.1.2 Avaliação do uso de aditivos incorporadores de ar na durabilidade das estruturas .....	35
2.6 Técnicas experimentais empregadas para análises microestruturais .....	37
2.6.1 Microtomografia de raios X ( $\mu$ -CT) .....	37
2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	39
2.6.3 Espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS) .....	40
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>41</b>
3.1 Caracterização dos materiais constituintes .....	41
3.1.1 Cimento CP-V ARI .....	41
3.1.2 Areia .....	44
3.1.3 Aditivos incorporadores de ar .....	44
3.1.3.1 Análise química dos aditivos .....	44
3.1.3.2 Dados técnicos dos aditivos .....	49
3.1.4 Água .....	50
3.2 Plano experimental e preparo dos corpos de prova .....	50
3.2.1 Especificação dos compósitos de matriz cimentícia .....	53
3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova .....	54
3.3 Procedimentos experimentais .....	58
3.3.1 Determinação do índice de consistência .....	58
3.3.2 Medição do teor de ar incorporado - método pressométrico .....	60
3.3.3 Determinação da resistência à compressão .....	61



3.3.4	Precondicionamento dos corpos de prova .....	62
3.3.4.1	Avaliação experimental do processo de secagem .....	64
3.3.4.2	Análise dos resultados obtidos no processo de secagem .....	66
3.3.5	Ensaio de carbonatação acelerada .....	69
3.3.6	Preparação das amostras para ensaios específicos .....	70
3.3.7	Avaliação do pH dos corpos de prova .....	71
3.3.7.1	Medição quantitativa do pH na superfície dos CPs .....	72
3.3.7.2	Avaliação qualitativa do pH por método colorimétrico e medição da espessura carbonatada .....	73
3.4	Avaliação da estrutura de poros por MEV e $\mu$ -CT .....	74
3.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....	74
3.4.2	Microtomografia Computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT) .....	76
3.5	Análise estatística .....	77
3.6	Medidas e incertezas .....	79
<b>4.</b>	<b>APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS</b> .....	<b>82</b>
4.1	Índice de consistência .....	82
4.2	Teor de ar incorporado – método pressométrico .....	83
4.3	Resistência à compressão .....	84
4.4	Acompanhamento da variação do pH .....	85
4.4.1	Acompanhamento do pH nas etapas precedentes ao ensaio de carbonatação acelerada .....	86
4.4.2	Acompanhamento do pH ao longo do ensaio de carbonatação acelerada ....	88
4.5	Acompanhamento do avanço da frente de carbonatação .....	94
4.5.1	Análise estatística do avanço da frente de carbonatação .....	98
4.5.2	Ajuste das curvas de carbonatação .....	103
4.6	Avaliação da variação de massa dos corpos de prova .....	107
4.7	Teor de umidade .....	111

4.7.1 Análise estatística da influência da umidade interna dos corpos de prova .....	115
4.8 Análises microestruturais .....	116
4.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	117
4.8.2 Microtomografia computadorizada ( $\mu$ CT) .....	121
4.9 Análises e comparações entre os dados experimentais .....	125
<b>5. CONCLUSÕES</b> .....	127
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	130

# 1

## INTRODUÇÃO

### 1.1 Importância e justificativa

O concreto é um compósito de matriz cimentícia constituído basicamente pela mistura de cimento Portland, agregados (grãos e miúdos) e água. Ao longo dos anos, vários aditivos e adições vem sendo incorporados à mistura com o intuito de melhorar sua performance nas mais diversas aplicações. Nesse contexto torna-se relevante avaliar a influência do uso de aditivos na durabilidade das estruturas de concreto armado e seus efeitos, principalmente, quanto à entrada de agentes agressivos através de sua matriz cimentícia, tais como cloretos, sulfatos, gases de efeito ácido, dentre outros elementos que podem contribuir tanto para a corrosão das armaduras quanto para sua segregação. No presente trabalho, será analisado o fenômeno da carbonatação em compósitos cimentícios produzidos com o uso de aditivos incorporadores de ar.

As barras e fios de aço, destinados a armaduras para estruturas de concreto armado, encontram-se protegidas da oxidação por meio da formação de uma película passivadora que se mantém estável enquanto o pH da matriz cimentícia se apresentar altamente alcalino, usualmente acima de 12. Essa elevada alcalinidade decorre das soluções intersticiais presentes nos poros do material, constituídas, dentre outros elementos, por hidróxidos de sódio, potássio e, principalmente, de cálcio, originários da hidratação do cimento Portland (DIVSHOLI e CAHYADI, 2009; PAPADAKIS e FARDIS, 1991a; HELENE, 1993). O fenômeno conhecido como carbonatação ocorre por meio da ação de gases de efeito ácido, principalmente o CO<sub>2</sub>, capazes de provocar a redução do pH da matriz cimentícia, acarretando a despassivação da armadura, o que favorecerá o início de sua corrosão.

É esperado que haja um aumento da carbonatação nas estruturas de concreto armado ao longo do tempo, visto que a temperatura média global está aumentando e, principalmente, está havendo um aumento nas emissões e, conseqüentemente, na concentração de gás carbônico no meio ambiente. Estudos realizados confirmam que os efeitos da carbonatação nas estruturas será mais expressivo no futuro devido às variações climáticas (TALUKDAR, 2012b). As variações em cada estrutura dependem das variações climáticas de cada região e também de sua localização geográfica, o que, de qualquer forma, vai tornar necessária a revisão das normas técnicas atualmente vigentes, correlatas ao tema, a fim de se estabelecer aumentos da espessura das camadas de cobertura das armaduras e critérios que garantam a melhoria da qualidade do concreto (TALUKDAR e BANTHIA, 2016).

A corrosão das armaduras e outras patologias do concreto são estudadas com base no ingresso e transporte de agentes agressivos, que podem estar no estado líquido ou gasoso, através dos vazios presentes na pasta de cimento e nas interfaces com os agregados. Esse transporte de substâncias dentro do concreto é governado por uma série de mecanismos físicos e químicos, como a estrutura e a dimensão dos poros, a concentração das substâncias, a abertura das microfissuras, o grau de saturação do sistema de poros e a temperatura (KROPP *et al.*, 1995 *apud* SILVA, 1998; SCHIEßL, 1983). Deste modo, ao se incorporar vazios em um compósito cimentício, deve-se verificar o possível impacto causado na durabilidade desejada para o produto ao qual foi destinado.

Os aditivos incorporadores de ar são produzidos a partir de substâncias tensoativas sendo utilizados, usualmente, com o intuito de se melhorar o desempenho de concretos e argamassas quando submetidos a ciclos de gelo e degelo, além de serem capazes de aumentar sua fluidez e sua trabalhabilidade no estado fresco, uma vez que levam à formação de microvazios na matriz cimentícia, produzindo uma melhora em suas propriedades reológicas e uma melhoria em sua homogeneidade (NEVILLE, 2016). O uso de aditivos incorporadores de ar possibilita a redução da relação água/cimento do traço em decorrência do ganho de trabalhabilidade promovido, o que diminui a perda de resistência decorrente da introdução de vazios no material (DRANSFIELD, 2003).

Para que o ar incorporado traga benefícios ao material, é necessário que o aditivo seja empregado com cautela pois, se utilizado de maneira inadequada, aumentará em demasia a quantidade, a conectividade e o tamanho dos vazios, resultando em uma queda excessiva de sua

resistência mecânica e em um aumento indesejado de sua permeabilidade. Por outro lado, caso o ar seja adequadamente incorporado ao material, este pode ser capaz de reduzir a absorção de líquidos por capilaridade e de diminuir a conectividade de sua estrutura de vazios, desde que os microporos de ar introduzidos estejam convenientemente dispersos, produzindo uma redução da difusibilidade de fluidos. Deste modo, conceitualmente é possível que aditivos incorporadores de ar sejam utilizados sem que haja o comprometimento da vida útil das estruturas de concreto armado. Em consequência do exposto, busca-se, neste estudo, avaliar o efeito do uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens no avanço da frente de carbonatação, uma vez que a velocidade com que tal fenômeno ocorre está condicionada a fatores que estão diretamente relacionados à sua composição, às condições de exposição e às características de sua microestrutura.

Neste contexto, realizou-se o acompanhamento do avanço da frente de carbonatação e da variação do potencial hidrogeniônico (pH) de corpos de prova (CPs) cilíndricos de argamassa com dimensão padrão de (5 x 10) cm, dosados com três diferentes tipos de aditivos incorporadores de ar, mantendo-se, para todos os traços, o mesmo índice de consistência normal, conforme procedimento especificado na NBR 7215 (ABNT, 1996). O traço de referência, sem uso de aditivos, foi elaborado tomando-se como base as recomendações desta mesma norma, adotando-se uma relação água/cimento igual a 0,48. Embora os estudos da durabilidade de compósitos de matriz cimentícia, em sua maioria, tenham como foco o desempenho de concretos, nesta pesquisa optou-se por trabalhar com argamassas em decorrência das menores dimensões resultantes das amostras, o que proporcionou uma maior capacidade de armazenamento dos CPs na câmara de carbonatação acelerada, tornando viável o prazo disponível para a realização dos ensaios, sem prejuízo para o alcance dos objetivos aqui propostos.

No presente trabalho, foram realizados ensaios de caracterização da resistência à compressão dos traços estudados nas idades de 3, 7 e 28 dias. A medição do teor de ar no estado fresco pelo método pressométrico foi realizada para todos os traços. Os corpos de prova foram submetidos a cura submersa e à cura com filme plástico a fim de se estudar os efeitos de diferentes tipos de cura no avanço da frente de carbonatação, nas propriedades microestruturais e na variação do pH da superfície das amostras ensaiadas. Foram realizados testes de secagem para se definir o procedimento de condicionamento a ser adotado em função do teor de umidade interna dos corpos de prova no início dos ensaios acelerados. Os corpos de prova, submetidos ao ensaio de

carbonatação acelerada aos 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias, foram acondicionados em câmara de carbonatação, tomando-se como referência os padrões normativos estabelecidos na ISO 1920-12:2015. Após 126 dias de carbonatação acelerada foram realizadas análises microestruturais por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e da Microtomografia Computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT).

Os resultados obtidos para a resistência à compressão e para o avanço da frente de carbonatação foram analisados estatisticamente utilizando-se o modelo GEE (*Generalized Estimating Equations*).

## **1.2 Objetivo geral**

Esta pesquisa busca avaliar o efeito do uso de baixos teores de aditivos incorporadores de ar no avanço da frente de carbonatação em compósitos de matriz cimentícia submetidos a um processo de carbonatação acelerada.

## **1.3 Objetivos específicos**

Este estudo tem como objetivos específicos:

- identificar a composição química dos aditivos incorporadores de ar comerciais, utilizados nesta pesquisa;
- avaliar o efeito do uso de baixos teores de aditivos incorporadores de ar na resistência à compressão axial dos traços analisados;
- avaliar o efeito de duas condições distintas de cura (cura submersa e cura com filme plástico) no pH da superfície, no avanço da frente de carbonatação e na porosidade dos corpos de prova;
- avaliar a influência do processo de condicionamento no avanço da frente de carbonatação;

- avaliar o efeito do uso de baixos teores de aditivos incorporadores de ar na variação do potencial hidrogeniônico e no avanço da frente de carbonatação de corpos de prova submetidos a ensaio de carbonatação acelerada;
- avaliar qualitativamente a microestrutura dos corpos de prova por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV);
- avaliar qualitativa e quantitativamente a microestrutura dos corpos de prova por meio da microtomografia de raios X ( $\mu$ -CT).

#### **1.4 Estrutura do trabalho**

Este trabalho encontra-se estruturado em seis capítulos.

No capítulo 2 fez-se uma revisão bibliográfica, onde se buscou fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo. Primeiramente, são apresentados os conceitos básicos relacionados à durabilidade das estruturas de concreto armado e, em particular, ao processo de carbonatação destas, com especial enfoque às reações químicas e a difusão do CO<sub>2</sub> na matriz cimentícia, além dos efeitos e fatores que influenciam em sua velocidade. Em um segundo momento, são abordadas questões referentes a influência da cura, do condicionamento e das condições de exposição estabelecidas para os corpos de prova no ensaio de carbonatação acelerada. Buscou-se também apresentar uma visão geral do uso de aditivos incorporadores de ar em compósitos de matriz cimentícia.

O capítulo 3 é dedicado aos materiais, procedimentos e equipamentos utilizados. Os resultados dos ensaios de caracterização dos materiais utilizados são apresentados neste capítulo. Há a descrição completa do plano experimental adotado como ajuste dos traços, parâmetros de moldagem, número de corpos de prova para cada etapa, descrição dos tipos de cura adotados, definição do condicionamento e demais parâmetros para os ensaios de carbonatação acelerada. Os procedimentos de preparação das amostras e técnicas empregadas para a realização dos ensaios de carbonatação e análises microestruturais também são definidos nesse capítulo.

No capítulo 4 são apresentados os resultados dos ensaios destinados à avaliação do desempenho dos traços, objeto deste estudo, bem como sua análise e interpretação. São avaliadas a resistência mecânica à compressão, o índice de consistência normal, o teor de ar incorporado no estado fresco, o avanço da frente de carbonatação, o potencial hidrogeniônico (pH) e a estrutura de poros dos compósitos. Fez-se nesta etapa, para uma melhor interpretação dos resultados, uma avaliação estatística dos dados obtidos experimentalmente.

O capítulo 5 apresenta as considerações finais e as conclusões oriundas das análises dos resultados. Em seguida são apresentadas as referências bibliográficas consultadas e utilizadas como base para o desenvolvimento desse estudo.

Apesar das recomendações da NBR 14724 (ABNT, 2011) a identificação das figuras ao longo do texto será feita da forma clássica, ou seja, aparecerá na parte inferior da mesma, recebendo uma numeração sequencial referenciada ao capítulo em que aparece. Do mesmo modo, somente serão explicitadas as fontes de referências que não forem produzidas pelo autor.



# 2

## REVISÃO DA LITERATURA

O concreto, inicialmente, era composto apenas por cimento, brita, areia e água. Em decorrência da necessidade de se melhorar seu desempenho para atender às crescentes demandas, foram desenvolvidos, ao longo das últimas décadas, vários aditivos capazes de alterar suas propriedades, tanto no estado fresco, quanto no estado endurecido (superplastificantes, incorporadores de ar, retardadores e aceleradores de pega, etc.) além de se viabilizar o uso de adições de diversas naturezas (pozolanas, escórias de alto-forno, etc.). O próprio cimento Portland continua evoluindo e sendo produzido com a incorporação crescente de adições. Tais práticas suscitam continuamente estudos para se avaliar os impactos que cada nova possibilidade introduzida na produção dos compósitos de matriz cimentícia geram na durabilidade das estruturas de concreto armado.

O presente capítulo dedica-se a fornecer uma visão geral dos tópicos de maior relevância deste estudo, em particular ao fenômeno conhecido como carbonatação das estruturas de concreto armado e as características dos aditivos incorporadores de ar.

Desde os primeiros estudos sobre carbonatação até os dias de hoje houveram muitas descobertas e avanços científicos por parte dos pesquisadores, sendo importante avaliar esse progresso a fim de compreender o estado da arte: os conceitos que já estão consolidados e os pontos que ainda necessitam de estudos adicionais.

Um tópico será dedicado aos ensaios acelerados, em função de sua importância para o estudo da durabilidade dos compósitos de matriz cimentícia, uma vez que permitem avaliar em um período menor de tempo o processo de degradação do material a longo prazo. Para que os resultados obtidos sejam confiáveis e comparáveis entre si, é necessária uma padronização e controle dos parâmetros e processos definidos para o ensaio.

## 2.1 Durabilidade

A durabilidade das estruturas em concreto armado, conforme estabelecido pela NBR 6118 (ABNT, 2014), consiste em sua capacidade de resistir às influências ambientais previstas e definidas em conjunto pelo autor do projeto estrutural e pelo contratante no início dos trabalhos de elaboração do projeto. Um concreto é considerado durável quando sua forma, qualidade, capacidade e uso originais são preservados ao ser exposto ao ambiente para o qual foi projetado, ou seja, quando é capaz de suportar o processo de deterioração a que está submetido. As estruturas devem conservar sua segurança, estabilidade e aptidão em serviço durante sua vida útil, considerando as condições ambientais e as condições de utilização previstas em projeto. Assim como a resistência, a durabilidade é de importância primordial para o concreto e deve ser considerada ainda na etapa de projeto (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016; ABNT, 2014).

A deterioração do concreto em serviço pode ser causada por processos físicos, químicos ou uma combinação de ambos. As causas físicas de deterioração podem surgir do desgaste superficial, ocasionado por ações abrasivas, erosivas e de cavitação, e do surgimento de fissuras, provocadas por variações volumétricas, pelo carregamento estrutural e pela exposição a temperaturas extremas, como, por exemplo, pelos ciclos de gelo e degelo. Já as causas químicas de deterioração podem ser provocadas por agentes internos ou externos. As reações álcali-agregado, são um exemplo de reações que ocorrem internamente no compósito cimentício em função de escolhas inadequadas dos componentes utilizados na produção do concreto. Os ataques químicos externos ocorrem pela ação de íons agressivos, como cloretos e sulfatos, pela penetração de gases de efeito ácido, como o CO<sub>2</sub>, ou pela ação de outros líquidos e gases industriais (PAPADAKIS *et al.*, 1991a; NEVILLE, 2016).

Entende-se por permeabilidade a facilidade com que um fluido pode penetrar pela rede de vazios de um sólido, tendo correlação direta com o tamanho e conectividade de seus poros. Há uma estreita relação entre a permeabilidade de compósitos cimentícios e sua vida útil, pois, com frequência, as patologias manifestadas estão relacionadas com o transporte de fluidos através do concreto (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

São vários os fatores que interferem na permeabilidade do concreto, destacando-se a dosagem, o adensamento, a cura, além das microfissuras que são causadas por fatores ambientais como ciclos de temperatura e umidade. Cabe destacar que raramente a deterioração do concreto está relacionada a uma única causa, devendo-se avaliar a influência de cada variável ao se buscar uma explicação para um determinado efeito (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

A durabilidade do concreto armado não está relacionada apenas à sua resistência. Para que o concreto possa efetivamente proteger a armadura e apresentar uma baixa permeabilidade, deve-se utilizar estratégias que garantam uma configuração adequada de sua microestrutura, de modo a se obter uma distribuição adequada dos vazios produzidos, de tal modo que a conectividade entre estes seja baixa. Para auxiliar na obtenção de tal configuração, deve-se realizar um grande número de ações, como, por exemplo, manter baixo o calor de hidratação, utilizar uma baixa relação água/cimento e controlar a exsudação e a retração plástica (SWAMY *et al.*, 1999 *apud* RIGO da SILVA *et al.*, 2002).

## **2.2 Mecanismos de transporte de substâncias em compósitos cimentícios**

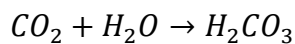
A corrosão e outras patologias do concreto são estudadas com base no ingresso e transporte de agentes agressivos, que podem estar no estado líquido ou gasoso, através da estrutura de vazios da pasta de cimento ou das interfaces com os agregados. O transporte de substâncias dentro do concreto é governado por uma série de mecanismos físicos e químicos como a estrutura e a dimensão dos poros, a concentração das substâncias, a abertura das microfissuras, o grau de saturação do sistema de poros e a temperatura (KROPP *et al.*, 1995). Conforme apresentado por Poulsen e Mejlbro (2016), essa movimentação ocorre por meio do escoamento de fluidos pelo sistema de poros em decorrência de diferenças de concentração (difusão), diferenças de pressão (permeabilidade e convecção), diferenças de potencial elétrico (migração) e por sorção (absorção e capilaridade). Considerando-se a larga faixa de tamanho de poros e a variação da umidade interna dos compósitos cimentícios, decorrente das variações de exposições climáticas, os transportes de substâncias através destes, na maior parte dos casos, não ocorre por meio de um único mecanismo, podendo vários mecanismos agir ao mesmo tempo.

Os vazios que contribuem para o transporte de fluidos através da matriz cimentícia devem ser, necessariamente, contínuos, apresentando um diâmetro mínimo situado entre 120 nm e 160 nm.

Os poros descontínuos ou extremamente pequenos, mesmo que contribuam para a elevação da porosidade do material, não contribuem para o transporte de fluidos (NEVILLE, 2016).

### 2.2.1 Difusão

A difusão corresponde a um fenômeno de transporte de gases ou de vapores através da matriz cimentícia, que ocorre como resultado de um gradiente de concentração, sendo que, para os materiais cimentícios, os mais significativos são o oxigênio (O<sub>2</sub>) e o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). O CO<sub>2</sub> é o principal responsável pela carbonatação e o O<sub>2</sub> possibilita a ocorrência da corrosão das armaduras (NEVILLE, 2016). Ao penetrar no concreto, o gás carbônico reage com a água (Equação 2.1) formando ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), o que diminui o pH do meio (HELENE, 1993; NEVILLE, 2016).



Equação 2.1

A primeira lei de Fick, expressa pela Equação 2.2, descreve a difusão do vapor de água e do ar (KROPP *et al.*, 1995; NEVILLE, 2016).

$$J = -D \frac{dc}{dL}$$

Equação 2.2

Onde:

J = taxa de transporte de massa (kg/m<sup>2</sup>.s ou moles/m<sup>2</sup>.s)

D = coeficiente de difusão (m<sup>2</sup>/s)

c = concentração (g/m<sup>3</sup>)

L = espessura do corpo de prova (m).

$d_c/d_L$  = gradiente de concentração (kg/m<sup>4</sup> ou moles/m<sup>4</sup>)

O sinal negativo, presente na equação correspondente à primeira lei de Fick para a difusão, surge em decorrência do fluxo de CO<sub>2</sub> ocorrer na direção oposta à da maior concentração do gás.

O coeficiente de difusão efetivo do dióxido de carbono depende da umidade relativa do ar e da porosidade da pasta de cimento endurecida. A presença de uma grande quantidade de água nos poros do concreto reduz significativamente a difusão do CO<sub>2</sub> e do oxigênio através da matriz cimentícia, pois, a saturação no meio dificulta a difusão dos gases (NEVILLE, 2016).

É importante ressaltar que o coeficiente de difusão pode sofrer alterações ao longo da vida útil do material cimentício devido a alterações no sistema de poros em decorrência da continuidade de hidratação do cimento (NEVILLE, 2016).

### **2.2.2 Estrutura de poros e capacidade de absorção de compósitos cimentícios**

Há diferentes tipos de poros, sendo que alguns contribuem para o transporte de fluidos e outros não. Sendo assim, é importante ressaltar a diferença entre porosidade e permeabilidade. Entende-se por porosidade a proporção do volume total ocupado por poros, normalmente expressa em porcentagem (%). Os poros interconectados contribuem para a permeabilidade através da matriz cimentícia. Caso os poros sejam descontínuos ou ineficazes para o transporte, o material apresenta baixa permeabilidade, mesmo que a porosidade seja elevada (NEVILLE, 2016). O tamanho e distribuição dos poros podem ser determinados por análises microestruturais, utilizando-se um vasto conjunto de técnicas complementares.

A norma C457 (ASTM, 2016), por exemplo, apresenta um procedimento para se determinar parâmetros associados ao sistema de vazios de um concreto endurecido, utilizando-se técnicas microscópicas, a partir da análise de imagens das seções consideradas. As informações bidimensionais obtidas são processadas de modo a se produzir uma reconstituição espacial do material, tornando possível a estimativa do volume dos poros do mesmo (FAGERLUND, 1993).

A Figura 2.1 mostra uma idealização da estrutura de poros real presente na matriz cimentícia (a) e o modelo simplificado para cálculos, sugerido pela C457 (ASTM, 2016) (b), que resulta no fator de espaçamento ( $\bar{L}$ ) correspondente ao espaçamento entre os poros de uma célula unitária (c).

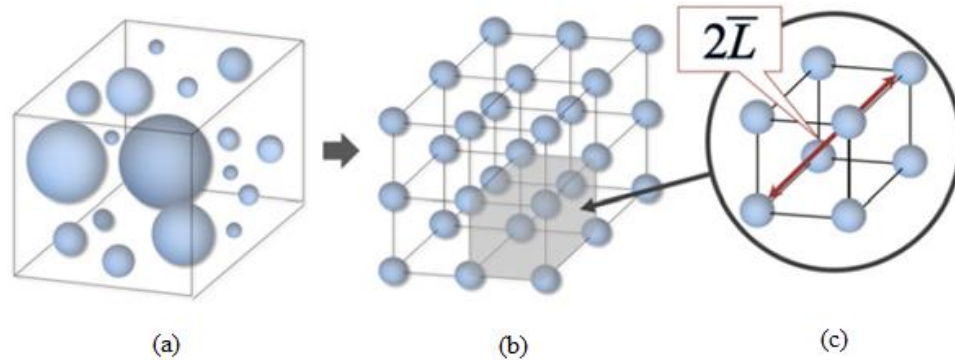


Figura 2.1 - Representação da célula padrão:

- (a) representação da polidispersidade típica do sistema de ar incorporado em materiais cimentícios;
- (b) premissa da estrutura de vazios por métodos fornecidos pela ASTM C457;
- (c) definição do fator de espaçamento ( $\bar{L}$ ) para uma célula unitária.

Fonte: MAYERCSIK *et al.*, 2016, p. 44.

A absorção da matriz cimentícia depende de diversos fatores, dentre os quais, da relação água/cimento utilizada, do teor de ar incorporado no estado fresco e, principalmente, da estrutura de vazios formada. Dois modelos de absorção foram propostos por Fagerlund (1993). O primeiro modelo se baseia na premissa de que a absorção de água ocorre simultaneamente em poros de todos os tamanhos, resultando em uma absorção mais rápida. O segundo modelo considera que os poros maiores só começam a ser preenchidos quando os poros menores e adjacentes estão completamente preenchidos. O modelo 2 descreve melhor o que ocorre na realidade, sendo mais plausível do ponto de vista termodinâmico, comprovado por resultados numéricos e experimentais.

Os poros menores que  $10 \mu\text{m}$ , que compõem a porosidade capilar da pasta de cimento, preenchem-se rapidamente quando em contato com a água devido à ação da capilaridade. Os vazios maiores, em contrapartida, são preenchidos lentamente à medida que o ar presente nos poros se difunde através da água ali presente. Esse processo de absorção é ilustrado na Figura 2.2. Os poros saturados estão representados pela cor azul (MAYERCSIK *et al.*, 2016; FAGERLUND, 1993).

Papadakis *et al.* (1989) mostraram que a carbonatação ocorre devido à presença conjunta de água e  $\text{CO}_2$  nos poros do concreto, conforme pode ser visto na Figura 2.3.

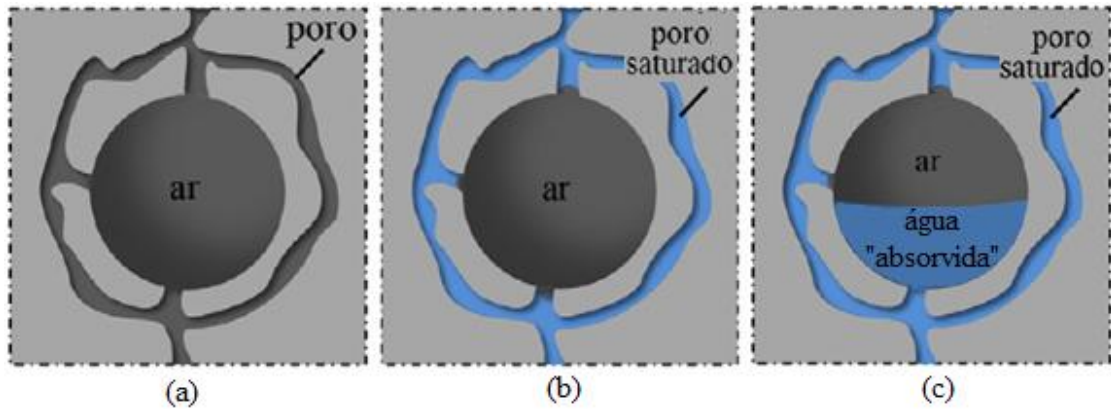


Figura 2.2 - Esquema de capilaridade e "absorção" de água por difusão de ar:

(a) Poros e conexão entre os poros sem água;

(b) Poros sem água e conexão entre os poros saturada;

(c) Poros menores saturados e poros maiores sendo preenchidos lentamente.

Fonte: Adaptado de MAYERCSIK *et al.*, 2016, p. 47.

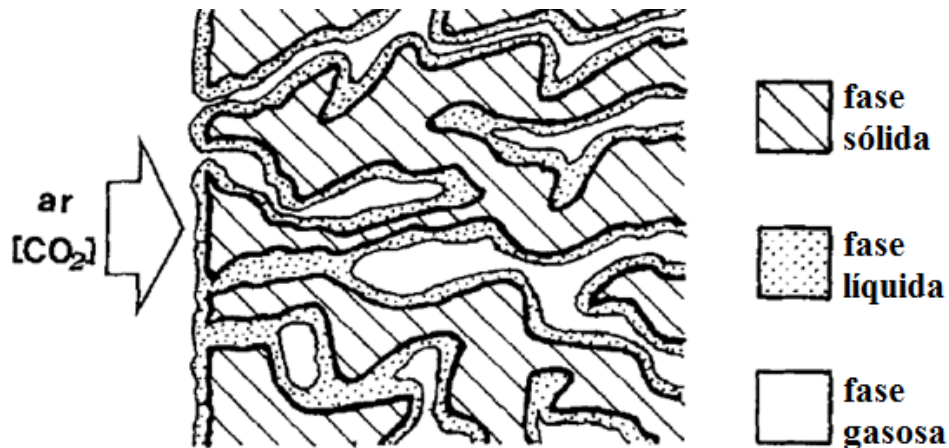


Figura 2.3 - Difusão do  $\text{CO}_2$  nos poros do concreto

Fonte: PAPADAKIS *et al.*, 1989, p. 1641.

### 2.3 Carbonatação

O fenômeno hoje conhecido como carbonatação foi chamado inicialmente, por Hamada (1969), de neutralização. Figueiredo (2005) define carbonatação como “um processo físico-químico de neutralização da fase líquida intersticial do concreto, saturada de hidróxido de cálcio e de outros componentes alcalinos hidratados”. Nas estruturas produzidas em concreto armado, a carbonatação causa queda do pH do concreto, o que resulta na despassivação do aço, deixando-o desprotegido e suscetível à corrosão.

O gás sulfídrico (H<sub>2</sub>S), o dióxido de enxofre (SO<sub>2</sub>) e o gás carbônico (CO<sub>2</sub>), são os principais gases de ação ácida presentes na atmosfera, responsáveis pela redução do pH da solução intersticial contida nos poros do concreto (LAWRENCE, 2008). Já a manutenção da alcalinidade da solução é atribuída ao hidróxido de cálcio [Ca(OH)<sub>2</sub>], ao hidróxido de sódio (NaOH) e ao hidróxido de potássio (KOH), assim como ao silicato de cálcio hidratado (C-S-H). Porém, por serem as reações entre o CO<sub>2</sub> e o Ca(OH)<sub>2</sub> as que ocorrem em maior quantidade, contribuindo para a redução da alcalinidade do compósito cimentício, esse fenômeno passou a ser chamado de carbonatação.

A reação simplificada para o fenômeno da carbonatação pode ser descrita, conforme apresentada na Equação 2.3 (SCHIEBL, 1983, PAPADAKIS *et al.*, 1989; HELENE, 1993).



Vários estudos indicam que o avanço da frente de carbonatação ocorre mais velozmente para uma umidade do ar situada entre (50 e 70) % (VERBECK e FOSTER (1950) *apud* VENUAT e ALEXANDRE, 1969; WOLF e DAL MOLIN, 1989; HELENE, 1993). Para ambientes com baixa umidade, há a difusão rápida de CO<sub>2</sub>, porém a taxa de carbonatação é baixa por falta de umidade. Para valores de elevada umidade, a difusão do CO<sub>2</sub> é inibida pela presença da água nos poros (PAPADAKIS *et al.*, 1989). Após a dissolução e carbonatação completa dos elementos carbonatáveis [Ca(OH)<sub>2</sub>, Na(OH) e K(OH)], há o decréscimo do pH do concreto (SCHIEBL, 1983).

O transporte de CO<sub>2</sub> na matriz cimentícia ocorre pelo sistema de poros da pasta de cimento endurecida, sendo que a velocidade de carbonatação é maior para maiores concentrações de gás carbônico, principalmente em concretos com alta relação água/cimento (NEVILLE, 2016).

A carbonatação não causa a deterioração do concreto, mas causa a redução do pH de valores em torno de 13 para valores próximos de 9. De acordo Neville (2016) quando os hidróxidos são completamente carbonatados, o valor do pH é reduzido para valores próximos a 8,3. A queda do pH nas regiões vizinhas à armadura do concreto resulta na desestabilização do filme de óxido que a protege, fenômeno conhecido como despassivação do aço, deixando o mesmo suscetível ao início do processo de corrosão. Por isso é importante conhecer a profundidade de



carbonatação e identificar se a frente de carbonatação atingiu a armação ou regiões próximas a ela (NEVILLE, 2016).

Estudos mostram que a despassivação da armadura pode começar quando o pH do concreto atinge valores de pH próximos de 11 (HO e LEWIS, 1987). De acordo com Kashino (1984) *apud* Ho e Lewis (1987) a corrosão da armação pode se iniciar quando a frente de carbonatação, indicada pela fenolftaleína, estiver a uma distância de (6 a 8) mm do aço.

A temperatura também não pode ser desprezada no processo de carbonatação, pois é um fator importante na taxa de corrosão da armadura. Segundo Helene (1993), a deterioração nas estruturas situadas em países de clima equatorial e tropical é mais grave e mais intensa que nas estruturas similares situadas em clima temperado, pois, o aumento da temperatura aumenta a velocidade de reação.

### **2.3.1 Aspectos relevantes relacionados ao estudo da carbonatação**

Dentre os primeiros trabalhos publicados, abordando o tema dos efeitos da carbonatação nas estruturas de concreto armado, destaca-se o elaborado por Hamada (1969). Sua pesquisa baseou-se em ensaios realizados em centenas de corpos de prova, moldados em 1907, e submetidos a diferentes condições de exposição: ao ar, a ambientes fechados e a ambientes marítimos. Os resultados obtidos permitiram relacionar a proximidade da frente de carbonatação com as armaduras introduzidas nos corpos de prova analisados, com o início da corrosão das mesmas. Na ocasião constatou-se que a carbonatação em ambientes internos era maior que a encontrada em ambientes externos.

Suas pesquisas foram também pioneiras na comparação de ensaios realizados em condições naturais de exposição ambiental e ensaios acelerados, utilizando para tal, uma câmara equipada com termômetro, higrômetro, ventiladores e entrada de dióxido de carbono, conforme visto na Figura 2.4.

Até os dias atuais, esse tema tem atraído a atenção de vários pesquisadores, sendo uma área que ainda demanda muitos esforços. Neves *et al.* (2013), realizaram um estudo onde foi feita a retirada de amostras de estruturas existentes, sendo as regiões não carbonatadas das mesmas,

submetidas a ensaios de carbonatação acelerada, realizados em laboratório, de tal modo a permitir a comparação do avanço da frente de carbonatação em condições controladas com os resultados de carbonatação obtidos em condições naturais.

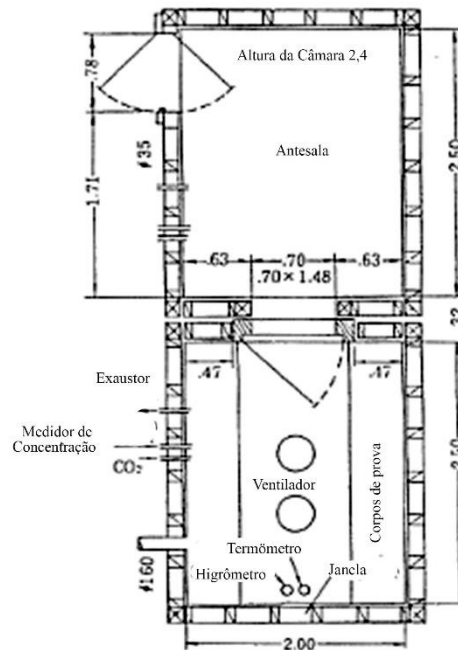


Figura 2.4 - Câmara de carbonatação de Hamada  
Fonte: Adaptado de HAMADA, 1969, p.346.

Foram feitos estudos complementares para investigar como a idade do concreto influencia em sua resistência à carbonatação. Para cada situação de exposição, o coeficiente de correlação dos ensaios naturais com os acelerados foi determinado por meio de regressão linear. Tais resultados, em conjunto com a 1ª lei de Fick, tornam possível a predição do avanço da profundidade de carbonatação ao longo dos anos, sendo extremamente úteis em projetos de novas estruturas.

Ao longo dos anos, diversos modelos matemáticos, como o de Papadakis *et al.* (1989), foram propostos a fim de prever o avanço da frente de carbonatação em função do tempo e das condições de exposição dos compósitos cimentício. Papadakis *et al.* (1991b) realizaram testes experimentais de carbonatação acelerada em corpos de prova de concreto e argamassa para validar o modelo matemático previamente desenvolvido, além de relacionar os testes acelerados com a previsão da carbonatação em condições naturais de exposição ambiental.

Recentemente, Talukdar *et al.* (2012a) obtiveram um grande avanço no estudo e desenvolvimento de modelos de previsão de carbonatação. O modelo por eles proposto considera as variações de concentração de CO<sub>2</sub>, temperatura e umidade ao longo do tempo, podendo servir para se prever a durabilidade de estruturas de concreto armado considerando-se as variações climáticas esperadas para o futuro. Talukdar *et al.* (2012b) validaram seu modelo em estruturas reais de duas importantes cidades canadenses.

Smolczyk (1969) foi outro pioneiro no estudo da carbonatação. Em seu artigo afirma que a permeabilidade é um parâmetro decisivo para se compreender o fenômeno, discutindo, entretanto, a dificuldade, à época, de se medir e de se prever seus efeitos.

Nas últimas décadas, diferentemente dos primeiros estudos realizados, sofisticados métodos de ensaio passaram a ser empregados para melhor se compreender os mecanismos segundo os quais a carbonatação atua nos compósitos de matriz cimentícia. Em trabalhos como os de Chang e Chen (2006) verifica-se o emprego de diversos métodos, além da tradicional aspensão de fenolftaleína para determinar a profundidade de carbonatação no concreto. Dentre as técnicas por eles utilizadas para se avaliar os efeitos da carbonatação nos corpos de prova ensaiados, têm-se: análise de difração de raios X (XDR) utilizada para se avaliar qualitativamente a presença de Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> nas amostras; análise termogravimétrica (TGA), empregada para se quantificar a concentração de Ca(OH)<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> e a espectroscopia de infravermelho por transformação de Fourier (FTIR) para se detectar a presença de C-O no concreto, utilizada como base para determinar a presença de CaCO<sub>3</sub>. No estudo mencionado, o uso de tais técnicas permitiu identificar a existência de três zonas distintas nos corpos de prova analisados: zona de carbonatação completa, zona de carbonatação parcial e zona não carbonatada. Constatou-se também uma profundidade da frente de carbonatação aproximadamente duas vezes maior que a identificada colorimetricamente pela fenolftaleína. Tais resultados não seriam observados empregando-se apenas os métodos tradicionais.

O uso da microtomografia de raios-X ( $\mu$ -CT) também auxiliou Han *et al.* (2013) na validação de um modelo matemático para previsão do avanço da frente de carbonatação.

Savija e Lukovic (2016) trouxeram uma rica contribuição para o estudo da carbonatação ao realizar uma revisão bibliográfica atual sobre o assunto. Segundo os autores, a carbonatação é um processo complexo influenciado por diversos fatores como tipo e composição do

aglomerante utilizado, porosidade, condições de exposição, entre outros. Muitos estudos realizados no passado ressaltam a carbonatação como o principal fator que resulta na corrosão das armaduras, mas nos últimos anos mais atenção tem sido dada aos estudos relacionados aos efeitos microestruturais que esse fenômeno traz ao concreto. A carbonatação da pasta de cimento hidratada produz reduções na porosidade e uma diminuição do tamanho dos poros, mas em idades mais avançadas provoca um aumento da porosidade, provavelmente devido à descalcificação dos elementos carbonatados. A carbonatação causa complexas alterações micromecânicas nos materiais cimentícios, visto que pode levar ao aumento da resistência à compressão, mas no decorrer do tempo pode também provocar sua fissuração, dificultando assim a análise da influência da carbonatação nas propriedades mecânicas e no transporte de substâncias.

Há também estudos sobre o uso da carbonatação controlada para melhorar propriedades dos materiais cimentícios. A cura com carbonatação acelerada, por exemplo, é utilizada para se atingir altas resistências e melhorar a durabilidade de materiais cimentícios reforçados com fibras.

Pauletti *et al.* (2007) também elaboraram uma relevante revisão bibliográfica sobre o fenômeno da carbonatação. Tal trabalho aponta para uma necessidade de se propor uma normalização dos procedimentos de ensaio, visto que não há um procedimento padrão que ofereça diretrizes para a elaboração dos mesmos. Para que os resultados obtidos por diversos pesquisadores possam ser comparados entre si e para a criação de um banco de dados para consulta, que poderia até ser utilizado para previsão da vida útil das estruturas, seria necessário padronizar os percentuais de CO<sub>2</sub> empregados nos ensaios acelerados, o tempo e o tipo de cura, assim como, o condicionamento ao qual os corpos de provas seriam submetidos, sendo este a etapa entre a cura das amostras e o início do ensaio de carbonatação acelerada.

Dentre as conclusões apresentadas no trabalho de Pauletti *et al.* (2007), verifica-se que as diferenças encontradas nos procedimentos utilizados, como o que estabelece as condições a serem adotadas na etapa de condicionamento, interferem na hidratação e na umidade interna dos corpos de prova, o que faz com que a carbonatação não avance de forma semelhante nas amostras, influenciando diretamente na profundidade de carbonatação obtida. Outro fato observado nas pesquisas analisadas, é a não realização da etapa de condicionamento, ou mesmo a omissão do procedimento adotado.

A busca por uma normalização de procedimentos experimentais é favorecida pela grande quantidade de trabalhos, atualmente disponíveis, sobre os diversos parâmetros que impactam nas condições de ensaio. Balayssac *et al.* (1995), por exemplo, demonstraram, por meio de estudos experimentais realizados em corpos de prova cilíndricos de concreto de 11 cm de diâmetro e 10 cm de altura, que o tempo e tipo de cura influenciam no avanço da frente de carbonatação. Observou-se que os efeitos da cura são ainda mais expressivos nos concretos dosados com baixa relação água/cimento. Os corpos de prova foram expostos por até 540 dias a uma temperatura de 20 °C, uma umidade relativa do ar de 60% e uma concentração de CO<sub>2</sub> de 0,03%. Os resultados obtidos mostram que os corpos de prova com maior tempo de cura obtiveram um menor avanço da frente de carbonatação, o que enfatiza a relação da cura com a permeabilidade e, conseqüentemente, com a durabilidade dos compósitos cimentícios.

Já Cui *et al.* (2015) pesquisaram sobre a influência dos teores de concentração de CO<sub>2</sub> na carbonatação do concreto e nos mecanismos de difusão. Os corpos de prova foram submetidos a concentração de CO<sub>2</sub> entre 2 e 100%. Os mecanismos de difusão foram analisados por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que, para uma mesma idade, as maiores profundidades de carbonatação foram encontradas nas amostras submetidas ao teor de CO<sub>2</sub> entre (2 e 20) % e foram menores para teor de CO<sub>2</sub> entre (50 e 100) %. Os resultados obtidos podem ser explicados tomando-se como base as mudanças observadas na microestrutura dos poros causadas pela carbonatação. A carbonatação torna a superfície mais densa, diminuindo a taxa de difusão do CO<sub>2</sub> através do concreto. Os resultados obtidos pela MEV mostram que a carbonatação causa o entupimento dos poros bem como a redução de seu tamanho original. As observações realizadas levam a crer que os mecanismos de difusão do CO<sub>2</sub> em concretos submetidos a altas e baixas concentrações de CO<sub>2</sub> sejam diferentes.

Ao longo dos anos, os experimentos relacionados ao estudo da carbonatação vem ganhando cada vez mais destaque e, concomitantemente, vem também se aprimorando. Verifica-se a utilização cada vez mais frequente de modernos ensaios destinados a análise microestrutural dos compósitos cimentícios, a realização de um número cada vez maior de estudos com o intuito de se estimar a vida útil das estruturas de concreto armado a partir da correlação entre os ensaios acelerados e os de carbonatação natural, contribuindo para o desenvolvimento de modelos matemáticos. Observam-se, do mesmo modo, um número crescente de pesquisas que procuram

compreender os efeitos do uso de aditivos e adições e dos demais constituintes das misturas nos mecanismos relacionados a perda de alcalinidade das matrizes cimentícias.

### **2.3.2 Métodos utilizados nos ensaios da carbonatação acelerada**

Ao se estudar a carbonatação dos compósitos de matriz cimentícia em laboratório, é possível utilizar teores de dióxido de carbono próximos aos entrados no ambiente ou utilizar concentração de dióxido de carbono com teores mais elevados, com o intuito de promover um avanço da frente de carbonatação em períodos menores de tempo. Estes são chamados de ensaios acelerados. Os ensaios acelerados apresentam bons resultados ao se comparar diferentes traços ou condições de cura, porém, ainda não há consenso na literatura sobre a correlação dos ensaios acelerados com a previsão da vida útil dos materiais cimentícios (HARRISON *et al.*, 2012).

São diversas as normas que padronizam os procedimentos para ensaios de carbonatação acelerada em laboratório. Os Quadros 2.1 e 2.2 apresentam uma compilação dos procedimentos normativos da especificação técnica portuguesa E 391 (LNEC,1993), da norma francesa XP P18-458 (2008), da norma internacional ISO 1920-12 (2015) e da norma da comunidade europeia TS 12392-12 (CEN, 2010). A norma europeia TC 12390-10 (CEN, 2015) descreve procedimentos adotados para ensaios com baixos teores de CO<sub>2</sub> simulando a carbonatação natural. Observa-se que os procedimentos experimentais propostos diferem entre si quanto ao tipo e duração do período de cura, tipo e duração da etapa de condicionamento e quanto às condições de exposição na câmara de carbonatação.

Em sua tese de doutorado, Pauletti (2009) apresenta informações compiladas das condições encontradas em diversas pesquisas de carbonatação realizadas no Brasil e no mundo entre os anos de 1969 e 2008. De modo semelhante, Da Silva *et al.* (2009) apresentam os parâmetros utilizados por pesquisadores entre os anos de 1992 e 2007 e Harrison *et al.* (2012) apresentam também um quadro comparativo das condições para diferentes países da Europa. Os autores ressaltam a importância da padronização dos procedimentos de ensaio e os desafios dessa padronização. Os quadros apresentados por Pauletti (2009), Da Silva *et al.* (2009) e Harrison *et al.* (2012) mostram a diversidade entre os ensaios já realizados quanto ao formato das amostras

e suas dimensões, o tipo e o tempo de cura, os diferentes tipos de acondicionamento, umidade relativa, temperatura, concentração de CO<sub>2</sub> na câmara e tempo de exposição.

Quadro 2.1 - Comparação entre procedimentos de ensaios de carbonatação normatizados (Parte 1)

Fonte		Amostras		Cura	
Norma	Ano	Tipo de material	CPs	Tipo	dias
LNEC E 391	1993	concreto e argamassa	prismático ou cilíndrico	Submersa em água	14
XP P 18-458	2008	concreto	cilíndrico	Submersa em água	28
TS 12390-12	2010	concreto	prismático ou cúbico	Submersa em água a uma temperatura de (20±2)°C ou em câmara úmida com UR ≥ 95%	28
ISO 1920-12	2015	concreto	prismático ou cúbico	Submersa em água	28
TC 12390-10	2015	concreto	prismático ou cúbico	Submersa em água a uma temperatura de (20±2)°C ou em câmara úmida com UR ≥ 95%	28

Quadro 2.2 - Comparação entre procedimentos de ensaios de carbonatação normatizados (Parte 2)

Fonte		Precondicionamento		Condições de Exposição		
Norma	Ano	Tipo	Período	UR (%)	T(°C)	CO <sub>2</sub> (%)
LNEC E 391	1993	ao ar com UR = (50±5) % e T = (20±2) °C	14 dias	60±5	23±3	5,0 ± 0,1
XP P 18-458	2008	Forno T = (40±5) °C	14 dias	65±5	20±2	50
TS 12390-12	2010	exposto ao ar com T e UR controlados	7 dias	55	20	4,0 ± 0,5
ISO 1920-12	2015	exposto ao ar com T e UR controlados	14 dias	55 ± 5 ou 65 ± 5	22 ± 2 ou 27 ± 2	3,0 ± 0,5
TC 12390-10	2015	exposto ao ar	(16±2) h	65±2	20±2	0,040 ± 0,001

Campos (2018) fez um estudo experimental comparativo entre corpos de prova prismáticos e cilíndricos concluindo que os corpos de prova prismáticos apresentaram espessuras carbonatadas menores que os corpos de prova cilíndricos considerando as diferentes relações a/c utilizadas.

Os tópicos apresentados a seguir tentarão mostrar, de uma forma mais detalhada, as condições de cura, acondicionamento e demais aspectos dos procedimentos estabelecidos para o ensaio de carbonatação acelerada, encontrados na literatura e nas padronizações normativas.

### **2.3.2.1 Condições de cura e acondicionamento estabelecidos nas normas técnicas**

Conforme visto nos Quadros 2.1 e 2.2, os procedimentos normativos diferem entre si quanto ao tipo e tempo de cura.

A especificação técnica portuguesa E 391 (LNEC, 1993) recomenda que a cura seja feita com corpos de prova submersos em água com temperatura controlada de  $(20 \pm 2)$  °C durante 14 dias, sendo posteriormente expostos ao ar, em ambiente com umidade relativa entre (45 e 55) % e temperatura de  $(20 \pm 2)$  °C, até se atingir os 28 dias de idade. Esta segunda etapa do processo de cura, que consiste na exposição dos corpos de prova ao ar, pode ser considerada como etapa de acondicionamento, pois é responsável pela redução da umidade nos poros dos corpos de prova que, inicialmente, estavam na condição saturada. Nesta etapa busca-se também a homogeneização da umidade interna dos CPs.

Já a norma internacional ISO 1920-12 (2015) recomenda, para a cura, que os corpos de prova sejam submersos em água ou sejam colocados em câmara úmida com temperatura controlada e umidade relativa do ar maior ou igual a 95%, procedimento similar à norma europeia TS 12390-12 (2010), que recomenda cura submersa em água com temperatura controlada de  $(20 \pm 2)$  °C ou em câmara úmida com  $UR \geq 95\%$  até os 28 dias. A norma francesa XP P18-458(2008) também recomenda a cura submersa em água durante 28 dias.

Ho e Lewis (1987) realizaram experimentos com diferentes tempos de cura (de 1 a 365 dias) e os resultados obtidos mostram que a profundidade de carbonatação encontrada era inversamente proporcional ao tempo de cura até se completar 7 dias, mas a profundidade de carbonatação permaneceu praticamente inalterada para períodos de cura maiores que 7 dias.

O tipo e tempo de cura adotados devem ser avaliados quando se deseja fazer comparações entre resultados obtidos em diferentes trabalhos, pois, a cura interfere diretamente na microestrutura



dos materiais cimentícios, o que interfere no avanço da frente de carbonatação dos corpos de prova utilizados nos ensaios (PAULETTI *et al.*, 2007).

O condicionamento é a etapa intermediária, que ocorre após a cura das amostras e antes do início do ensaio de carbonatação, onde os corpos de prova são submetidos à ação do CO<sub>2</sub> (PAULETTI, 2009). É aconselhável que as amostras entrem na câmara de carbonatação com um teor de umidade próximo ao teor de umidade da câmara, fazendo com que estas atinjam o equilíbrio rapidamente com as condições de exposição do meio. Caso o teor de umidade da amostra seja maior que o da câmara, o período em que o corpo de prova necessitará para entrar em equilíbrio com o teor de umidade da câmara será bem maior, uma vez que reduzir a umidade dos CPs é sempre mais difícil e demorado do que aumentá-la. Essa situação pode impactar na velocidade de avanço da profundidade de carbonatação nas primeiras idades, até que a condição de equilíbrio seja alcançada, comprometendo a comparação direta dos resultados entre diferentes pesquisas nesse intervalo de tempo (DA SILVA *et al.*, 2009).

Os diversos métodos de condicionamento adotados pelos pesquisadores explica em parte as variações muitas vezes observadas nos resultados obtidos em ensaios de carbonatação acelerada. Os próprios procedimentos normativos diferem entre si, conforme visto no Quadro 2.2, o que dificulta a comparação entre os resultados (BAHADOR e JONG, 2006).

De acordo com a norma europeia TC 12390-10 (CEN, 2015), se os corpos de prova forem colocados na câmara de carbonatação logo após a cura úmida, a umidade na câmara pode, temporariamente, exceder o limite admissível. Por isso recomenda-se deixar o corpo de prova fora da câmara a uma temperatura de  $(20 \pm 2)$  °C e umidade relativa de  $(65 \pm 5)$  % por  $(16 \pm 2)$  horas, etapa que corresponde ao condicionamento.

A norma internacional ISO 1920 (2015) recomenda um condicionamento de 14 dias antes de se efetuar a selagem do topo, fundo e duas faces opostas. Durante esses 14 dias, os corpos de prova estarão sujeitos a secagem ao ar, com temperatura entre  $(18$  e  $29)$  °C e umidade relativa entre  $(50$  e  $70)$  %. Se os corpos de prova forem colocados na câmara de carbonatação na condição saturada superfície seca (SSS), o valor da umidade relativa predefinido para câmara irá aumentar acima do estabelecido, podendo-se demandar dias até que a condição de equilíbrio seja novamente reestabelecida. Podem ser adotados condicionamentos alternativos, desde que sejam justificados.

Caso a câmara de carbonatação tenha um mecanismo para reduzir a umidade relativa, os corpos de prova podem ser colocados diretamente na câmara após a cura. Para as câmaras que não têm esse artifício de reduzir a umidade, se os corpos de prova forem colocados diretamente na câmara úmida, há o risco de a umidade relativa exceder temporariamente o limite, sendo que durante o período de umidade excessiva, a carbonatação ocorrerá mais lentamente (CEN/TC 12390-10, 2015).

A norma europeia EN 13295:2004 recomenda manter os corpos de prova em um ambiente cuja umidade relativa do ar seja de 60%, por pelo menos 14 dias, e até que se atinja uma variação de massa menor que 0,2% entre duas leituras consecutivas, realizadas em um intervalo de 24 horas. Já a norma francesa XP P18-458 recomenda um condicionamento de 14 dias por meio de secagem em estufa a uma temperatura de  $(45 \pm 3) ^\circ\text{C}$ .

Nota-se que a etapa de condicionamento para ensaios de carbonatação em laboratório varia significativamente de acordo com a norma de referência utilizada.

### **2.3.2.2 Precondicionamento das amostras estabelecido para o ensaio de carbonatação acelerada em diversos estudos consultados**

Segundo Harrison *et al.* (2012), um dos procedimentos mais adotados para a etapa de condicionamento, nos estudos por ele consultados, foi a exposição direta dos corpos de prova ao ambiente do laboratório, sem nenhum tipo de controle da umidade relativa do ar e da temperatura. Verificou-se também, que alguns pesquisadores utilizam uma câmara úmida com umidade e temperatura controladas, enquanto outros realizaram a secagem das amostras diretamente em estufa a diferentes temperaturas (SANJUÁN e MUÑOZ-MARTIALAY, 1996; DIVSHOLI e CAHYADI, 2009; TURCRY *et al.*, 2014). Identificou-se ainda, um grupo que após a secagem dos corpos de prova, os embalava para favorecer o equilíbrio interno de sua umidade (YANG *et al.* 2013). Vários estudos, entretanto, sequer mencionavam essa etapa.

Estudos realizados por Cordeiro *et al.* (2017a; 2017b), demonstram que durante o período que antecede a entrada dos corpos de prova na câmara de carbonatação, é importante que as amostras não tenham contato com o  $\text{CO}_2$  do ambiente. Verificou-se que mesmo na etapa de cura em câmara úmida pode haver a perda da alcalinidade da matriz cimentícia, comprovada pela

medição do pH na superfície do compósito em análise. Essa perda de alcalinidade, não é evidenciada em muitas pesquisas que acompanham a carbonatação apenas por meio do processo colorimétrico, com o uso da fenolftaleína, cuja faixa de viragem se situa em torno de um pH igual a 9,5.

Nos ensaios realizados por Turcry *et al.* (2014), onde o condicionamento foi realizado em uma estufa de secagem a  $(40 \pm 5) ^\circ\text{C}$  durante um período de 14 dias, antes da entrada dos corpos de prova na câmara de carbonatação acelerada, constatou-se, por meio da aspersão de fenolftaleína, uma grande queda do pH na borda dos CPs. Esse fato chama a atenção, uma vez que raramente uma exposição ao ar das amostras, nas etapas que antecedem o início do ensaio de carbonatação acelerada, faz com que a queda do potencial hidrogeniônico seja observado por meio de tal procedimento. Além disso, por meio de sensores que medem a umidade relativa em diferentes profundidades, Turcry *et al.* (2014) identificaram que a umidade relativa (UR%) no interior dos corpos de prova era explicitamente maior que a umidade na superfície, mostrando que não houve um equilíbrio na umidade interna das amostras.

Cui *et al.* (2018) realizaram um estudo comparando o efeito de diferentes tipos de cura e de diferentes condicionamentos na microestrutura dos materiais cimentícios, a fim de se compreender melhor os efeitos provocados pelas variações nos processos. Foram utilizadas duas condições de cura, sendo, cura submersa em água e cura em câmara úmida com umidade relativa (UR) de aproximadamente 95%. Após a cura, parte das amostras foi seca em uma estufa a vácuo, a uma temperatura igual a  $60 ^\circ\text{C}$ , por um período de 48 horas, e outra parte foi seca em uma câmara climatizada, com temperatura controlada de  $(20 \pm 1) ^\circ\text{C}$  e umidade de 65%, permanecendo nessas condições por um período de 6 meses. Na câmara climatizada injetou-se, periodicamente, nitrogênio para evitar a carbonatação ao ar. As alterações microestruturais, alterações na composição química e na velocidade da migração de umidade nos ensaios de carbonatação causadas por cada tipo de condicionamento foram avaliadas. Concluíram que nenhum condicionamento é capaz de preservar inteiramente a microestrutura, mas os corpos de prova com cura submersa foram os menos afetados. Os produtos da carbonatação foram os mesmos em todos os casos e não houveram alterações significativas na porosidade. Para os corpos de prova secos na estufa a vácuo, o teor de umidade era menor próximo à superfície, o que levou a uma profundidade de carbonatação exagerada nas primeiras idades, para os corpos de prova secos em sala climatizada e com medição de massa houveram menos flutuações nas profundidades de carbonatação.

## 2.4 Modelos de previsão do avanço da frente de carbonatação

Para realizar a previsão da vida útil dos elementos estruturais, podem ser utilizados alguns métodos, tais como o da previsão com base na experiência, o das deduções a partir de materiais similares, os que utilizam correlações com os resultados obtidos de ensaios acelerados, o da aplicação de conceitos estocásticos utilizando simulações computacionais e os obtidos por meio de modelos matemáticos (CLIFTON, 1990).

Há diversos modelos para previsão da profundidade de carbonatação, desde modelos simples, com poucas variáveis, até modelos complexos. Os modelos e equações levam em conta as condições à que os materiais cimentícios estão submetidos como temperatura, umidade, teor de CO<sub>2</sub>, bem como suas variações ao longo do tempo. Há modelos que levam em conta inclusive os ciclos de molhagem e secagem na superfície, ou ciclos de gelo e degelo.

No caso de se utilizar ensaios acelerados para se realizar tais previsões, é importante que os mecanismos de degradação do ensaio acelerado sejam os mesmos das condições em serviço. Caso se encontre uma proporcionalidade entre os ensaios acelerados e em condições naturais, é possível determinar uma constante K capaz de correlacionar ambos. Se essa relação de proporcionalidade não for linear, pode-se utilizar modelos matemáticos de degradação para estabelecer essa relação (CLIFTON, 1990).

Os modelos de previsão apresentados a seguir se mostram confiáveis para ambientes onde há o controle e estabilidade de temperatura, umidade e teor de CO<sub>2</sub>, que são as condições dos corpos de prova submetidos a ensaios de carbonatação acelerada, objeto dessa pesquisa.

### 2.4.1 Primeiros estudos

Os primeiros estudos com o objetivo de se estimar a profundidade da frente de carbonatação em função do tempo foram realizados por Hamada (1969). Desde então, diversos modelos vêm sendo apresentados na tentativa de se estimar a vida útil das estruturas de concreto armado.

Hamada (1969) concluiu que a profundidade de carbonatação do concreto é menor quanto menor for a relação água/cimento. Baseando-se nessa proposição, surgiram equações como a

Equação 2.4 e a Equação 2.5, utilizadas para cimento Portland sem adições e agregados normais.

$$t = kx^2 \quad \text{Equação 2.4}$$

$$k = \frac{0,3 \cdot (1,15 + 3w)}{(w - 0,25)^2} \quad \text{Equação 2.5}$$

Onde:

$w$  = relação água/cimento;

$t$  = período de tempo (anos);

$x$  = profundidade de carbonatação (cm).

Para concretos com adições, Hamada (1969) apresentou outras equações que levam em conta a influência do tipo de cimento e tipo de agregados. A Equação 2.6 e a Equação 2.7 representam esse modelo de previsão.

$$t = \frac{k}{R^2} x^2 \quad \text{Equação 2.6}$$

$$R = r_c \times r_a \times r_s \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde:

$r_c$  = fator relacionado ao tipo de cimento, variando entre 0,6 e 2,2;

$r_a$  = fator relacionado ao tipo de agregado, variando entre 1 e 3,3;

$r_s$  = fator que considera a influência do tipo de superfície, variando entre 0,4 e 1.

Smolczyk (1969) realizou experimentos para comprovar a relação entre tempo e profundidade de carbonatação descrita na Equação 2.8, inserindo também a resistência do concreto como um parâmetro influente na profundidade de carbonatação, além de características do ambiente de exposição.

$$X = a \cdot \left( \frac{1}{\sqrt{B}} - \frac{1}{\sqrt{B_G}} \right) \cdot \sqrt{t} \quad \text{Equação 2.8}$$

Onde:

$X$  = profundidade de carbonatação (mm);

$a$  = constante relacionada à velocidade da carbonatação no meio;

$B$  = resistência a compressão aos 28 dias após cura submersa (kg/cm<sup>2</sup>);

$B_G$  = constante relacionada ao limite de carbonatação;

$t$  = tempo efetivo (anos).

Schießl (1983) afirma que essa relação, onde a profundidade de carbonatação é proporcional a  $\sqrt{t}$ , é válida para ambientes com baixa umidade como ambientes fechados, por exemplo, onde as condições de exposição (teor de umidade, temperatura e teor de CO<sub>2</sub>) se mantêm constantes no decorrer do tempo. Condições semelhantes às estabelecidas para os ensaios de carbonatação acelerada.

#### 2.4.2 Modelo segundo a norma TC 12390-10 (CEN, 2015)

Para a aplicação do modelo segundo a norma europeia TC 12390-10 (CEN, 2015), é traçado um gráfico onde a média da profundidade de carbonatação é plotada no eixo “y” e a raiz quadrada do tempo efetivo em anos é plotada no eixo “x”, sendo aplicada uma regressão linear nos pontos. Para o tempo  $t = 0$ , a profundidade de carbonatação ( $d_k$ ) também deve ser  $d_k = 0$ . A inclinação da regressão linear é a taxa da carbonatação em  $mm/\sqrt{\text{anos}}$  (CEN/ TC 12390-10, 2015).

A profundidade de carbonatação a cada idade pode ser dada pela Equação 2.9:

$$d_k = k_c \cdot \sqrt{t} \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde:

$d_k$  = profundidade de carbonatação (mm);

$k_c$  = taxa de carbonatação em  $mm/\sqrt{anos}$ ;

$t$  = tempo efetivo (anos).

Segundo Helene (1993),  $k_c$  é uma constante que depende da difusividade do  $CO_2$ , do gradiente de concentração de  $CO_2$  e da quantidade de  $CO_2$  retida nos poros que reagiu com produtos alcalinos formando carbonatos. Para ambientes internos nos quais as condições permanecem constantes, esse modelo representa bem a realidade. Em contrapartida, para ambientes externos, a profundidade de carbonatação encontrada tem se apresentado inferior à prevista no modelo.

Ainda segundo Helene (1993), o valor de  $k_c$ , apresentado na Equação 2.9, é influenciado por diversos fatores, tais como:

- umidade relativa do ambiente: para uma umidade do ambiente acima de 95%, praticamente não há carbonatação. Para  $UR \leq 50\%$  falta água para reação de carbonatação. O valor de  $k_c$  é máximo para uma umidade entre (65 e 85) %;
- relação água/cimento: o valor de  $k_c$  aumenta com o aumento da relação a/c;
- teor de  $Ca(OH)_2$ : o valor de  $k_c$  aumenta com a redução do teor de  $Ca(OH)_2$  nos poros;
- porosidade e permeabilidade: o valor de  $k_c$  é proporcional ao aumento da porosidade e permeabilidade do concreto,
- cura: o valor de  $k_c$  é maior quando há ausência ou condições inadequadas de cura do concreto.

Para ensaios de carbonatação acelerada, o modelo inicialmente proposto por Hamada (1969) e comprovado por outros pesquisadores como Schießl (1983) é amplamente utilizado e aceito. Para avaliação de carbonatação natural, onde os corpos de prova estão submetidos a condições de exposição que variam ao longo do tempo, modelos mais completos, propostos por Silva (1998), Possan (2009), Divsholi e Cahyadi (2009), dentre muitos outros, podem ser utilizados.

## 2.5 Aditivos

Mehta e Monteiro (2014) definem aditivos como materiais que são adicionados à dosagem do concreto antes ou durante a mistura e que não são agregados, cimento ou água. De acordo com a NBR 11678 (ABNT, 2011) os aditivos devem ser adicionados durante o processo de preparação do concreto em quantidade menor ou igual a 5% da massa do material cimentício contido na mistura. Os aditivos químicos são utilizados para melhorar as propriedades dos materiais cimentícios, sendo classificados pela NBR 11768 (ABNT, 2011) como: aditivo redutor de água (plastificante), aditivo de alta redução de água (superplastificante), aditivo incorporador de ar, aditivo acelerador de pega, aditivo acelerador de resistência e aditivo retardador de pega. O Quadro 2.3 mostra um breve histórico do desenvolvimento e uso de aditivos.

Nas últimas quatro décadas, os aditivos têm sido largamente utilizados para melhorar as propriedades dos compósitos cimentícios como trabalhabilidade, propriedades mecânicas e durabilidade (PLANK, 2015).

### 2.5.1 Aditivos incorporadores de ar

Os aditivos incorporadores de ar para concreto são definidos pela norma europeia EN 934-2 (BS, 2009) como aditivos que incorporam pequenas quantidades de bolhas de ar durante a mistura, em quantidade controlada, uniformemente distribuídas e que permanecem após o endurecimento. Os aditivos incorporadores de ar para argamassas são controlados pela norma europeia EN 934-3 (BS, 2009), que regulamenta os limites de espaçamento e tamanho das bolhas de ar incorporado.

A Figura 2.5 mostra a imagem obtida por meio de um microscópio eletrônico de varredura com emissão de elétrons retroespalhados (BSE), comparando um concreto de referência (relação a/c = 0,5), produzido sem o uso de aditivos, com um concreto de mesma relação a/c, no qual se utilizou um aditivo incorporador de ar, gerando um compósito com 4,4% de ar incorporado.



Quadro 2.3 - Breve história do uso de aditivos

Tipo de aditivo	Época	Observações
Retardadores		Urina
Incorporador de ar	Romanos	Sangue
Fibras		Palha
Plastificantes	1932	patente para plastificantes de naftaleno formaldeído sulfonado (não disponível em quantidades comerciais)
	Década de 1930	Lenhossulfonatos utilizados como plastificantes
	Década de 1930	Sais de ácido hidroxicarboxílico utilizados como plastificantes e retardadores
Impermeabilizantes	Década de 1930	Ácidos gordurosos, estearator e oleatos
Incorporadores de ar	1941	Sabonetes oleosos para resistência ao gelo
Superplastificantes	1963	Nova patente para plastificantes de naftaleno formaldeído sulfonado (disponível em quantidades comerciais)
	1963	Patente de melamina formaldeído sulfonada e disponível em quantidades comerciais
	1990-1999	Desenvolvimento e introdução de éter de policarboxilato

Fonte: Adaptado de Dransfield (2003) cap. 4, p. 4.

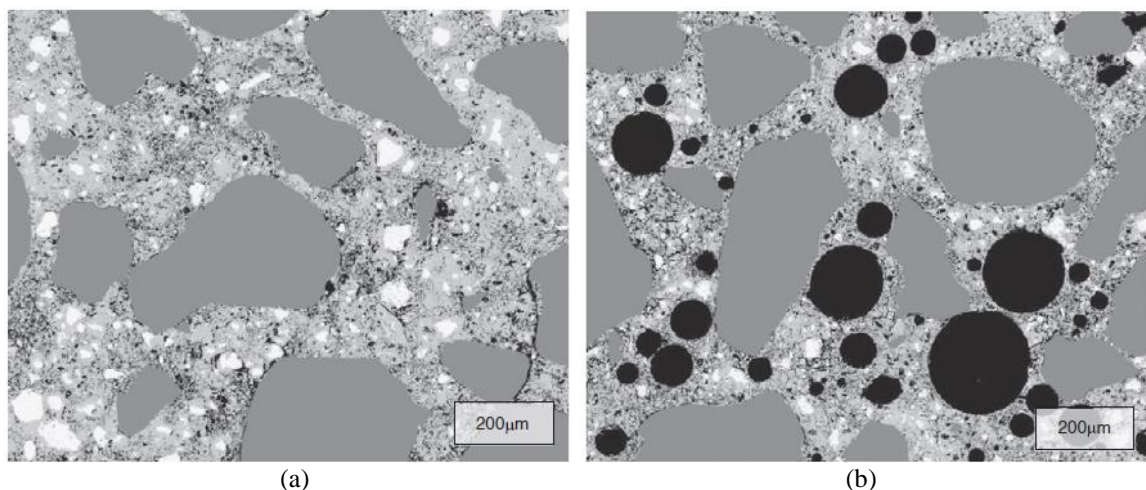


Figura 2.5 - Ensaio de MEV em um concreto com relação  $a/c = 0,5$  sem adição de ar (a) e com relação  $a/c = 0,5$  com 4.4% de ar (b)

Fonte: WONG *et al.*, 2011, p. 1071.

Os aditivos incorporadores de ar são, usualmente, adicionados às misturas em uma proporção de 0,006% até 2% da massa do cimento (Quadro 2.4).

Quadro 2.4 - Teores de aditivo (%) em relação à massa de cimento encontrados na literatura

<b>Autor</b>	<b>Material</b>	<b>% Aditivo Incorporador de ar</b>	<b>Finalidade</b>
Idorn e Thaulow (1983)	Concreto	Baixa dosagem	Avaliar a durabilidade de um pedaço de concreto de 136 anos
Wong et al. (2011)	Concreto	0,2%, 0,4%, 0,8% e 1,0%	Avaliar o efeito do ar incorporado na microestrutura e no transporte de substâncias no interior do concreto
Copetti (2013)	Concreto	0,1%, 0,2% e 0,3%	Avaliação da durabilidade frente a agentes agressivos e absorção de água
Lacerda (2016)	Argamassa	0,1%	Avaliar o avanço da carbonatação em compósitos de matriz cimentícia
Qiao (2017)	argamassa	0,006%	Avaliar o efeito de aditivos gemini surfactantes como incorporadores de ar
Natalli et al. (2017)	Concreto	0,1%	Uso de aditivo expensor e aditivo incorporador de ar para melhorar a interação aço-concreto
Chen et al. (2018)	Argamassa e concreto	2%	Testar o uso de aditivo catiônico oligomérico surfactante em materiais cimentícios

### 2.5.1.1 Efeitos do aditivo incorporador de ar em compósitos cimentícios

O uso de aditivos incorporadores de ar na produção de compósitos de matriz cimentícia usualmente ocorre com o intuito de se melhorar o desempenho destes quando submetidos a ciclos de gelo e degelo, além de serem capazes de aumentar sua fluidez e sua trabalhabilidade no estado fresco uma vez que levam à formação de microvazios na matriz cimentícia, produzindo uma melhora em suas propriedades reológicas e uma melhoria em sua homogeneidade (NEVILLE, 2016). Seu uso possibilita a redução da relação água/cimento do traço em decorrência do ganho de trabalhabilidade promovido, o que pode atenuar a perda de resistência decorrente da introdução de vazios no material (DRANSFIELD, 2003).

Para que o ar incorporado traga benefícios ao material, é necessária uma dosagem cautelosa deste aditivo, pois, se utilizado em excesso causará uma extrapolação na quantidade, conectividade e no tamanho dos vazios incorporados, resultando na queda da resistência do concreto e no aumento de sua permeabilidade. Entretanto, o ar incorporado pode ser também capaz de reduzir a absorção de líquidos por capilaridade no material e de diminuir a conectividade de sua estrutura de vazios, desde que estes estejam convenientemente dispersos, produzindo uma redução da difusibilidade de fluidos, sendo possível, deste modo, serem utilizados sem o comprometimento da vida útil das estruturas de concreto armado.

Os vazios incorporados ao sistema, seja pelo uso de aditivos ou por falhas no adensamento, tendem a aumentar a porosidade e diminuir a resistência do concreto em todas as idades. A Figura 2.6 mostra os efeitos do ar incorporado na resistência a compressão em relação ao consumo de cimento e relação água / cimento.

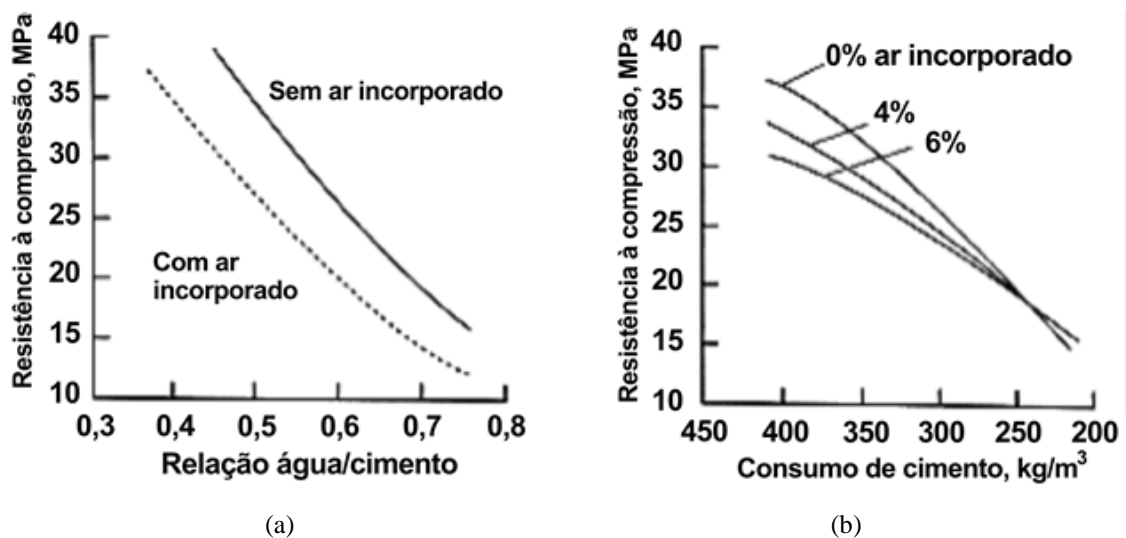


Figura 2.6 - Influência da relação a/c, ar incorporado e consumo de cimento na resistência  
Fonte: MEHTA e MONTEIRO, 2014, p. 57

É notório que a influência na perda de resistência é mais expressiva para concretos com elevado consumo de cimento e baixa relação a/c. Observa-se ainda, que para concretos de baixa resistência, o uso de aditivos incorporadores de ar pode resultar em um ganho de resistência, o que pode ser explicado analisando-se a porosidade do material. Com o aumento da porosidade, a matriz cimentícia apresenta uma diminuição da resistência, mas, por outro lado, o ar incorporado melhora características como trabalhabilidade e compacidade do concreto no estado fresco, aumentando a resistência na zona de transição entre a matriz cimentícia e os

agregados, o que, por sua vez, explica a melhora da resistência observa nestes concretos (MEHTA e MONTEIRO, 2014; NEVILLE, 2016).

A incorporação de ar pode ser benéfica ao concreto utilizado nas estruturas de grandes dimensões, onde o desenvolvimento do calor de hidratação é um fator crítico. Nesse caso, o ar incorporado permite a utilização de misturas com menor consumo de cimento e, conseqüentemente, uma menor elevação da temperatura. Já em concretos com elevado consumo de cimento, a incorporação de ar tem menor efeito sobre a trabalhabilidade. Sendo assim, a diminuição da relação água/cimento é pequena e ocorre perda da resistência à compressão. (NEVILLE, 2016).

O uso de aditivos incorporadores de ar afeta a trabalhabilidade do concreto de uma forma ampla, melhorando, também, a trabalhabilidade de misturas ásperas produzidas com agregados leves. Uma possível explicação para essa melhora na trabalhabilidade é que as bolhas de ar atuam como um agregado miúdo de baixo atrito superficial e muita elasticidade. Um outro fator de destaque é que, de forma qualitativa, a mistura com aditivos incorporadores de ar fica mais plástica, pois, o ar incorporado faz com que o lançamento e adensamento sejam mais fáceis, em relação a misturas sem ar incorporado (NEVILLE, 2016).

O ar incorporado ao concreto e às argamassas causa uma redução na exsudação. As bolhas presentes mantêm as partículas sólidas em suspensão, reduzindo a sedimentação e impedindo que a água seja expelida. Dessa forma, a permeabilidade e formação da nata são reduzidas, e a camada superior fica mais resistente aos agentes agressivos. Um outro efeito benéfico do ar incorporado é a diminuição da segregação durante o manuseio e transporte do concreto devido ao aumento da coesão, mas o ar incorporado não impede a segregação decorrente do excesso de vibração, pois, durante a vibração, as bolhas são expelidas (NEVILLE, 2016; WONG *et al.*, 2011; PLANK, 2015).

De acordo com a norma americana ACI.2R-01 (2000), o teor de ar incorporado deve ser tal que proteja a pasta de cimento contra o congelamento e o degelo, mas que não penalize a resistência. A Tabela 2.1 mostra as recomendações do ACI para o concreto de acordo com a agressividade do meio.

Tabela 2.1 - Teor de ar incorporado

Dimensão máxima do agregado (mm)	Teor de ar incorporado (%)	
	Exposição severa	Exposição moderada
9,5	7,5	6
12,5	7	5,5
19	6	5
25	6	5
37,5	5,5	4,5
75	4,5	3,5
150	4	3

Fonte: Adaptado de ACI.2R-01 (2000), p. 6.

Os valores da Tabela 2.1 são especificados para concretos. Para as argamassas, os valores recomendados são de 9% de ar incorporado para ambientes agressivos e aproximadamente 7% para ambientes com baixa agressividade (ACI.2R-01, 2000).

O teor de ar incorporado depende de diversos fatores, tais como as propriedades dos materiais utilizados (cimento, adições, agregados), dosagem, tipos de misturador, tempo de mistura e temperatura. O teor de ar incorporado e outras características do sistema de vazios do concreto endurecido podem ser determinadas microscopicamente (ASTM C457, 2016). A norma americana ACI 212.3R apresenta as recomendações da estrutura de vazios quanto à durabilidade (ACI 201.2R, 2000).

### **2.5.1.2 Avaliação do uso de aditivos incorporadores de ar na durabilidade das estruturas**

Diversos pesquisadores vêm estudando a influência dos aditivos incorporadores de ar na durabilidade e na carbonatação de compósitos de matriz cimentícia.

Lacerda (2016) constatou um maior avanço na frente de carbonatação para traços com aditivos incorporadores de ar, em relação a um traço padrão sem aditivo e com maior fator a/c. Copetti (2013) constatou maior absorção nos concretos com aditivos incorporadores de ar em relação ao concreto convencional. Romano (2013) estudou o desempenho do estado endurecido de concretos com aditivos incorporadores de ar e as propriedades reológicas e concluiu que a

incorporação de ar no estado fresco afeta a porosidade total e a distribuição dos poros após o endurecimento, o que aumenta a permeabilidade no compósito cimentício. Wong *et al.* (2011) estudaram os efeitos da incorporação de ar na microestrutura e mecanismos de transporte em concretos com até 11,5% de incorporação de ar, utilizando corpos de prova cilíndricos com diferentes relações a/c e condições de cura, e ressaltaram a importância e falta de investigação sobre os efeitos do ar incorporado no transporte de massa e resistência a outras formas de deterioração.

Wong *et al.* (2011) concluíram que a incorporação de ar aumenta a heterogeneidade da microestrutura da pasta e pode melhorar ou piorar as propriedades relacionadas ao transporte de substâncias, dependendo da propriedade analisada e do teor de umidade dos vazios. A adição de ar incorporado aumenta a difusividade e permeabilidade dos gases, independente do fator a/c, tempo de cura e condicionamento adotados. Em condições não saturadas, a condutividade elétrica diminui, pois, os vazios agem como isolantes, já em condições saturadas, os vazios funcionam como condutores, aumentando a condutividade elétrica.

A quantidade de aditivo incorporador de ar utilizada interfere diretamente nas propriedades da massa endurecida, uma vez que o excesso de ar incorporado interfere na permeabilidade da matriz cimentícia e resistência final do compósito cimentício. Um concreto típico contém de 1 a 2% em volume de vazios. Uma pequena adição de ar incorporado causa uma mudança significativa na microestrutura da pasta e em sua estrutura de poros. Os vazios formados são penetráveis, mas em baixas dosagens aparecem isolados na microestrutura e não formam uma rede de vazios interconectados, podendo influenciar pouco ou nada no transporte de substâncias dentro da matriz cimentícia (WONG *et al.*, 2011).

Experimentos realizados por Chen *et al.* (2018) sugerem que os aditivos incorporadores de ar surfactantes são benéficos para a durabilidade do concreto, mesmo havendo uma pequena redução na resistência à compressão.

Idorn e Thaulow (1983) examinaram uma amostra de concreto de 136 anos quanto à sua microestrutura e porosidade. Os ensaios realizados mostram que a amostra era densa, com uma relação a/c próxima de 0,45 e apresentava aproximadamente 4% de ar incorporado, indicando a presença de aditivos incorporadores de ar. O ensaio com fenolftaleína indicou uma profundidade de carbonatação de 5 mm, o que mostra que o interior do concreto ainda está

altamente alcalino e que o progresso da frente de carbonatação está bem inferior quando comparado com muitos concretos da atualidade. Os autores ressaltam que na época, os aditivos incorporadores de ar eram utilizados para melhorar a trabalhabilidade do concreto no estado fresco. Esse estudo mostra que é possível obter um concreto de alta durabilidade mesmo com a incorporação de ar.

A revisão bibliográfica realizada mostra a necessidade de se continuar pesquisando sobre os impactos na durabilidade nos compósitos de matriz cimentícia gerados pelo uso de aditivos incorporadores de ar. Desse modo, este estudo busca avaliar o efeito do uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens no avanço da frente de carbonatação de compósitos cimentícios, uma vez que a velocidade com que tal fenômeno ocorre está condicionada a fatores que estão diretamente relacionados à sua composição, às condições de exposição e às características de sua microestrutura, principalmente as ligadas a estrutura de vazios do material.

## **2.6 Técnicas experimentais empregadas para análises microestruturais**

Há diversas técnicas de investigação que podem ser empregadas para se caracterizar materiais constituintes da matriz cimentícia, aditivos ou outros elementos presentes na mistura, além de possibilitar o monitoramento do avanço da frente de carbonatação. Algumas delas são apresentadas a seguir.

### **2.6.1 Microtomografia de raios X ( $\mu$ -CT)**

A microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT) é uma técnica que possibilita a análise e medição das estruturas tridimensionais das amostras, tem como vantagens principais ser uma técnica não destrutiva e que não necessita da preparação prévia da amostra o que possibilita o uso posterior da mesma amostra para outras análises (BERNARDES, 2013).

Segundo Moreira (2006), os microtomógrafos computadorizados são capazes de fazer a reconstrução completa das amostras na forma de imagens em três dimensões (3D) a partir do empilhamento de seções em duas dimensões (2D). Um algoritmo de reconstrução é aplicado

após o escaneamento das seções 2D, que são obtidas pela exposição das seções ao feixe de radiação repetidamente até a rotação completa da amostra.

O modelo 3D é utilizado para as simulações computacionais por ter as mesmas características da amostra. Para se realizar as simulações computacionais é necessária a utilização de softwares adequados de tratamento de imagens e de operadores capacitados para a análise dos dados obtidos. (MOREIRA, 2006).

Lacerda (2016) e Bernardes (2013) utilizaram a  $\mu$ -CT para analisar corpos de prova compostos por argamassas (compósitos de matriz cimentícia) quanto aos efeitos causados pela carbonatação acelerada.

A Figura 2.7 mostra corpos de prova não carbonatados e submetidos a carbonatação acelerada por 14 dias. É possível notar a densificação das estruturas nas bordas devido ao tom mais escuro e os pontos pretos que indicam a presença dos vazios.

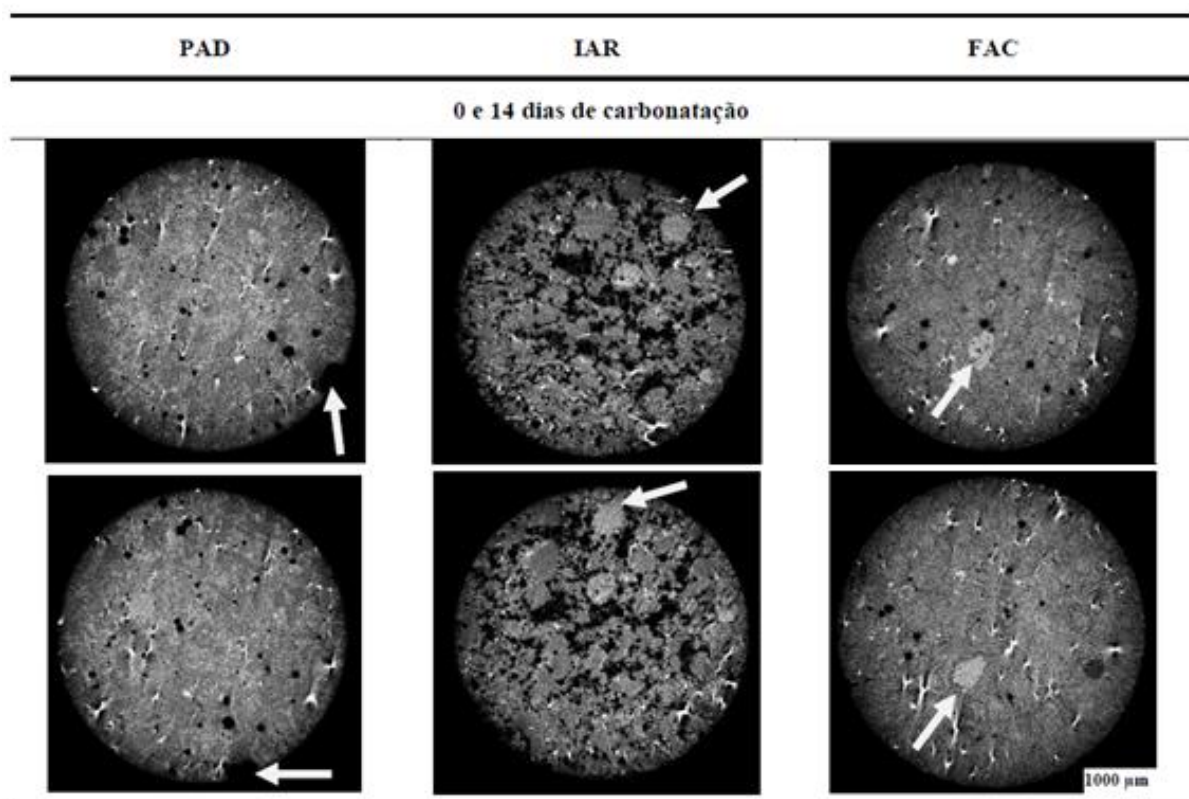


Figura 2.7 - Imagens geradas por  $\mu$ -CT para corpos de prova não carbonatados (1ª linha) e submetidos a carbonatação acelerada por 14 dias (2ª linha)

Fonte: Lacerda (2016).



## 2.6.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A utilização de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permite obter informações importantes sobre a matriz cimentícia como densificação, morfologia, grau de porosidade e presença de fissuras (CAMPOS, 2018).

A Figura 2.8 ilustra uma sequência de ensaios utilizando MEV realizados por Cui et al. (2015) onde foram analisadas amostras de materiais cimentícios não carbonatadas (a) e amostras que foram submetidas a carbonatação acelerada durante sete dias com com três diferentes concentrações de  $\text{CO}_2$ , sendo 10% (Figura 2.8-b), 20% (Figura 2.8-c) e 50% (Figura 2.8-d). É possível notar, pela Figura 2.8, a densificação da superfície causada pela carbonatação da matriz cimentícia.

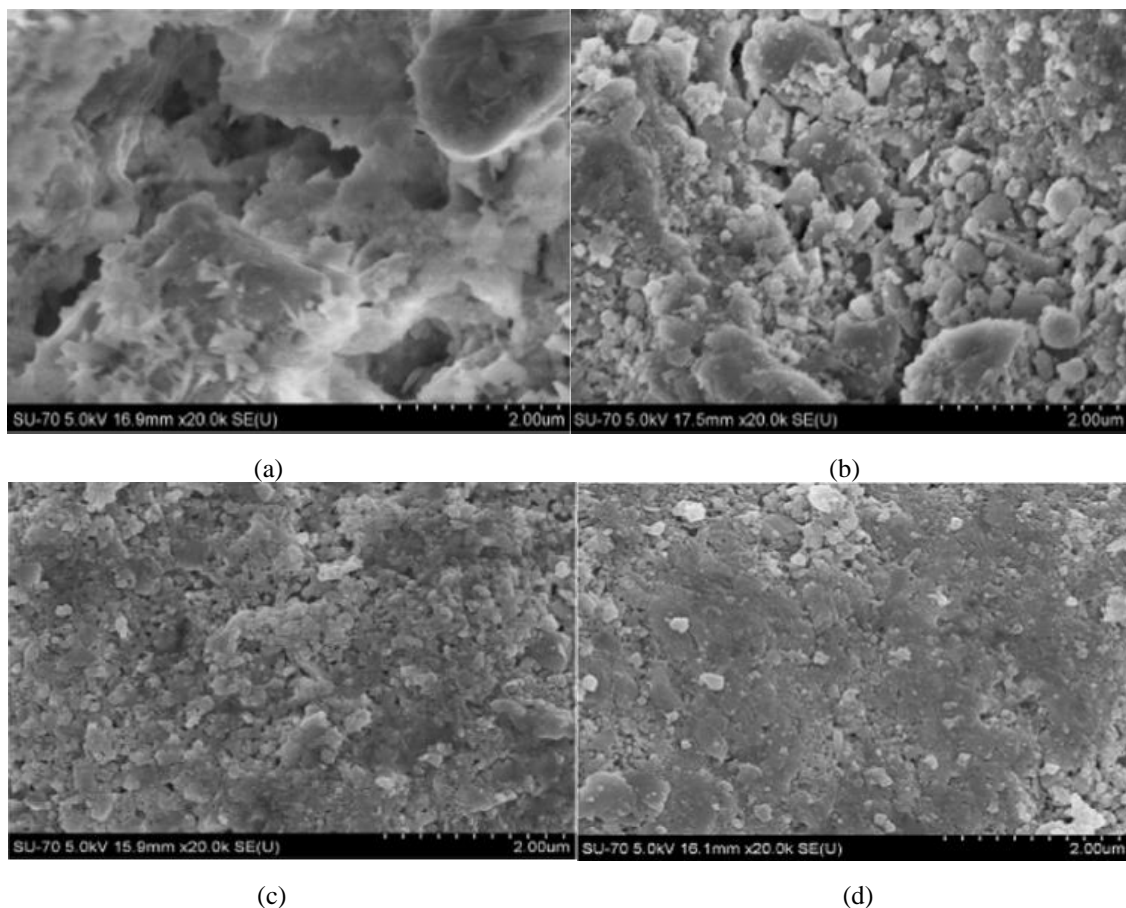


Figura 2.8 - Ensaio MEV realizados em corpos de prova de concreto (a) não carbonatado, em amostras submetidas a carbonatação acelerada durante 7 dias com concentração de  $\text{CO}_2$  igual a (b) 10%, (c) 20% e (d) 50%

Fonte: CUI et al. (2015).

Para se realizar a microscopia eletrônica é necessário que um feixe de elétrons seja irradiado sobre a superfície do material a ser analisado. A interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra resulta na emissão de radiações como elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X, fótons, que, quando captadas corretamente fornecem informações sobre as características das amostras como topografia da superfície, composição, cristalografia, entre outras. Para a microscopia eletrônica de varredura, os elétrons que possibilitam a formação de imagem são os elétrons secundários e os retroespalhados. Os elétrons secundários fornecem imagens da topografia da superfície e são os responsáveis pela obtenção de imagens de alta resolução e os elétrons retroespalhados fornecem a imagem característica de variação da composição (MALISKA, 2003).

A microscopia eletrônica de varredura permite alcançar aumentos muito superiores ao da microscopia ótica, que tem seu aumento máximo em torno de 2.000 vezes. Utilizando a MEV é possível se obter aumentos de até 900.000 vezes, mas, o mais utilizado para análise de materiais é o aumento da ordem de 10.000 vezes (MALISKA, 2003).

### **2.6.3 Espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI-MS)**

A espectrometria de massas com ionização por *electrospray* (ESI-MS) tem a notável capacidade de transferir espécies iônicas da fase condensada à fase gasosa, geralmente sem fragmentação substancial da estrutura química. Em função de suas características peculiares, tem-se tornado uma boa alternativa para o monitoramento direto de um número significativo de reações que ocorrem em solução aquosa (RESENDE et al., 2017; de ANDRADE et al., 2017; de PAULA et al., 2016).

Além disso, está sendo muito utilizada na área forense, a fim de evitar falsificação de produtos tais como: vinhos, Whisky e perfumes, além de identificação de drogas de abuso (TEODORO et al., 2017; AMADOR et al., 2017; DOMINGOS et al. 2017). A identificação de espécies químicas em solução, se dá com base em seus valores de massa/carga ( $m/z$ ). Baseado na informação fornecida pelo equipamento (MS), é possível identificar íons presentes em solução.

# 3

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados todos os materiais utilizados na fabricação dos corpos de prova para os ensaios experimentais, os resultados dos ensaios realizados no intuito de caracterizá-los, e as proporções definidas para cada traço previsto nessa pesquisa.

Serão também detalhados os métodos de ensaios executados neste estudo, apresentando-se os resultados dos eventuais testes feitos para se ajustar os processos experimentais aqui estabelecidos. Desse modo, o capítulo seguinte será destinado à apresentação apenas dos resultados dos ensaios realizados nos traços dos compósitos de matriz cimentícia, objeto desta pesquisa.

### **3.1 Caracterização dos materiais constituintes**

A seguir serão apresentados e caracterizados os materiais constituintes dos traços utilizados neste estudo.

#### **3.1.1 Cimento CP-V ARI**

Utilizou-se neste estudo o cimento Portland de alta resistência inicial (CP V-ARI) fornecido pela LafargeHolcim, produzido na fábrica localizada em Pedro Leopoldo, Minas Gerais. Tal cimento foi escolhido por conter o menor percentual de adições em relação aos demais cimentos disponíveis no mercado brasileiro. Conforme estabelecido na NBR 5733 (ABNT, 1991), as adições permitidas na produção deste cimento estão limitadas a um percentual máximo de 5% de material carbonático. A NBR 16697 (ABNT, 2018) substitui a NBR 5733 (ABNT, 1991) e permite um percentual máximo de 10% de material carbonático no

CP V-ARI. Como os ensaios de caracterização do cimento foram realizados antes do início do período de vigor da NBR 16697 (ABNT, 2018), serão utilizados os limites estabelecidos na NBR 5733 (ABNT, 1991).

A caracterização física e química do CP V-ARI e os limites estabelecidos na NBR 5733 (ABNT, 1991) estão descritos nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Propriedades físicas do cimento CP V - ARI utilizado

Ensaio realizado		NBR utilizada	Unidade	Cimento CP V	Limites NBR 5733
Finura	Resíduo na peneira 75 $\mu\text{m}$ (n° 200)	NBR 11579:2013	%	$\leq 6$	$\leq 6$
	Blaine: área específica	NBR 16372:2015	$\text{cm}^2/\text{g}$	4713	$\geq 3000$
Início de pega		NBR NM 65: 2003	minutos	116	$\geq 60$
Fim de pega		NBR NM 65: 2003	minutos	170	$\leq 600$
Expansibilidade a quente		NBR 11582: 2016	mm	$\leq 5$	$\leq 5$
Massa específica		NBR NM 23:2001	$\text{g}/\text{cm}^3$	3,14	-
Resistência à compressão	1 dia de idade	NBR 7215: 1996	MPa	28,2	$\geq 14$
	3 dias de idade	NBR 7215: 1996	MPa	41,5	$\geq 24$
	7 dias de idade	NBR 7215: 1996	MPa	46,5	$\geq 34$
	28 dias de idade	-	MPa	55,1	-

Fonte: Relatório LafargeHolcim de ensaios de cimento. Amostra retirada do Lote 325327 PZ1 (Nov./2016).

Os resultados obtidos a partir da análise granulométrica a laser do CP V-ARI, utilizando-se o equipamento CILAS, modelo 1064, podem ser vistos na Figura 3.1.

Os resultados indicam que 10 % da amostra apresenta diâmetro inferior a 1,39  $\mu\text{m}$ , 50 % da amostra apresenta diâmetro inferior a 11,40  $\mu\text{m}$  e 90 % da amostra apresenta diâmetro inferior a 24,62  $\mu\text{m}$ . Observa-se que 100 % da amostra possui diâmetro inferior a 45,00  $\mu\text{m}$ . O diâmetro médio obtido foi de 12,37  $\mu\text{m}$ .

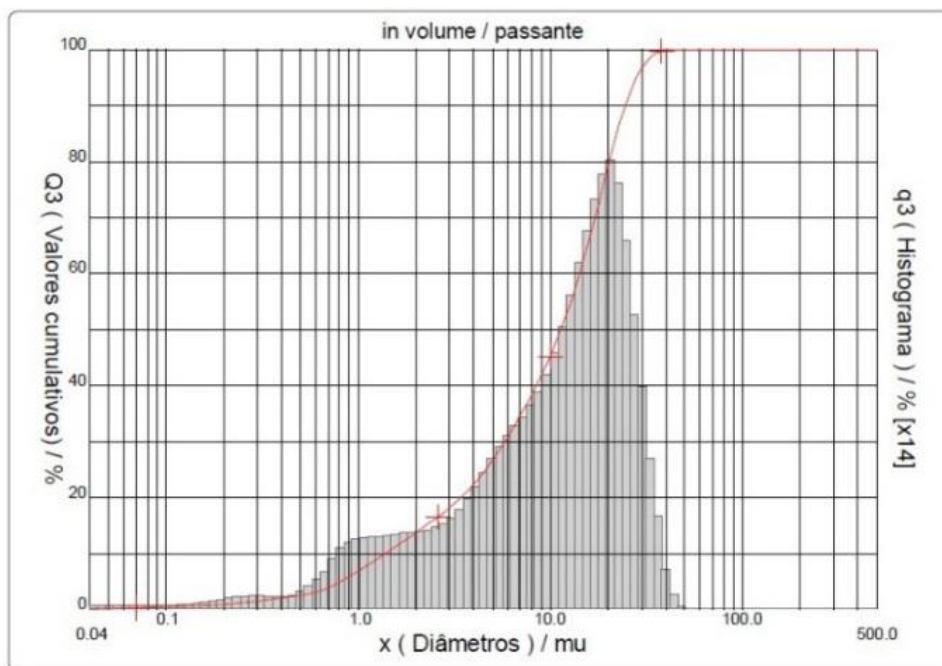


Figura 3.1 - Distribuição granulométrica do CP V-ARI representando os percentuais cumulativos passantes

Tabela 3.2 - Composição química do cimento CP V - ARI utilizado

Ensaio realizado	NBR utilizada	Cimento CP V (% da massa)	Limites NBR 5733 (% da massa)
Óxido de cálcio (CaO)	NBR 14656:2001	64,60	--
Óxido de silício (SiO <sub>2</sub> )	NBR 14656:2001	19,10	--
Óxido de alumínio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NBR 14656:2001	4,83	--
Óxido de ferro (Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	NBR 14656:2001	2,97	--
Trióxido de enxofre (SO <sub>3</sub> )	NBR 14656:2001	2,92	≤ 4,5
Anidrido carbônico (CO <sub>2</sub> )	NBR NM 20:2012	2,89	≤ 3,0
Óxido de potássio (K <sub>2</sub> O)	NBR 14656:2001	0,70	--
Óxido de magnésio (MgO)	NBR 14656:2001	0,75	≤ 6,5
Perda ao fogo 500 °C (PF)	NBR NM 18:2012	0,77	--
Perda ao fogo 1000 °C (PF)	NBR NM 18:2012	3,88	≤ 4,5
Resíduo insolúvel (RI)	NBR NM 15:2012	0,91	≤ 1,0

Fonte: Relatório LafargeHolcim de ensaios de cimento. Amostra retirada do Lote 325327 PZ1 (Nov./2016).

### 3.1.2 Areia

Utilizou-se na produção dos traços, as quatro frações de areias especificadas pela NBR 7214 (ABNT, 2015), conforme apresentado no Quadro 3.1.

Quadro 3.1 - Frações granulométricas da areia utilizada e massa específica obtida

Denominação	Material retido entre as peneiras de abertura nominal	Peneira Número #	Massa específica (g/cm <sup>3</sup> ) NBR NM 52: 2009
Grossa	2,4 mm e 1,2 mm	16	2,618
Média Grossa	1,2 mm e 0,6 mm	30	2,632
Média Fina	0,6 mm e 0,3 mm	50	2,639
Fina	0,3 mm e 0,15 mm	100	2,646

Fonte: NBR 7214 (ABNT, 2015, p. 2).

### 3.1.3 Aditivos incorporadores de ar

Os aditivos incorporadores de ar são produzidos a partir de substâncias tensoativas, sendo utilizados para formar microporos de ar, melhorar a reologia da massa cimentícia, melhorar a homogeneidade e reduzir a segregação e a eflorescência de concretos e argamassas. Utilizou-se nessa pesquisa três tipos diferentes de aditivos incorporadores de ar, doravante identificados como Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3. Não foram obtidos junto ao fabricante dos produtos maiores detalhes sobre sua composição química, fazendo com que se buscasse sua identificação por meio de ensaios específicos.

#### 3.1.3.1 Análise química dos aditivos

Utilizou-se a espectrometria de massas com ionização por *eletrospray* (ESI-MS) com o intuito de se identificar a base química dos aditivos incorporadores de ar, doados por uma grande fabricante de aditivos para concretos e argamassas especificamente para a realização dessa pesquisa.

Essa técnica permite a análise de íons já existentes na fase condensada, pela transferência dos mesmos para a fase gasosa. Isso a torna ideal para identificar perfis químicos de soluções

aquosas, como é o caso dos aditivos utilizados nessa pesquisa. Por meio dos valores da razão massa carga ( $m/z$ ) dos íons presentes nas soluções, obtêm-se um perfil químico das mesmas. Com isso é possível propor, qualitativamente uma composição para essas soluções.

- Condições experimentais de análise:

As análises de ESI por infusão direta foram realizadas utilizando um espectrômetro de massas modelo micrOTOF-Q II, da fabricante BRUKER. O espectrômetro de massas operando em alta resolução e precisão de massas foi otimizado sob as seguintes condições: voltagem ESI a -2,5 kV (modo de íon negativo) e 4,5 kV (modo de íon positivo); gás nebulizador (N<sub>2</sub>) fluxo de 4,0 L.min<sup>-1</sup>; temperatura da interface a 180 ° C; pressão do gás de secagem (N<sub>2</sub>) 400 kPa. Os espectros de massas foram obtidos no modo de varredura completa dentro da faixa de  $m/z$  50-3000. Os ensaios foram realizados no laboratório de espectrometria de massas e cromatografia do DESA-UFMG.

- Apresentação e análise dos resultados obtidos por meio da espectrometria de massa:

As alíquotas das soluções dos aditivos Tipo 1, Tipo 2 e Tipo 3 bem como a de uma solução padrão de lauril éter sulfato de sódio, o qual se suspeitava ser a base química de todos os anteriores, foram analisadas por espectrometria de massas com ionização eletrospray (ESI-MS).

Nas Figuras 3.2 a 3.4 mostra-se os espectros de massas com ionização eletrospray no modo negativo, ESI(-)-MS, obtido por infusão direta de solução aquosa dos três tipos de aditivos (Tipo 1, Tipo 2, Tipo 3).

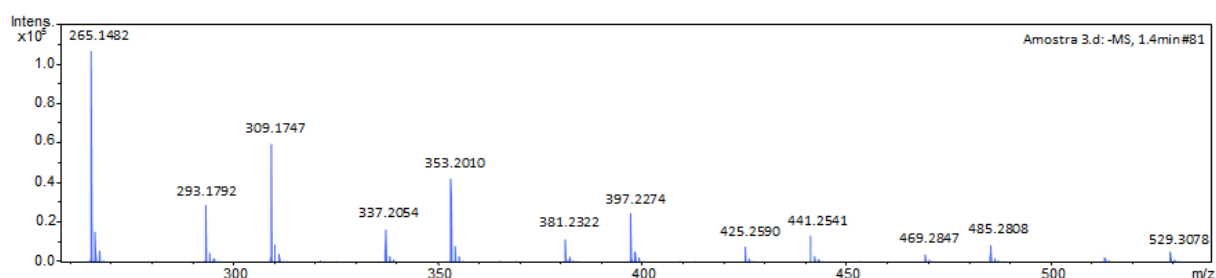


Figura 3.2 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 1

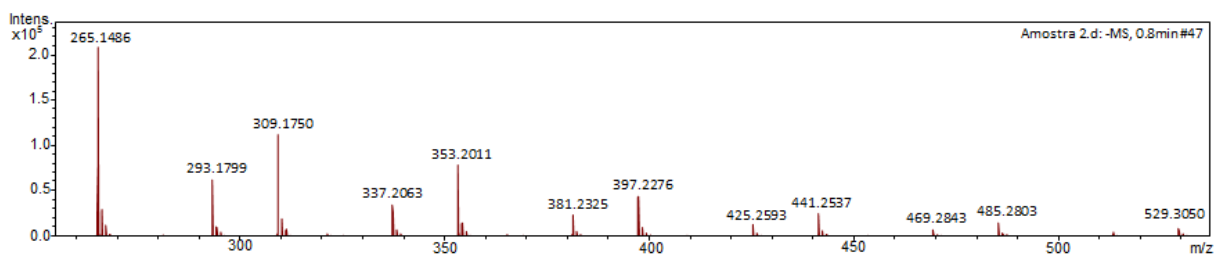


Figura 3.3 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 2

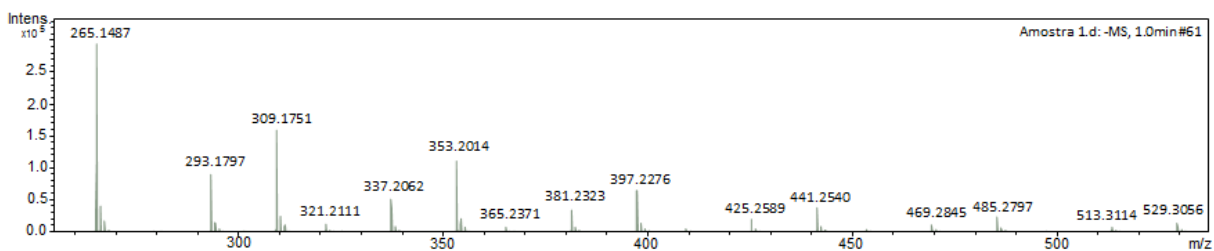


Figura 3.4 - ESI(-)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 3

A Figura 3.5 mostra o espectro de uma solução aquosa de um surfactante comercial, o lauril éter sulfato de sódio.

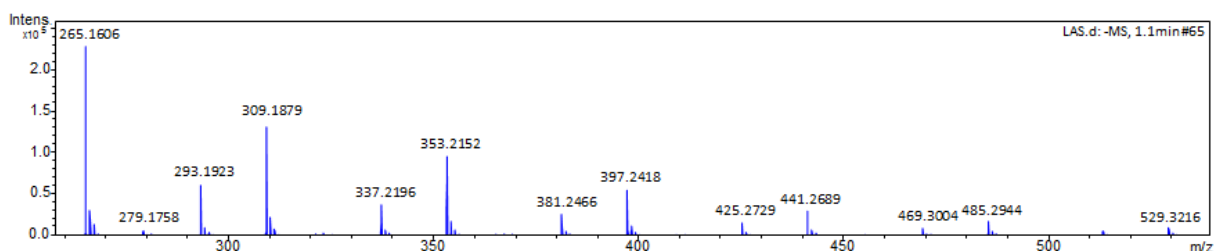


Figura 3.5 - Espectro de solução aquosa de lauril éter sulfato de sódio - ESI(-)-MS

Como pode ser observado, existe uma semelhança muito grande nos espectros de massas das quatro soluções. Essa característica, fornece um forte indício de que, os ânions presentes nas quatro amostras são aproximadamente os mesmos.

Os espectros de massas, mostram picos com valores de  $m/z$  de várias espécies presentes nas soluções. É possível perceber a presença de duas famílias distintas de picos. Em uma delas, o pico mais intenso, tem valor de  $m/z$  igual à 265. Os demais picos dessa família, têm valores de  $m/z$  iguais a 309, 353, 397, 441, 485 e 529. A relação que existe entre esses picos pode ser percebida no padrão da variação de massa que ocorre entre eles. Subtraindo-se o valor do pico 265, do pico 309, encontra-se uma diferença de 44. Essa variação, é periódica entre dois picos consecutivos dessa família.



O pico com  $m/z$  265, é atribuído ao dodecil sulfato (DS) (Figura 3.6-1), que é a parte aniônica do surfactante dodecil sulfato de sódio  $\text{NaSO}_4(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$ . Geralmente, os surfactantes comerciais a base de dodecil sulfato (DS), são constituídos de uma mistura de moléculas, na qual o DS é o principal constituinte. A fórmula geral é  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OSO}_3^- \text{Na}^+$ , onde  $n$  é um número inteiro maior ou igual a zero. O íon com  $m/z$  265 tem  $n=0$ , os demais ânions têm  $n=1, 2, 3, 4, 5$  e  $6$  respectivamente. O grupo  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n$  possui massa igual a 44, portanto o ânion com  $m/z$  309 (Figura 3.6-2), têm  $n=1$ , o que corresponde justamente a inserção de um grupo  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$  na molécula de  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$ . Os demais picos referentes a essa família, como já mencionado, correspondem a quantidades diferentes de grupos éter na cadeia carbônica do DS.

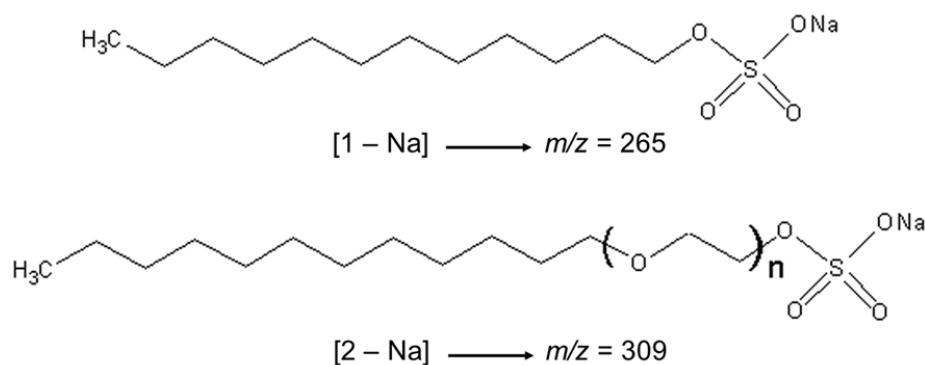


Figura 3.6 - Estrutura química do dodecil éter sulfato de sódio ( $m/z$  265) [1], e de um éter derivado do dodecil ( $m/z$  309) [2]

Como já mencionado anteriormente, os surfactantes comerciais não são homogêneos. A heterogeneidade está tanto na quantidade de grupos éter que tem na cadeia carbônica, quanto no tamanho da cadeia principal. Portanto não é incomum ter cadeias com mais de 12 átomos de carbono.

A segunda família de picos que pode ser observada nos espectros de massas, é formada pelos íons com  $m/z$  iguais a 293, 337, 381 e 425.

O pico com  $m/z$  293 corresponde ao ânion  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{SO}_4^-$  (Figura 3.6-2), ou seja, uma estrutura que tem dois grupos  $\text{CH}_2$  a mais do que o DS (Figura 3.6-1). Os demais picos 337, 381 e 425, são dessa estrutura (Figura 3.6-2) com diferentes quantidades do grupo  $(\text{OCH}_2\text{CH}_2)$ ,  $n = 1, 2$  e  $3$  respectivamente.

Em função da semelhança entre os espectros ESI(-)-MS das Figuras 3.2 a 3.5, é possível sugerir que a composição química dessas soluções, em termos de ânions é praticamente a mesma.

As Figuras 3.7 a 3.10 mostram os espectros de massas ESI(+)-MS das mesmas soluções, porém no modo positivo. Como pode ser observado, esses são mais “sujos” do que no modo negativo, ou seja, apresentam uma maior quantidade de íons. Contudo é possível perceber um perfil parecido entre os quatro espectros que seguem a mesma sequência da apresentada no modo negativo.

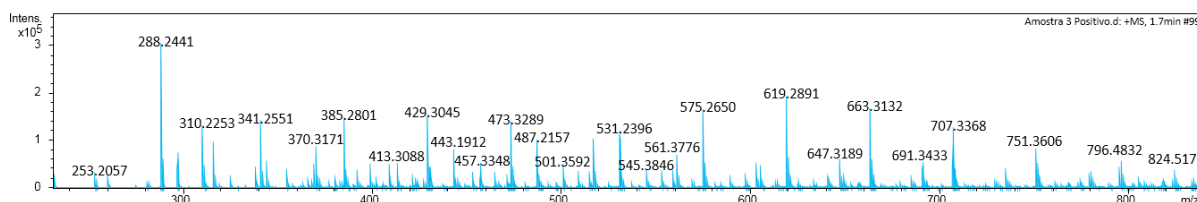


Figura 3.7 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 1

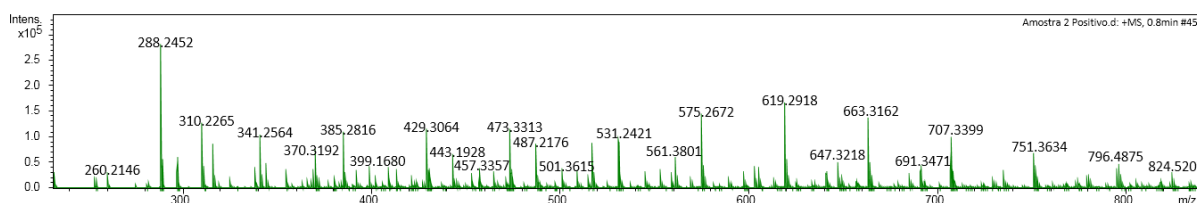


Figura 3.8 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 2

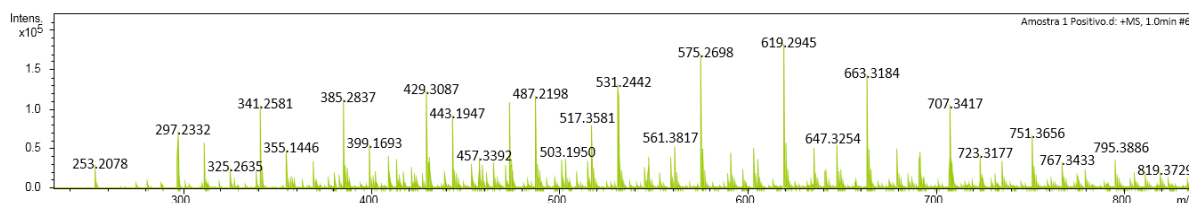


Figura 3.9 - ESI(+)-MS obtido da solução aquosa do aditivo Tipo 3

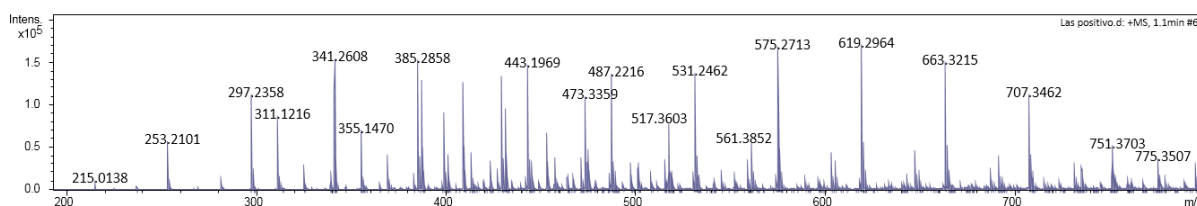


Figura 3.10 - Espectro de solução aquosa de lauril éter sulfato de sódio - ESI(+)-MS

As sequências de íons com  $m/z$  iguais a 253, 297, 341, 385 e 429, assim como as de  $m/z$  487, 531 e 575, e  $m/z$  619, 663, 707, 751 e 795, aparecem em praticamente todos os espectros.

Embora não tenha sido possível atribuir uma estrutura a esses íons, a presença deles, no perfil de todos os espectros, sugere uma composição química similar, para as soluções em questão.

As análises químicas dos aditivos indicam que, conforme suspeitava-se inicialmente, os aditivos são compostos por lauril éter sulfato de sódio.

### 3.1.3.2 Dados técnicos dos aditivos

Segundo as informações fornecidas no catálogo técnico do fabricante, os aditivos Tipo 1 e Tipo 2 são utilizados para incorporar microporos de ar (< 0,3 mm de diâmetro) em concretos e argamassas, uniformemente distribuídos, melhorando as propriedades do concreto no estado fresco. Esses aditivos permitem que se reduza a quantidade de água do traço do concreto obtendo-se a mesma trabalhabilidade. Consta que para cada 1% de ar incorporado, necessita-se de mais 8% de cimento na pasta para compensar a perda de resistência. O Quadro 3.2 apresenta os dados técnicos dos aditivos incorporadores de ar Tipo 1 e Tipo 2.

Quadro 3.2 - Dados técnicos dos aditivos Tipo 1 e Tipo 2

Característica	Unidade	Valor	Observações
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,00	
Dosagem	%	0,02 a 0,50	Sobre o peso do cimento

Fonte: Manual técnico do fabricante - linha de produtos 2016/2017.

A ficha técnica desses dois produtos é idêntica, e segundo o fabricante a diferença entre os dois produtos está na concentração de sua base química.

Já o aditivo Tipo 3 é um incorporador de ar recomendado para uso em argamassas estabilizadas e para camadas de regularização e enchimento. Esse aditivo é utilizado para assegurar a estabilidade da argamassa durante o período de transporte e utilização, prevenir o

ressecamento da argamassa de alvenaria proporcionando uma boa retenção de água, atingir boa aderência ao substrato e retardar o tempo de pega.

O Quadro 3.3 apresenta os dados técnicos do aditivo incorporador de ar Tipo 3.

Quadro 3.3 - Dados técnicos do aditivo Tipo 3

<b>Característica</b>	<b>Unidade</b>	<b>Valor</b>	<b>Observações</b>
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	1,00	
Dosagem	%	0,10 a 0,50	Sobre o peso do cimento

Fonte: Manual técnico do fabricante - linha de produtos 2016/2017.

### 3.1.4 Água

A água utilizada para confecção dos corpos de prova foi fornecida pela Companhia de Saneamento de Minas Gerais (COPASA), utilizada a temperatura de  $(25 \pm 2)$  °C conforme especificação da NBR 7215 (ABNT, 1996).

## 3.2 Plano experimental e preparo dos corpos de prova

Para se alcançar os objetivos propostos nessa pesquisa foi definido o seguinte plano experimental:

- Preparo das misturas, conforme procedimento estabelecido na NBR 7215 (ABNT, 1996);
- Ajuste dos traços a fim de igualar o índice de consistência dos mesmos, fixando-se como padrão a dosagem mínima dos aditivos especificada pelo fabricante, e reduzindo-se a relação água/cimento da mistura;
- Determinação do teor de ar incorporado no estado fresco pelo método pressométrico;
- Avaliação do condicionamento a ser adotado para cada um dos traços;
- Moldagem e cura dos corpos de prova para os ensaios de carbonatação e de compressão axial;

- Caracterização mecânica dos CPs (5 x 10) cm por meio de ensaio de compressão axial;
- Precondicionamento dos corpos de prova antes dos CPs serem submetidos ao ensaio de carbonatação acelerada;
- Acompanhamento da alcalinidade dos corpos de prova desde o momento da desforma até o fim do ensaio de carbonatação acelerada;
- Avaliação do avanço da frente de carbonatação utilizando-se, para tal, a fenolftaleína como indicador colorimétrico de pH, após permanência de 0, 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias na câmara de carbonatação acelerada. A idade zero representa o momento quando os CPs finalizam a etapa de precondicionamento e ainda não foram colocados na câmara de carbonatação;
- Estudo da estrutura de poros após 126 dias de carbonatação acelerada, por meio de ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microtomografia Computadorizada de Raios-X ( $\mu$ -CT).

Para a realização dos ensaios, são propostos quatro traços distintos:

- REF: traço de referência com relação água/cimento = 0,48;
- IAR1: traço com aditivo incorporador de ar Tipo 1;
- IAR2: traço com aditivo incorporador de ar Tipo 2;
- IAR3: traço com aditivo incorporador de ar Tipo 3.

A confecção dos corpos de prova utilizados ao longo dos ensaios foi executada em cinco etapas, conforme descrito a seguir:

- 1ª Etapa: moldagem de 6 corpos de prova cilíndricos, nas dimensões (5 x 10) cm, para os ensaios de resistência à compressão axial. Considerando-se os quatro traços e três idades, foram produzidos um total de 72 corpos de prova (Tabela 3.3).
- 2ª Etapa: moldagem de 24 corpos de prova para testes de precondicionamento dos traços submetidos a cura submersa em água por 28 dias (REF-S, IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S) e moldagem de 24 corpos de prova para testes de precondicionamento para

os traços submetidos a cura em câmara úmida revestidos com filme plástico por 28 dias (REF-P e IAR1-P), conforme detalhamento apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.3 - Esquema de ensaios resistência à compressão axial (1ª Etapa)

Idade dos CPs (dias)	Nº de CPs			
	Traço de referência (REF)	Traço com aditivo Tipo 1 (IAR1)	Traço com aditivo Tipo 2 (IAR2)	Traço com aditivo Tipo 3 (IAR3)
3	6	6	6	6
7	6	6	6	6
28	6	6	6	6
<b>Total de CPs</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>18</b>

Tabela 3.4 - Corpos de prova moldados para os testes de condicionamento (2ª Etapa)

Tipo de cura	Nº de CPs			
	Traço de referência (REF)	Traço com aditivo Tipo 1 (IAR1)	Traço com aditivo Tipo 2 (IAR2)	Traço com aditivo Tipo 3 (IAR3)
Submersa em água (S)	6	6	6	6
Revestido com filme plástico (P)	12	12	-	-
<b>Total de CPs</b>	<b>18</b>	<b>18</b>	<b>6</b>	<b>6</b>

- 3ª Etapa: moldagem de 3 corpos de prova cilíndricos nas dimensões (5 x 10) cm, por idade, para os traços mantidos em cura submersa em água por 28 dias, destinados ao ensaio de carbonatação acelerada, totalizando 96 corpos de prova (Tabela 3.5).
- 4ª Etapa: moldagem de 3 corpos de prova cilíndricos nas dimensões (5 x 10) cm, por idade, para os traços REF-P e IAR1-P, mantidos em cura em câmara úmida com revestimento com filme plástico por 28 dias, destinados ao ensaio de carbonatação acelerada, totalizando 96 corpos de prova (Tabela 3.6)
- 5ª Etapa: realização de ensaios destinados a se avaliar a microestrutura dos traços em estudo.

Tabela 3.5- Corpos de prova moldados para os ensaios de carbonatação acelerada submetidos a cura submersa (3ª Etapa)

Idade dos CPs (dias)	Nº de CPs			
	Traço de referência (REF)	Traço com aditivo Tipo 1 (IAR1-S)	Traço com aditivo Tipo 2 (IAR2-S)	Traço com aditivo Tipo 3 (IAR3-S)
0	3	3	3	3
14	3	3	3	3
28	3	3	3	3
42	3	3	3	3
56	3	3	3	3
70	3	3	3	3
98	3	3	3	3
126	3	3	3	3
<b>Total de CPs</b>	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>24</b>	<b>24</b>

Tabela 3.6 - Corpos de prova moldados para os ensaios de carbonatação acelerada e cura em câmara úmida com revestimento utilizando-se filme plástico (4ª Etapa)

Idade dos CPs (dias)	Nº de CPs	
	Traço de referência (REF-P)	Traço com aditivo Tipo 1 (IAR1-P)
0	3	3
14	3	3
28	3	3
42	3	3
56	3	3
70	3	3
98	3	3
126	3	3
<b>Total de CPs</b>	<b>24</b>	<b>24</b>

### 3.2.1 Especificação dos compósitos de matriz cimentícia

O traço de referência (REF) foi elaborado a partir de uma argamassa composta por uma parte de cimento, três partes, em massa, de areia normalizada, utilizando-se uma relação água/cimento igual a 0,48, tomando-se como base o procedimento estabelecido na NBR 7215 (ABNT, 1996).

Para se avaliar o efeito dos três aditivos incorporadores de ar descritos na secção 3.1, estes foram adicionados, distintamente, ao traço de referência (REF), de modo a se obter três novos traços, mantendo-se constante o índice de consistência dos mesmos em relação àquele. O índice de consistência foi ajustado, variando-se apenas a relação água/cimento dos traços e mantendo-se inalterados todos os demais constituintes, qualitativa e quantitativamente. As proporções e quantidades dos traços são descritas nas Tabelas 3.7, 3.8, 3.9 e 3.10.

Tabela 3.7 - Quantidade de materiais para o traço REF

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624,0 ± 0,4
<b>Água (a/c = 0,48)</b>	<b>300,0 ± 0,2</b>
Aditivo	-
Areia fração grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média fina	468,0 ± 0,3
Areia fração fina	468,0 ± 0,3

Fonte: NBR 7215 (ABNT, 1996, p.7).

Tabela 3.8 - Quantidade de materiais para o traço IAR1

Material	Massa para mistura (g)
Cimento Portland	624,0 ± 0,4
<b>Água (a/c = 0,45)</b>	<b>280,8 ± 0,2</b>
Aditivo	0,1248 ± 0,0005
Areia fração grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média fina	468,0 ± 0,3
Areia fração fina	468,0 ± 0,3

### 3.2.2 Moldagem e cura dos corpos de prova

A moldagem dos CPs tomou como base os procedimentos estabelecidos na NBR 7215 (ABNT, 1996), e foi realizada em ambiente com umidade relativa do ar acima de 50 % e



temperatura a  $(26 \pm 1)$  °C. Para manter a umidade dentro do limite estabelecido normativamente, foi utilizado um umidificador de ar. A argamassadeira utilizada pode ser vista na Figura 3.11-a e o adensamento foi executado mecanicamente utilizando-se a mesa vibratória mostrada na Figura 3.11-b.

Tabela 3.9 - Quantidade de materiais para o traço IAR2

<b>Material</b>	<b>Massa para mistura (g)</b>
Cimento Portland	624,0 ± 0,4
<b>Água (a/c = 0,47)</b>	<b>293,3 ± 0,2</b>
Aditivo	0,1248 ± 0,0005
Areia fração grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média fina	468,0 ± 0,3
Areia fração fina	468,0 ± 0,3

Tabela 3.10 - Quantidade de materiais para o traço IAR3

<b>Material</b>	<b>Massa para mistura (g)</b>
Cimento Portland	624,0 ± 0,4
<b>Água (a/c = 0,44)</b>	<b>274,6 ± 0,2</b>
Aditivo	0,6240 ± 0,0005
Areia fração grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média grossa	468,0 ± 0,3
Areia fração média fina	468,0 ± 0,3
Areia fração fina	468,0 ± 0,3

A cada argamassada, foram moldados 6 corpos de prova cilíndricos, nas dimensões (5 x 10) cm. Os procedimentos de moldagem e tempos de adensamento foram adaptados de Lacerda (2016), onde o procedimento de preenchimento dos moldes e tempo de vibração da mesa variou para cada traço, de acordo com as respectivas consistências adquiridas.

Foram aplicados, em pequenas quantidades, desmoldantes nas paredes dos moldes, atendendo as recomendações da norma europeia TC 12390-10 (CEN, 2015) que indica evitar ou minimizar o uso de desmoldantes, uma vez que os mesmos podem interferir na profundidade de carbonatação.



(a)



(b)

Figura 3.11 - Equipamentos utilizados na moldagem dos corpos de prova:

- (a) Argamassadeira utilizada na mistura
- (b) Mesa vibratória utilizada no adensamento

Os corpos de prova foram moldados na seguinte sequência:

- Preenchimento de 2/3 (dois terços) do molde cilíndrico, nas dimensões (5 x 10) cm;
- Adensamento da primeira camada, pelo tempo previsto no Quadro 3.4;
- Preenchimento completo do molde;
- Adensamento da segunda camada, pelo tempo previsto no Quadro 3.4;
- Novo preenchimento total da forma, excedendo os limites do topo;
- Adensamento da última camada, pelo tempo previsto no Quadro 3.4;
- Arrasamento e acabamento do topo com auxílio de espátula.

Quadro 3.4 - Tempos de adensamento das camadas dos CPs (5 x 10) cm para cada traço

Camada	Tempo (s)			
	Traço de referência REF	Traço com aditivo IAR1	Traço com aditivo IAR2	Traço com aditivo IAR3
1ª camada	40	20	20	20
2ª camada	30	20	20	20
3ª camada	20	15	15	15

Após a moldagem, os corpos de prova foram mantidos na câmara úmida com uma placa de vidro sobre a superfície exposta do corpo de prova (Figura 3.12).



Figura 3.12 - Corpos de prova após moldagem, na câmara úmida

Após 24 horas da moldagem, os corpos de prova foram desmoldados e pesados na condição saturada, superfície seca (SSS). Posteriormente à pesagem, utilizou-se um paquímetro para realizar uma série de medidas de seu diâmetro e de sua altura. Os valores médios do diâmetro, altura e da massa de cada CP foram empregados no cálculo de sua massa específica.

Nos corpos de prova destinados ao ensaio de carbonatação acelerada, foram realizadas medições do potencial hidrogeniônico (pH) em sua base e no seu topo, imediatamente após sua desforma, utilizando-se, para tal, o equipamento ExStik® PH150-C, específico para medição quantitativa do pH (mede os íons de hidrogênio na solução) em superfícies de materiais cimentícios sólidos, semi-sólidos e líquidos. Este equipamento possui um eletrodo de medição de pH combinado com uma sonda de compensação automática de temperatura de (0 até 90) °C, conforme recomenda a norma ASTM C 25 (2011).

Corpos de prova de todos os traços foram submetidos a cura submersa em água até se completar 28 dias de cura (REF-S, IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S). Apenas os corpos de prova do traço de referência (REF-P) e o traço com o aditivo Tipo 1 (IAR1-P) foram submetidos a cura em câmara úmida com revestimento em filme plástico. Após o procedimento de cura, foi realizada novamente a medição do pH na superfície dos corpos de prova.

A cura submersa foi utilizada por ser o tipo de procedimento mais adotado nos trabalhos de pesquisas consultados durante a revisão bibliográfica. Os resultados experimentais também indicam que há mais regularidade no avanço da frente de carbonatação quando os corpos de prova são submetidos a este tipo de cura, se comparados com os resultados obtidos em CPs do mesmo traço curados ao ar ou em câmara úmida (TURCRY *et al.*, 2018; CORDEIRO *et al.*, 2017a).

A cura com revestimento em filme plástico, mantendo-se os CPs em câmara úmida, foi escolhida tomando-se como base um estudo anterior (CORDEIRO *et al.*, 2017a) que mostrou ser esse o procedimento que melhor preserva o pH da superfície do compósito até a entrada dos mesmos na câmara para a realização dos ensaios de carbonatação acelerada. Tal situação também é a que mais se aproxima do efeito das fôrmas utilizadas na produção das estruturas de concreto armado, que exercem papel importante no processo de cura do material. Neste contexto, o envelopamento dos CPs por meio do filme plástico dificulta a saída da água presente nos poros da matriz cimentícia, além de proteger a superfície do corpo de prova do contato com dióxido de carbono da atmosfera.

### **3.3 Procedimentos experimentais**

Nesse tópico serão apresentados os procedimentos experimentais e os equipamentos utilizados em cada etapa.

#### **3.3.1 Determinação do índice de consistência**

Verificou-se que outros experimentos, como o realizado por Ho e Lewis (1987), compararam o desempenho de traços produzidos para concretos com diferentes aditivos químicos (redutores de água e incorporadores de ar) e adição de cinzas volantes, que, resultaram em dezesseis combinações de traços analisados. A condição de igualdade entre as misturas para todos os traços utilizados foi sua trabalhabilidade. No caso do estudo citado, manteve-se constante o abatimento de tronco de cone (*slump*) do compósito cimentício, uma vez que o estudo visava analisar o desempenho de concretos. No presente estudo, o índice de consistência foi utilizado como parâmetro a ser mantido constante nos quatro traços, uma vez que as análises foram feitas em argamassas.

O procedimento utilizado para a obtenção do índice de consistência seguiu as recomendações estabelecidas na norma NBR 7215 (ABNT, 1996). A Figura 3.13 mostra a mesa para a determinação do índice de consistência, a fôrma troncônica e o soquete utilizados na moldagem da argamassa para realização do ensaio.



Figura 3.13 - Aparelho utilizado para determinação da consistência da argamassa normal

Aplicou-se, previamente, um desmoldante tanto no molde quanto na superfície da mesa. A argamassa foi colocada no molde em três camadas de mesma altura e, com o auxílio do soquete, foram aplicados 15 golpes na primeira camada, 10 golpes na segunda e 5 golpes na terceira camada, sendo os mesmos uniformes e homogeneamente distribuídos. O material que ultrapassou a borda superior foi removido e o topo alisado com auxílio de uma régua, tomando-se o cuidado de se limpar o material acumulado em volta do molde sem, entretanto, remover o desmoldante aplicado na superfície da mesa (Figura 3.14-a). Terminado o procedimento de enchimento, a forma foi retirada verticalmente (Figura 3.14-b).



(a)



(b)

Figura 3.14 - (a) Enchimento do molde com argamassa e (b) massa após a retirada do molde

Imediatamente após a retirada da fôrma, fez-se a rotação da manivela da mesa, de modo que esta caísse 30 vezes em 30 segundos, provocando o abatimento do tronco de cone da argamassa (Figura 3.15-a).

Utilizou-se um paquímetro digital para a medição do diâmetro da massa espalhada na mesa. O índice de consistência foi obtido a partir da média de duas medidas ortogonais do diâmetro do material espalhado, sendo expresso em milímetros (Figura 3.15-b).



Figura 3.15 - (a) Massa após o espalhamento e (b) medição do diâmetro da massa espalhada

A incorporação de ar em compósitos de matriz cimentícia causa uma melhora na trabalhabilidade do material, o que permite a redução da quantidade de água utilizada no amassamento. Essa redução na quantidade de água ameniza os efeitos do aumento de porosidade e conectividade entre os poros, decorrente dos efeitos da incorporação de ar, além de amenizar o decréscimo na resistência à compressão.

### 3.3.2 Medição do teor de ar incorporado - método pressométrico

A medição do teor de ar presente no compósito de matriz cimentícia, determinado no estado fresco, foi realizada pelo método pressométrico, conforme procedimento estabelecido na norma NM 47 (ABNT, 2002). Utilizou-se o equipamento visto na Figura 3.16 para realização dos ensaios.



Figura 3.16 - Medidor de ar incorporado à argamassa

O teor de ar é obtido a partir da determinação da variação da pressão inicialmente aplicada, medida no interior do reservatório do equipamento, decorrente da redução no volume do material ali presente.

### 3.3.3 Determinação da resistência à compressão

Os CPs submetidos ao ensaio mecânico de resistência à compressão axial, após permanecerem na cura por 28 dias, tiveram suas extremidades capeadas com enxofre para garantir o paralelismo entre as mesmas, sendo rompidos respeitando-se o planejamento apresentado na Tabela 3.3, e as tolerâncias de tempo estabelecidas na Tabela 3.11 (ABNT NBR 5739, 2007).

Tabela 3.11 - Tolerância de tempo de rompimento em função da idade de ensaio

Idade de ensaio	Tolerância permitida (horas)
24 horas	0,5
3 dias	2
7 dias	6
28 dias	24
63 dias	36
91 dias	48

Fonte: NBR 5739 (ABNT, 2007, p.4).

Foi utilizada uma prensa da marca Emic com capacidade de 200 kN, com uma junta universal especial e célula de carga adequada ao tamanho dos CPs (5 x 10) cm. O carregamento foi aplicado continuamente e sem choques, com a velocidade de  $(0,25 \pm 0,05)$  MPa/s, conforme especificação da NBR 7215 (ABNT, 1996).

### **3.3.4 Precondicionamento dos corpos de prova**

Conforme observado na revisão bibliográfica apresentada nesta pesquisa, verifica-se uma falta de consenso na literatura e nas normas correlatas sobre a forma de se realizar o condicionamento dos corpos de prova antes do ensaio de carbonatação acelerada.

O condicionamento tem como objetivo, preparar os corpos de prova, recém-saídos da cura, de modo a permitir que estes iniciem o ensaio com sua umidade interna uniformemente distribuída e a mais próxima possível da condição de equilíbrio a ser atingida no interior da câmara de carbonatação acelerada que, por sua vez, dependerá das condições de temperatura e umidade ali estabelecidas.

A umidade presente no interior dos poros abertos dos compósitos cimentícios tem grande influência na velocidade de avanço da frente de carbonatação. Caso os CPs sejam colocados no interior da câmara imediatamente após o período de cura, sem passar por esta etapa, os resultados obtidos nas primeiras idades podem ser mais influenciados pelo excesso da umidade inicial, presente nos poros do material, do que por sua estrutura de vazios, por seus constituintes e pelos demais parâmetros de dosagens.

Para se minimizar esse efeito, buscou-se definir um método de condicionamento onde os corpos de prova não ficassem expostos por períodos longos ao ar e, conseqüentemente, ao CO<sub>2</sub>, evitando-se uma carbonatação não controlada, o que acarretaria uma redução na alcalinidade dos mesmos. Em estudos anteriores, observou-se uma redução na alcalinidade superficial dos corpos de prova mantidos em contato com o ar por curtos períodos de tempo (CORDEIRO *et al.*, 2017a).

Outra preocupação nesta fase, foi a de promover a redução da umidade interna dos CPs sem que estes fossem submetidos a temperaturas que influenciassem o ritmo de suas reações de



hidratação, uma vez que tal procedimento poderia induzir alterações indesejadas na sua estrutura de vazios e nas fases que são formadas em decorrência de um processo natural de hidratação, influenciando, desse modo, na relação observada entre a idade dos CPs, o tempo de permanência no interior da câmara e a espessura carbonatada.

Para atender tais condições, utilizou-se no processo de secagem dos CPs uma estufa a vácuo, modelo VACUTHERM (*Thermo Scientific*), a 35 °C, conforme visto na Figura 3.17.



Figura 3.17 - Estufa a vácuo utilizada nos ensaios

Posteriormente à etapa de secagem, os CPs permaneceram 2 dias envoltos em filme plástico de PVC, com o intuito de se promover a homogeneização da umidade no interior dos mesmos (Figura 3.18).



Figura 3.18 - CPs envoltos em filme de PVC

Uma vez definidas as etapas e as técnicas a serem utilizadas no acondicionamento, tornou-se necessário a realização de testes para se avaliar o desempenho do processo de secagem proposto. Deste modo, buscou-se definir o tempo de permanência dos corpos de prova, de

cada um dos traços analisados, na estufa a vácuo, de modo a reduzir sua umidade para níveis próximos ao da umidade de equilíbrio, a ser alcançada no interior da câmara de carbonatação. Os resultados dos respectivos testes serão apresentados e analisados no tópico seguinte.

### 3.3.4.1 Avaliação experimental do processo de secagem

Foram realizados estudos, no intuito de se associar o tempo de secagem dos corpos de prova na estufa a vácuo com a umidade interna residual dos mesmos. Primeiramente foram estudados os corpos de prova submetidos a 28 dias de cura submersa. Para tal, foram moldados 6 CPs de cada um dos 4 traços a serem analisados nesta etapa (REF-S, IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S).

Todos os 24 corpos de prova produzidos, assim que retirados da cura submersa, foram secos com um papel toalha, de modo a se remover o excesso de água presente em suas superfícies. Feito isso, procedeu-se a pesagem dos mesmos na condição “Saturado Superfície Seca” (SSS). Posteriormente, 3 dos 6 corpos de prova produzidos para cada traço, foram colocados na estufa a vácuo, a uma temperatura de 35 °C, e os outros 3 CPs foram colocados em estufa de secagem convencional, a uma temperatura de 110 °C.

Ao longo do período de secagem ao qual os CPs foram submetidos, a perda de massa dos mesmos, decorrente da saída da água livre presente em sua estrutura de vazios, foi acompanhada por meio de pesagens realizadas em intervalos de no mínimo 24 horas. Considerou-se atingida a condição de massa constante do corpo de prova seco, quando a diferença entre as massas foi inferior a 0,1% da média das leituras.

Uma vez determinada a massa do corpo de prova na condição saturada (umidade interna = 100%) e sua massa na condição seca (umidade interna = 0 %), tornou-se possível calcular a variação do teor de umidade ao longo do período de secagem por meio da Equação 3.1.

$$U(\%) = \frac{M_{w100} - M_j}{M_{w100} - M_s} \cdot 100 \quad \text{Equação 3.1}$$

Onde:

$U(\%)$  = teor de umidade interna do corpo de prova (%);

$M_{w100}$  = massa na condição saturada superfície seca (g);

$M_s$  = massa seca obtida após atendida a condição de secagem estabelecida (g);

$M_j$  = massa obtida após transcorrido um determinado tempo  $j$  ( $M_s \leq M_j \leq M_{w100}$ );

$M_{w100} - M_j$  = água remanescente no corpo de prova após secagem durante um tempo  $j$  (g);

$M_{w100} - M_s$  = água livre total presente no corpo de prova (g).

Para se consolidar as informações de cada traço, houve a necessidade de se normalizar as massas de cada corpo de prova e as respectivas umidades obtidas, uma vez que os resultados foram gerados a partir de medidas realizadas em três corpos de prova distintos. Na Figura 3.19 são apresentadas as curvas de evolução da perda de massa e do teor de umidade em função do tempo de secagem, já com os dados normalizados.

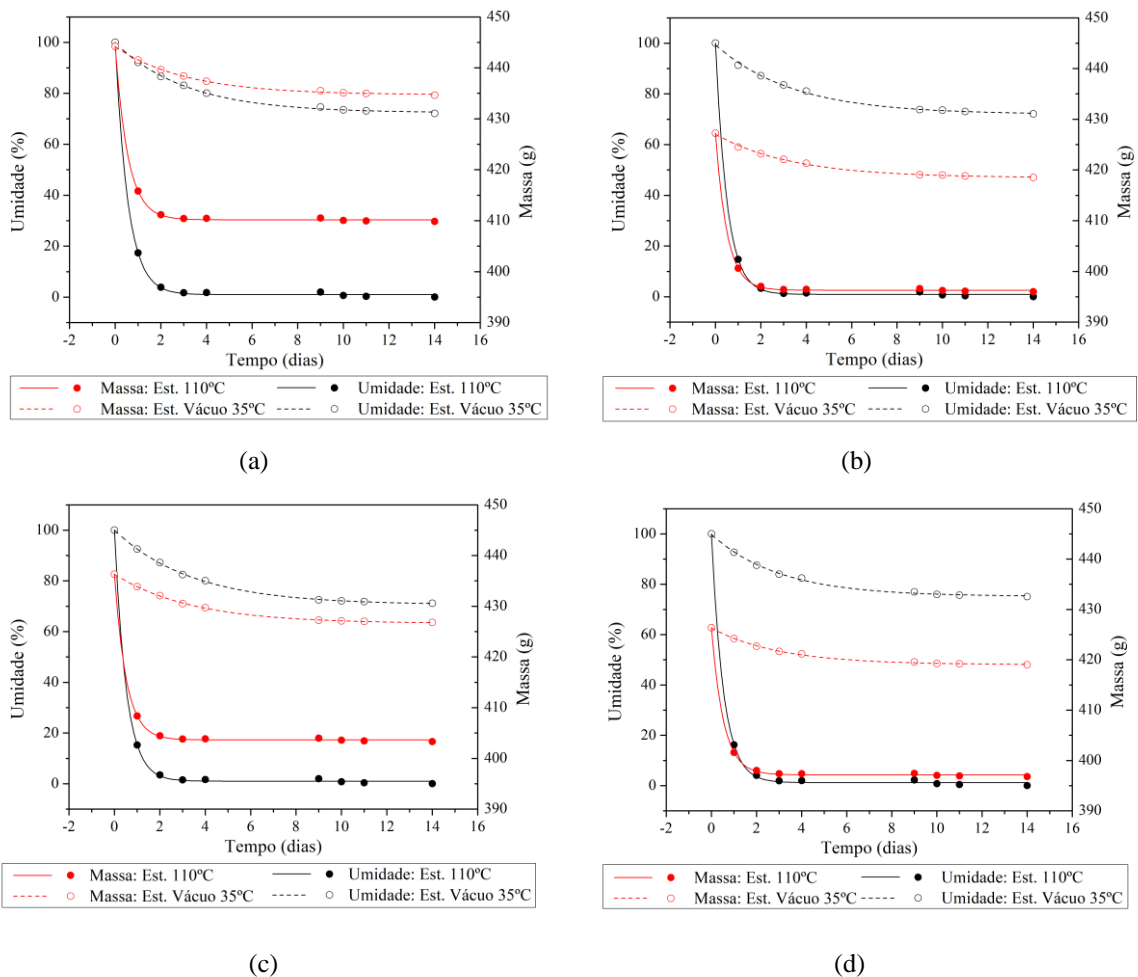


Figura 3.19 - Perda de massa e redução do teor de umidade dos CPS em função do tempo de secagem  
 (a) Curva de secagem do traço REF-S; (b) curva de secagem do traço IAR1-S;  
 (c) Curva de secagem do traço IAR2-S; (d) Curva de secagem do traço IAR3-S

Os resultados indicam que a condição de massa constante do corpo de prova foi alcançada apenas no processo de secagem a 110 °C. As umidades obtidas na estufa a vácuo permaneceram em níveis muito superiores. Tal fato, entretanto, não invalida seu uso, uma vez que se deseja reduzir a umidade dos corpos de prova para níveis próximos a umidade de equilíbrio que os mesmos atingirão no interior da câmara de carbonatação.

Para os corpos de prova submetidos a cura em câmara úmida com revestimento em filme plástico o procedimento adotado para a obtenção das curvas de secagem necessitou ser adaptado, visto que, após a cura, os mesmos não se encontravam na condição saturada, perdendo-se, dessa forma, a referência da massa total de água livre presente na estrutura de seus vazios. Para tal, foram moldados 12 CPs de cada traço especificado (REF-P, IAR1-P).

Após 28 dias de cura, todos corpos de prova foram pesados. Dos 12 corpos de prova de cada traço, 3 CPs foram colocados na estufa a vácuo a 35°C e 3 CPs foram colocados no forno a 110°C, tendo sua massa monitorada a ciclos não inferiores a 24 horas. Os 6 CPs restantes foram imersos em água por 48 horas para atingir a condição saturada. Posteriormente à saturação desses 6 CPs, repetiu-se exatamente o mesmo procedimento adotado para os corpos de prova submetidos a 28 dias de cura submersa.

Nas Figuras 3.20 e 3.21 são apresentadas as curvas de evolução da perda de massa e do teor de umidade em função do tempo de secagem, para os traços submetidos a cura em câmara úmida com revestimento em filme plástico, já com os dados normalizados.

Ao se analisar as curvas de secagem vistas nas Figuras 3.20 e 3.21, relativas aos corpos de prova submetidos a cura em câmara úmida com revestimento em filme plástico, chega-se a conclusões semelhantes às apresentadas para os corpos de prova submetidos a cura submersa.

#### **3.3.4.2 Análise dos resultados obtidos no processo de secagem**

Para melhor visualização comparativa, a Figura 3.22 apresenta o conjunto de curvas de variação da massa, obtidas no processo de secagem utilizando-se a estufa a vácuo, para os corpos de prova submetidos a cura submersa.

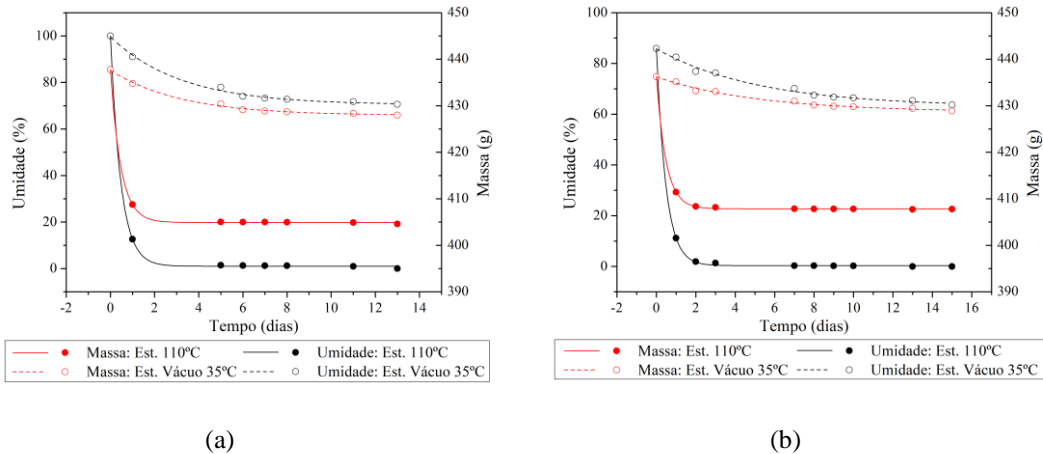


Figura 3.20 - (a) Curva de secagem do traço REF-P saturado; (b) curva de secagem do traço REF-P

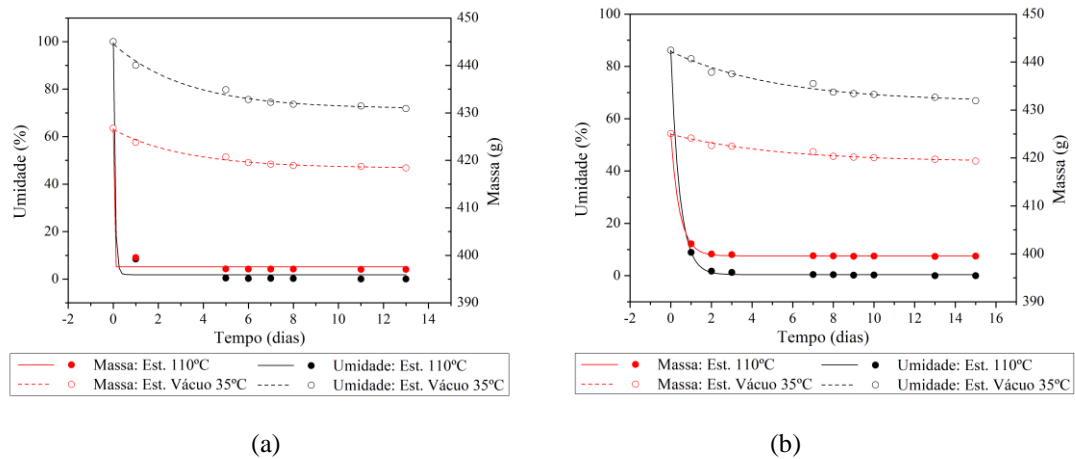


Figura 3.21 - (a) Curva de secagem do traço IAR1-P saturado e (b) curva de secagem do traço IAR1-P

Nota-se que as maiores variações de massa, induzidas pela secagem utilizando-se a estufa a vácuo a 35 °C, ocorreram ao longo dos 5 primeiros dias. Resultados semelhantes são observados para os corpos de prova submetidos a cura em câmara úmida com revestimento em filme plástico. Esse período de tempo, acrescido aos 2 dias previstos para que os CPs permaneçam envoltos em filme plástico de PVC, com o intuito de se promover a homogeneização de sua umidade interna, indicam a viabilidade de se utilizar nesse estudo um ciclo total de condicionamento de 7 dias de duração.

Uma vez definida a duração de 5 dias para etapa de secagem, é possível se obter, utilizando-se as curvas apresentadas nas Figuras 3.19, 3.20-b e 3.21-b, o teor previsto de umidade dos corpos de prova de cada traço ao serem colocados na câmara de carbonatação. Os resultados encontrados são apresentados na Tabela 3.12

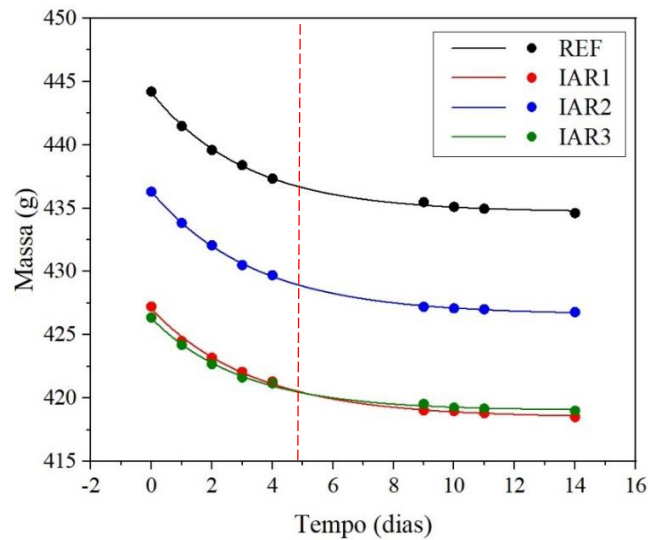
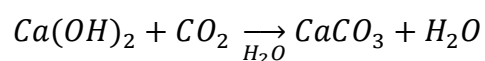


Figura 3.22 - Variação da massa na estufa a vácuo dos corpos de prova submetidos a cura submersa

Tabela 3.12 - Teor de umidade dos corpos de prova ao ingressar na câmara de carbonatação

Tipo	Umidade (%)
REF-S	78
IAR1-S	78
IAR2-S	78
IAR3-S	80
REF-P	72
IAR1-P	74

Verifica-se que os valores obtidos para o teor de umidade dos corpos de prova encontra-se acima da umidade relativa a ser definida para o interior da câmara, correspondente a  $(65 \pm 5)$  %. Nesta etapa da pesquisa, avaliou-se ser possível aceitar tais resultados, uma vez que estudos experimentais sugerem que a umidade interna dos corpos de prova durante o processo da carbonatação se mantem acima da umidade do ambiente em que estão inseridos (TURCRY *et al.*, 2014; CUI *et al.*, 2018), fato este, validado pela reação química mostrada na Equação 2.2, já apresentada no capítulo anterior e repetida a seguir para efeito de comodidade de leitura.



Equação 2.2

No próximo capítulo será mostrado o acompanhamento feito da variação da umidade interna do corpo de prova ao longo do ensaio de carbonatação acelerada e o seu valor de estabilização no interior da câmara.

Ao longo de todo o período de avaliação experimental do processo de acondicionamento, fez-se o acompanhamento do pH na superfície dos corpos de prova, constatando-se, conforme desejado, a inexistência de perda da alcalinidade dos materiais cimentícios em análise.

### 3.3.5 Ensaio de carbonatação acelerada

Após a etapa de acondicionamento, os corpos de prova destinados aos ensaios de carbonatação acelerada foram colocados em uma câmara, modelo *Thermo Scientific Steri-Cult CO<sub>2</sub>*, ficando expostos a condições estáveis e controladas de umidade relativa do ar a  $(65 \pm 5)\%$ , temperatura a  $(27 \pm 2) ^\circ\text{C}$  e concentração de dióxido de carbono a  $(3,0 \pm 0,5) \%$ , conforme recomendação da norma ISO 1920-12 (2015). A Figura 3.23 mostra as condições de ensaio da câmara de carbonatação acelerada utilizada.



Figura 3.23 - Condições de exposição dos corpos de prova no interior da câmara de carbonatação

Os corpos de prova permaneceram no interior da câmara por 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias, quando foram retirados para a realização dos ensaios destinados a avaliar qualitativa e quantitativamente seu pH, juntamente com as medições necessárias para o acompanhamento do avanço da frente de carbonatação.

### 3.3.6 Preparação das amostras para ensaios específicos

Necessitou-se fracionar os corpos de prova para viabilizar os ensaios previstos nesse estudo. Para tal, três CPs de cada traço, imediatamente antes de serem colocados no interior da câmara de carbonatação e, posteriormente, após terem permanecido por 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias em seu interior, foram cortados conforme o esquema apresentado na Figura 3.24, de modo a permitir que se fizesse tanto a avaliação quantitativa e qualitativa do seu pH, quanto a realização das medições necessárias para se determinar a espessura carbonatada em cada idade, além de fornecer o material necessário para as extrações de amostras destinadas aos ensaios microestruturais.

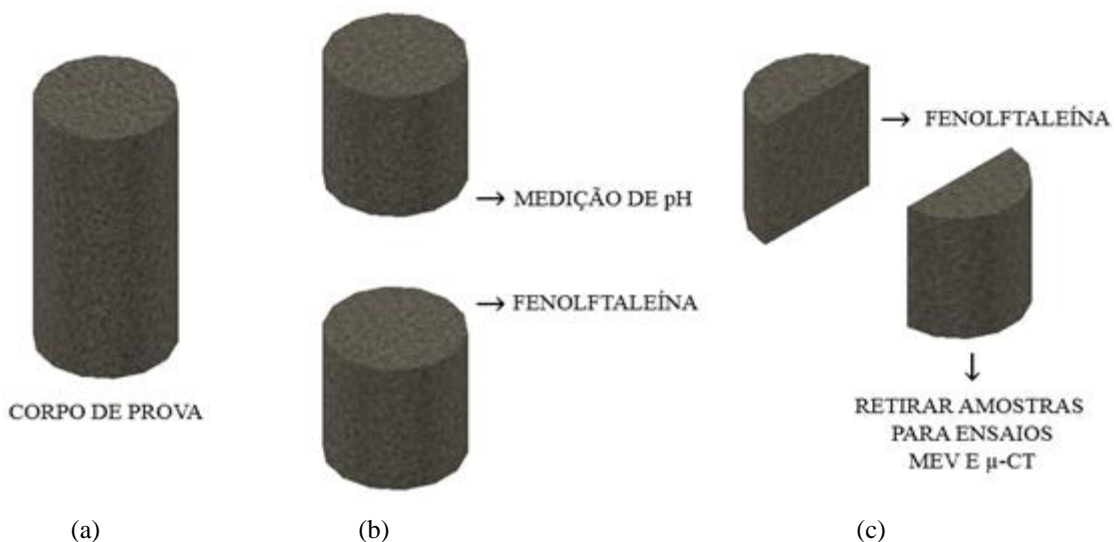


Figura 3.24 - Esquema de corte dos corpos de prova:

- (a) corpo de prova (5 x 10) cm inteiro;
- (b) corte transversal na metade da altura do corpo de prova;
- (c) corte longitudinal na direção diametral da metade inferior do corpo de prova

Após o primeiro corte, que dividiu o corpo de prova ao meio, utilizou-se a face da seção seccionada de sua metade inferior, para a avaliação qualitativa do pH por método colorimétrico, juntamente com a determinação da espessura carbonatada. Já a face da seção



seccionada da metade superior do CP foi destinada a medição quantitativa do pH da amostra, por meio de sonda específica.

A metade superior do corpo de prova passou, posteriormente, por um segundo corte, que a dividiu longitudinalmente ao meio. Uma das metades foi destinada a uma nova avaliação qualitativa do pH, por método colorimétrico, e da espessura carbonatada. A outra metade foi reservada para o preparo das amostras destinadas aos ensaios microestruturais.

### **3.3.7 Avaliação do pH dos corpos de prova**

Realizou-se o acompanhamento da alcalinidade dos corpos de prova desde o momento da desforma até o fim do ensaio de carbonatação acelerada, conforme sequência descrita a seguir:

- 1ª Avaliação: avaliação quantitativa do pH de todos os CPs, realizada por meio de sonda específica, na superfície do seu topo e da sua base, imediatamente após sua desforma, realizada 24 h após a moldagem dos mesmos;
- 2ª Avaliação: avaliação quantitativa do pH de todos os CPs, realizada por meio de sonda específica, na superfície do seu topo e da sua base, após 14 dias de cura;
- 3ª Avaliação: avaliação quantitativa do pH de todos os CPs, realizada por meio de sonda específica, na superfície do seu topo e da sua base, ao término do período de cura de 28 dias;
- 4ª Avaliação: avaliação quantitativa do pH de todos os CPs, realizada por meio de sonda específica, na superfície do seu topo e da sua base, na etapa de condicionamento, imediatamente após a fase de secagem, realizada durante 5 dias na estufa a vácuo a 35 °C. Após a leitura do pH os corpos de prova foram envoltos em filme plástico, onde permaneceram por 2 dias para finalizar seu condicionamento;
- 5ª Avaliação: três CPs de cada traço tiveram seu pH avaliado ao fim do período em que permaneceram na câmara de carbonatação acelerada, ou seja, nas idades de 0, 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias. A idade zero representa o momento quando os CPs finalizam a etapa de condicionamento e ainda não foram colocados na câmara de

carbonatação. Os CPs foram seccionados conforme o plano de corte apresentado do item 3.3.6 para terem seu pH avaliado quantitativa e qualitativamente. Concomitantemente com a avaliação qualitativa do pH, fez-se as medições necessárias para se determinar a espessura carbonatada em cada idade especificada.

### 3.3.7.1 Medição quantitativa do pH na superfície dos CPs

Para se realizar a medição quantitativa do pH na superfície dos corpos de prova, utilizou-se o equipamento ExStik<sup>®</sup> PH150-C da *Extech*, próprio para uso em superfícies de materiais cimentícios sólidos, semi-sólidos e líquidos. Este equipamento possui um eletrodo de medição de pH combinado com uma sonda de compensação automática de temperatura na faixa entre (0 até 90) °C, conforme recomenda a norma ASTM C 25 (2011), apresentando uma incerteza de 0,01 no valor do pH medido.

No início do ensaio e, posteriormente, a cada quinze medições ou quando solicitado pelo próprio aparelho, o equipamento foi calibrado atendendo as recomendações do manual do fabricante, utilizando-se, para tal, soluções de pH iguais a 7, 4 e 10, nesta sequência. A Figura 3.25-a mostra as soluções de calibração e a Figura 3.25-b mostra o aparelho sendo calibrado.

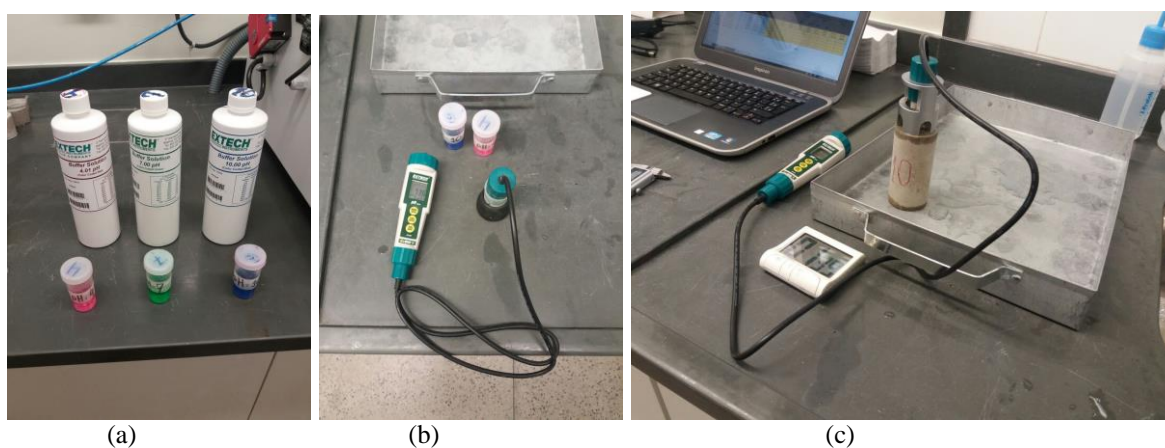


Figura 3.25 - (a) Soluções de calibração, (b) aparelho sendo calibrado e (c) medição do pH no topo do corpo de prova

A Figura 3.25-c mostra a medição do pH na superfície de um corpo de prova. As medidas foram realizadas imediatamente após se aspergir água deionizada na região de contato da sonda. A sonda do aparelho permaneceu em contato com a superfície do corpo de prova por

aproximadamente 5 minutos, tempo suficiente para a estabilização do valor do pH indicado no visor do aparelho. Entre cada medição, a ponta da sonda foi limpa com jatos de água deionizada, e seca com um papel toalha.

### **3.3.7.2 Avaliação qualitativa do pH por método colorimétrico e medição da espessura carbonatada**

O pH dos corpos de prova foi avaliado qualitativamente pelo método colorimétrico, utilizando-se, para tal, uma solução de fenolftaleína, preparada conforme especificado na norma 1920-12 (ISO, 2015), utilizando-se 1 g de fenolftaleína dissolvida em 70 ml de álcool etílico e 30 ml de água. É fundamental nessa etapa que, ao ser aspergida sobre a superfície do CP, a solução de fenolftaleína cubra toda a área a ser analisada sem que se permita depositar volumes em excesso, pois caso a solução escorra, o resultado pode ser distorcido. Este indicador de pH possui o limite superior de sua zona de viragem próximo a 9,8, acima do qual, deixa a superfície do material com uma cor rosa-carmim.

Os compósitos de matriz cimentícia analisados, usualmente apresentam uma alcalinidade inicial superior a 12,5, alcançando, muitas vezes, valores superiores a 13. Ao ser exposto a um ambiente rico em CO<sub>2</sub>, os corpos de prova vão tendo sua alcalinidade reduzida. Pelo método colorimétrico não é possível se acompanhar de forma quantitativa essa queda, de tal modo, que esta só é detectada quando se atingem valores inferiores próximos a 9,8, fazendo com que a solução aplicada na superfície do material fique incolor. A espessura da faixa incolor formada na porção externa da seção circular do corpo de prova é aqui denominada de espessura carbonatada ou espessura da frente de carbonatação.

Em cada corpo de prova foram realizadas 20 medições da espessura carbonatada, conforme esquema apresentado na Figura 3.26, sendo que o valor final apresentado foi obtido fazendo-se a média das medições realizadas nos 3 corpos de prova, utilizados para cada idade de ensaio, acompanhados de seu desvio padrão.

A utilização de técnicas distintas para se acompanhar a variação do potencial hidrogeniônico da superfície dos CPs se mostra interessante, considerando-se a maneira como estas se complementam, contribuindo para a melhoria do monitoramento dos materiais em análise.

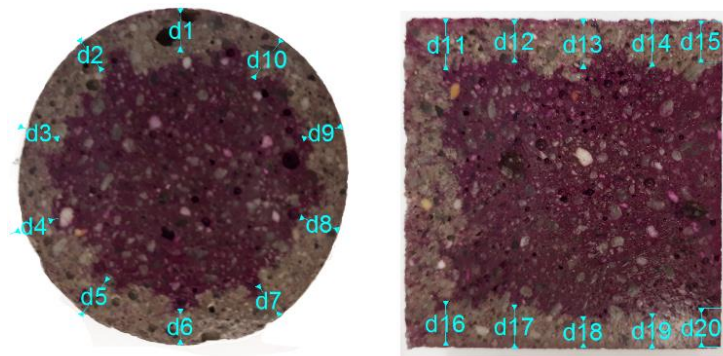


Figura 3.26 - Medições realizadas em cada corpo de prova

### 3.4 Avaliação da estrutura de poros por MEV e $\mu$ -CT

A avaliação microestrutural dos corpos de prova é importante para explicar os resultados encontrados. Após o fim dos ensaios de carbonatação acelerada, houve o corte de discos dos corpos de prova para a avaliação da estrutura de poros das partes carbonatadas (superfície) e das partes não carbonatadas (interior dos corpos de prova).

Foram realizados ensaios por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por Microtomografia computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT).

#### 3.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizados para os corpos de prova submetidos a 126 dias de carbonatação acelerada, sendo que uma amostra (Figura 3.27) com 2,5 cm de comprimento, 2 cm de largura e aproximadamente 3 mm de espessura foi retirada de um corpo de prova correspondente a cada traço (REF-S, IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S, REF-P e IAR1-P).

A Figura 3.24-c mostra a região do corpo de prova das quais foram retiradas as amostras para os ensaios microestruturais e a Figura 3.27 mostra a região e as dimensões das amostras analisadas nos ensaios de MEV.

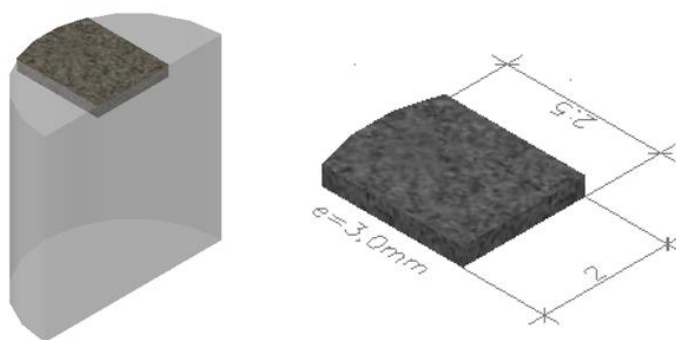


Figura 3.27 – Amostra para ensaios MEV

A Figura 3.28 mostra as amostras dos corpos de prova já preparadas para a realização das análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As amostras foram devidamente secas em um dessecador durante o período de 24 horas e, posteriormente, foram submetidas a um processo de metalização para obter uma superfície lisa de qualidade. A preparação das amostras inclui a limpeza, a devida fixação em porta amostras de alumínio e a cobertura das superfícies de análise com 20 nm de carbono. Após a preparação, as amostras foram, novamente, encaminhadas ao dessecador, onde permaneceram até o momento dos ensaios.



Figura 3.28 – Amostras preparadas para ensaios MEV

Os ensaios foram realizados em um microscópio FIB (para análise de varredura), da marca QUANTA, modelo FEG 3D FEI. O equipamento opera com tensão de aceleração de 15 kV, capaz de gerar imagens da microestrutura da ordem de microns e identificar os elementos químicos presentes por meio do sistema de espectroscopia de dispersão de energia (EDS). A distância de trabalho, entre a lente e a amostra, foi de 10 mm.

As análises foram realizadas na seção que corresponde à borda do corpo de prova, região onde se constatou a ocorrência da carbonatação, e na seção central do mesmo, região com alta alcalinidade e não carbonatada (Figura 3.29).

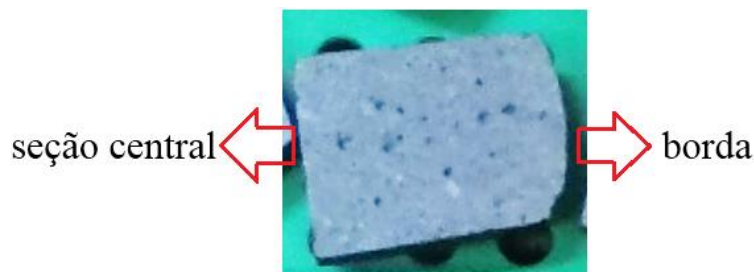


Figura 3.29 – Indicação das regiões do corpo de prova analisadas por MEV

### 3.4.2 Microtomografia Computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT)

A análise de Micro-CT foi realizada no Laboratório de Biomateriais (Escola de Engenharia, UFMG). Foi utilizado equipamento SkyScan 1174 (Bruker Micro-CT, Bélgica), utilizando-se uma voltagem 50kV, corrente de 800  $\mu$ A e tamanho de pixel de 23,46  $\mu$ m. Foi utilizado filtro de 0,5mm de alumínio. As amostras foram colocadas em uma plataforma giratória, e as imagens foram adquiridas a cada 0,7°. As projeções obtidas (formato 16-bit TIFF) foram reconstruídas em camadas 2D utilizando software NRecon (v.1.6.9.18, SkyScan, Bruker micro-CT, Bélgica), e a análise quantitativa foi realizada no software CTAn (v.1.18.4.0, SkyScan, Bruker Micro-CT, Bélgica).

Os ensaios de Microtomografia Computadorizada de raios-X ( $\mu$ -CT) foram realizados para os corpos de prova submetidos a 126 dias de carbonatação acelerada, sendo que uma amostra (Figura 3.30) com 2,5 cm de comprimento, 1 cm de largura e aproximadamente 6 mm de espessura foi retirada de um corpo de prova correspondente a cada traço (REF-S, IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S, REF-P e IAR1-P).

A Figura 3.24-c mostra a região do corpo de prova das quais foram retiradas as amostras para os ensaios microestruturais e a Figura 3.30 mostra a região e as dimensões das amostras analisadas nos ensaios  $\mu$ -CT.

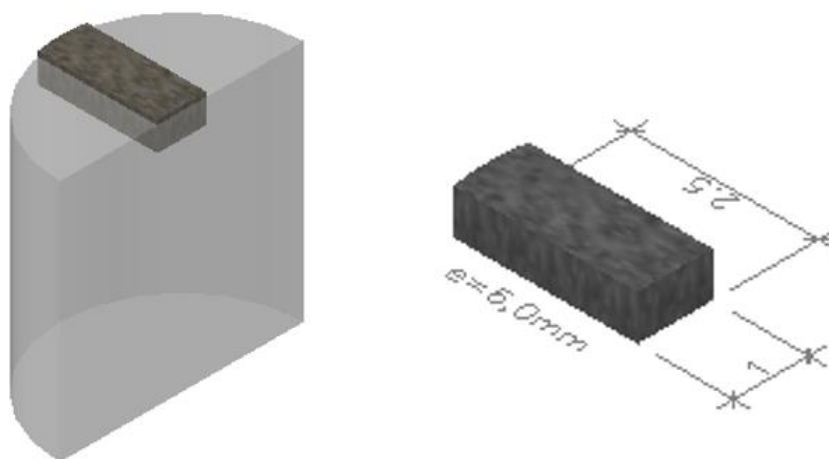


Figura 3.30 – Amostra para ensaio  $\mu$ -CT

### 3.5 Análise estatística

As análises estatísticas foram realizadas a fim de se extrair informações e correlações relevantes, para o estudo em questão, com base nos dados experimentais obtidos. Todas as análises foram feitas utilizando o pacote estatístico SPSS – *Statistical Package for Social Sciences* - versão 24.

Para avaliar o comportamento da profundidade de carbonatação foram utilizadas tabelas com a média e o desvio padrão. O gráfico de médias marginais, ou seja, um gráfico onde é apresentada a média da profundidade de carbonatação em cada ponto do tempo, para cada tipo de traço submetidos a cura submersa e cura com filme plástico, é apresentado para identificar o comportamento da profundidade de carbonatação. As barras de erro do gráfico de médias marginais consideram o intervalo de confiança (95%) para média.

Foi construído um gráfico *box-plot* para apresentar o comportamento da distribuição da profundidade de carbonatação ao longo do tempo para cada tipo de traço em cada um dos tipos de cura. Os pontos marcados no gráfico apresentam valores discrepantes nos dados, chamados de *outliers*.

Um modelo GEE – *Generalized Estimating Equations* foi aplicado para avaliar a relação do traço, do tempo e da variação da massa após o início dos ensaios acelerados na profundidade de carbonatação dos corpos de prova. O modelo GEE é um modelo da família de modelos

lineares generalizados utilizado para análise de dados longitudinais (ao longo de um período de tempo) e que também leva em consideração repetições do experimento, que são as várias coletas/medições realizadas no mesmo corpo de prova e no mesmo traço. Esse modelo foi utilizado porque não podemos garantir as suposições necessárias para realizar uma ANOVA (análise de variância) para dados repetidos: (a) a profundidade de carbonatação precisa ter distribuição normal, (b) a variância da profundidade de carbonatação precisa ser constante ao longo do tempo e (c) as correlações entre dois momentos têm que ser constantes. Dado esse conjunto de restrições, optou-se por um modelo GEE.

Ao se ajustar um modelo aos dados é necessário avaliar se esse modelo ficou bem ajustado e para isso um procedimento iterativo é utilizado:

- (a) ajusta-se um modelo somente com o intercepto – que significa a média geral da profundidade de carbonatação sem sofrer influencia de nenhum fator (tempo, tipo de traço);
- (b) os fatores iterativamente (um a um) são incluídos e para cada um avaliamos se esse fator é significativo e se o modelo ficou melhor ajustado.

Nessa etapa não existe um teste estatístico, somente existe sobre os fatores. Uma vez que é encontrado um modelo que se ajusta aos dados avalia-se os contrastes, ou seja, para cada um dos fatores são feitas comparações dois a dois para identificar, entre um par de grandezas se as mesmas são semelhantes ou diferentes. Nesse caso o teste estatístico é o Teste de Benfornini e nesse teste estamos avaliando a hipótese de que a diferença nas médias de dois critérios, por exemplo tempo  $i$  menor que o tempo  $(i - 1)$ , é significativa e temos a mesma interpretação do p-valor.

O coeficiente de correlação é uma medida utilizada para avaliar a relação entre duas variáveis. O Coeficiente de Pearson é um modelo paramétrico e, nesse coeficiente supõe-se, que a relação é linear (proporcional ou inversamente proporcional). O coeficiente de Spearman é um modelo não paramétrico e ele identifica se existe uma relação entre duas variáveis mesmo que essa relação não seja linear. Foi utilizado o coeficiente de Spearman com as informações de relação água/cimento, porosidade, densidade de conectividade e tamanho médio dos poros porque os dados estavam presentes independentes do tempo e as medidas eram discretas, pois, os dados podem ser expressos em uma tabela de frequência. O coeficiente de correlação de



Spearman também foi utilizado para avaliar a relação entre a profundidade de carbonatação e a relação água/cimento, porosidade total, densidade de conectividade e tamanho médio dos poros. O coeficiente de correlação de Pearson foi utilizado para avaliar a relação entre a variação da massa após o condicionamento e durante os ensaios de carbonatação acelerada e a profundidade de carbonatação.

Para as comparações foi utilizado o nível de significância de 5% bicaudal ( $p\text{-valor} > 0,05$ ). Nos modelos GEE, foi utilizado o critério de 10% para remoção de uma dada variável.

### 3.6 Medidas e incertezas

Os experimentos realizados exigem medidas que normalmente são expressas por números. O número que expressa a quantidade é chamado de grandeza física que é comparada com um padrão de referência.

Através dos experimentos realizados em laboratório é fácil notar que ao se repetir a medição de uma grandeza, na maioria das vezes os sucessivos resultados não coincidem, mesmo que a repetição for feita com maiores cuidados, procurando reproduzir com perfeição as condições originais.

Os erros estatísticos são intrínsecos a qualquer processo de medida e afeta desordenadamente a medida, ora para mais, ora para menos. Portanto, ao se realizar medições sucessivas, o valor mais provável é a média aritmética das medidas realizadas (Equação 3.2).

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

Equação 3.2

Onde:

$n$  = número de medições realizadas

$x_i$  = valor de cada medição sucessiva

$\bar{x}$  = média aritmética de cada medição

O erro de uma medida indica a maior diferença esperada entre o valor mais provável e o valor medido. O erro médio absoluto (Equação 3.3) das medidas é a média dos módulos das diferenças algébricas entre as medidas e a média aritmética (Equação 3.4), sendo que o erro médio absoluto deve conter somente um algarismo significativo.

$$\Delta\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\Delta x_i| \quad \text{Equação 3.3}$$

$$\Delta x_i = \bar{x} - x_i \quad \text{Equação 3.4}$$

Onde:

$\Delta\bar{x}$  = erro médio absoluto

$\Delta x_i$  = diferença algébrica entre a medida e a média aritmética

O erro relativo (Equação 3.5) de uma medida é definido como a razão entre o erro médio absoluto e o seu valor mais provável.

$$\Delta x_R = \frac{\Delta\bar{x}}{\bar{x}} \quad \text{Equação 3.5}$$

Onde:

$\Delta x_R$  = erro relativo

$\Delta\bar{x}$  = erro médio absoluto

$\Delta x_i$  = diferença algébrica entre a medida e a média aritmética

$\bar{x}$  = média aritmética de cada medição

A precisão de uma medida, direta ou indireta, é tanto maior quanto menor for seu erro relativo.

Há também o erro instrumental ou erro avaliado do aparelho. Na medição, se efetua a leitura da posição de um índice ou ponteiro sobre uma escala. Nem sempre o índice coincide com um traço da graduação, sendo necessária uma interpolação, sujeitando a medição a uma incerteza.

A menor graduação de um instrumento representa o menor valor que ele é capaz de medir com certeza.

O valor de uma grandeza é determinado indiretamente a partir de medidas diretas, que possuem erros. O erro de uma medida indireta é determinado pela propagação dos erros das medidas diretas que seguem as seguintes regras:

1. O erro absoluto da soma ou diferença entre duas grandezas é igual à soma dos módulos dos erros absolutos das parcelas.
2. O erro absoluto do produto ou quociente de duas grandezas é igual à soma dos módulos dos erros relativos das grandezas independentes.
3. Caso uma grandeza seja a potência de outra, o erro relativo do resultado é igual ao produto do expoente pelo erro relativo da base.
4. Caso uma grandeza seja a multiplicação de uma medida direta por uma constante, o erro absoluto do resultado é igual ao produto da constante pelo erro absoluto da medida direta.

Os resultados apresentados nesse trabalho estarão acompanhados pelas suas respectivas incertezas, de forma a mostrar qual o desvio máximo esperado em relação ao valor mais provável da medida (média aritmética). Esses valores foram calculados com base na técnica do erro médio absoluto, ou seja, por meio da média dos módulos das diferenças entre as medidas realizadas e a média dessas medidas.

# 4

## APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DOS RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os ensaios propostos no capítulo 3, bem como suas análises.

São comparados os valores da resistência mecânica em três idades para os quatro traços estudados. O monitoramento do pH e avanço da frente de carbonatação foram avaliados para os corpos de prova cilíndricos produzidos com e sem aditivos incorporadores de ar. São apresentados também os resultados referentes ao índice de consistência normal e o teor de ar no estado fresco presente em cada mistura. A apresentação dos dados experimentais obtidos está acompanhada da análise estatística correspondente.

Os parâmetros morfológicos da microestrutura dos corpos de prova foram avaliados a partir das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microtomografia Computadorizada ( $\mu$  CT) de raios X após 126 dias de carbonatação acelerada. São apresentados dados referentes ao volume, ao tamanho médio dos poros e a densidade de conectividade das amostras.

### 4.1 Índice de consistência

Os ensaios para realização do ajuste do índice de consistência dos traços foram realizados conforme o procedimento descrito na NBR 7215 (ABNT, 1996). Todos os aditivos foram utilizados na dosagem mínima indicada pelo fabricante. Para que o índice de consistência dos traços com aditivos fosse ajustado, fez-se a diminuição gradativa da quantidade de água de amassamento destes, até se obter um valor de espalhamento próximo ao do traço de referência. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos para o Índice de Consistência dos traços em análise

Traço	Água / cimento	Aditivo (% massa cimento)	Espalhamento (mm)		
			d1	d2	média
REF	0,48	-	164,35 ± 0,05	164,87 ± 0,05	164,6 ± 0,3
IAR1	0,45	0,02	163,69 ± 0,05	162,05 ± 0,05	162,9 ± 0,8
IAR2	0,47	0,02	168,29 ± 0,05	168,47 ± 0,05	168,4 ± 0,1
IAR3	0,44	0,1	163,37 ± 0,05	163,41 ± 0,05	163,4 ± 0,1

Os resultados obtidos mostram-se satisfatórios já que os índices de consistência apresentaram valores próximos, mostrando que os traços foram igualados por sua trabalhabilidade. Observa-se que o aditivo utilizado no traço IAR2 pouco contribuiu para a melhoria da trabalhabilidade da mistura, produzindo a menor redução da relação água/cimento em relação ao traço REF.

#### 4.2 Teor de ar incorporado - método pressométrico

As medições do teor de ar incorporado pelo método pressométrico foram realizadas para todos os traços estudados conforme procedimento da NBR NM 47 (ABNT, 2002), estando os resultados obtidos relatados na Tabela 4.2. Na referida tabela contém a média das massas específicas dos corpos de prova logo após a desforma na condição saturada superfície seca.

Tabela 4.2 - Resultados da medição do teor de ar incorporado pelo método pressométrico e massa específica dos corpos de prova

Traço	Água / cimento	Aditivo (% massa cimento)	Teor de ar (%)	Massa específica SSS (g/cm <sup>3</sup> )
REF	0,48	-	(2,60 ± 0,05) %	2,21 ± 0,03
IAR1	0,45	0,02	(4,10 ± 0,05) %	2,19 ± 0,03
IAR2	0,47	0,02	(3,00 ± 0,05) %	2,21 ± 0,03
IAR3	0,44	0,1	(4,20 ± 0,05) %	2,20 ± 0,03

Observa-se que os traços IAR1 e IAR3 obtiveram teores de ar incorporados muito próximos, o mesmo ocorrendo para os traços REF e IAR2. Tais resultados se mostram coerentes, quando correlacionados aos ajustes realizados nas relações água/cimento. Os traços que tiveram menor

quantidade de ar incorporado (REF e IAR1) apresentaram a massa específica um pouco superior que a massa específica dos traços IAR1 e IAR2.

Partindo-se do teor de ar presente no traço de referência (REF), observa-se que os aditivos utilizados em pequenas quantidades, incorporaram entre 0,4 % e 2,6 % de ar às misturas.

### 4.3 Resistência à compressão

Os ensaios de resistência à compressão foram realizados conforme os procedimentos estabelecidos na NBR 7215 (ABNT, 1996) com a finalidade de se caracterizar esta importante propriedade mecânica dos traços em análise.

Os resultados das resistências à compressão axial de todos os traços, nas idades de 3, 7 e 28 dias, são apresentados na Tabela 4.3. Estes equivalem à média dos valores obtidos a partir do rompimento de seis corpos de prova cilíndricos (5 x 10) cm. As diferenças percentuais (Dif. %) referem-se às variações das resistências, em cada idade, entre os traços produzidos com aditivo e o traço de referência.

Tabela 4.3 - Resumo da média de resistência a compressão (MPa)

<b>Traço</b>	<b>3 dias</b>	<b>Dif. %</b>	<b>7 dias</b>	<b>Dif. %</b>	<b>28 dias</b>	<b>Dif. %</b>
REF	36 ± 2	-	39 ± 2	-	54 ± 5	-
IAR1	29 ± 7	-18%	33 ± 4	-15%	48 ± 5	-10%
IAR2	33 ± 3	-7%	36 ± 1	-8%	50 ± 4	-6%
IAR3	32 ± 2	-12%	34 ± 2	-12%	48 ± 4	-11%

Como já esperado, o uso de aditivos incorporadores de ar, mesmo em baixas dosagens, resultou no decréscimo da resistência à compressão de todos os traços, quando comparados ao traço de referência, sem aditivos. Verifica-se que os ajustes realizados na relação água/cimento dos traços com aditivos não foi suficiente para neutralizar tal queda. Essas diferenças foram maiores aos 3 e 7 dias, tendo seu efeito ligeiramente reduzido, principalmente para o traço IAR1, aos 28 dias.

Novamente observa-se uma maior aproximação no comportamento dos traços produzidos com os aditivos IAR1 e IAR3.

A Figura 4.1 ilustra os resultados expressos na Tabela 4.3. Observa-se graficamente que a resistência à compressão do traço de referência (REF) foi superior aos traços com aditivos em todas as idades.

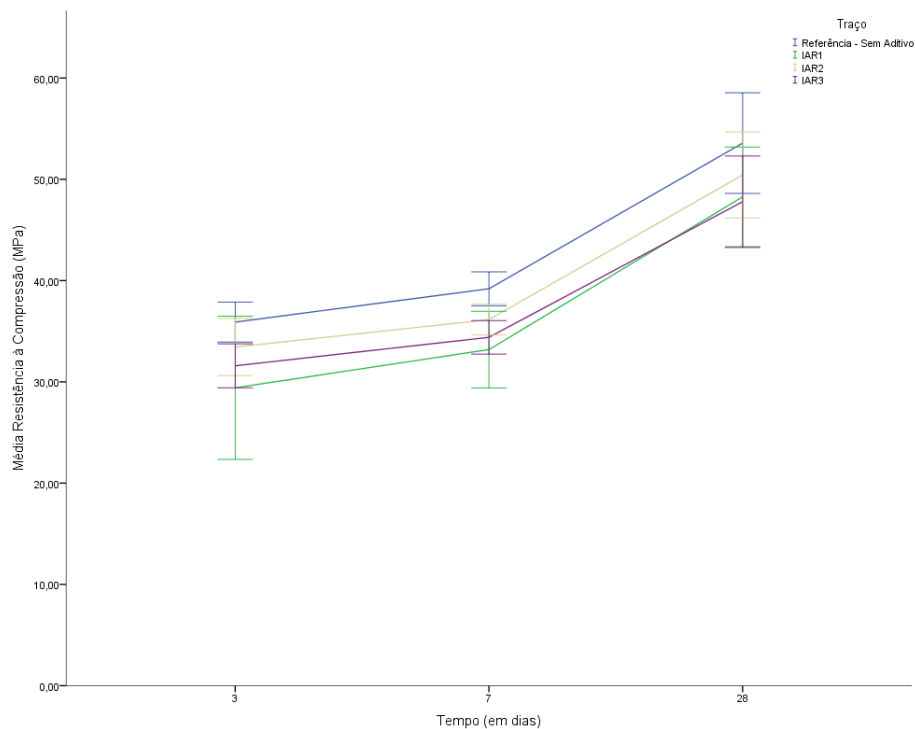


Figura 4.1 - Resistência média à compressão dos traços REF, IAR1, IAR2 e IAR3 e respectivas incertezas

Pode-se observar no gráfico que, apesar das já mencionadas reduções nas resistências médias à compressão, as taxas de crescimento das mesmas, entre as idades ensaiadas, foi praticamente a mesma para os traços REF, IAR2 e IAR3. O único traço que apresentou uma taxa de crescimento dos valores médios acima de todos os demais foi o IAR1.

#### 4.4 Acompanhamento da variação do pH

As medições do pH, realizadas diretamente na superfície dos corpos de prova, objetivam identificar a variação da alcalinidade do material cimentício tanto nas etapas que precedem os ensaios de carbonatação acelerada quanto ao longo dos mesmos.

As medições do pH dos corpos de prova foram realizadas após a desforma, aos 14 e aos 28 dias de cura, na etapa de condicionamento imediatamente após a fase de secagem, e em períodos predeterminados dos ensaios de carbonatação acelerada (0, 14, 28, 42, 56, 70, 98 e 126 dias).

#### 4.4.1 Acompanhamento do pH nas etapas precedentes ao ensaio de carbonatação acelerada

As Tabelas 4.4 e 4.5 mostram, respectivamente, os valores médios do pH do topo e da base dos corpos de prova submetidos a cura submersa, para cada etapa que precede a entrada dos mesmos na câmara para os ensaios de carbonatação acelerada.

Tabela 4.4 - pH médio do topo dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa

<b>Traço</b>	<b>Desmoldagem Topo</b>	<b>14 dias cura Topo</b>	<b>28 dias cura Topo</b>	<b>Precondicionamento Topo</b>
REF-S	13,6 ± 0,2	12,4 ± 0,4	12,6 ± 0,3	12,5 ± 0,5
IAR1-S	13,5 ± 0,2	12,6 ± 0,4	12,7 ± 0,2	12,7 ± 0,3
IAR2-S	13,6 ± 0,3	12,5 ± 0,2	12,7 ± 0,2	12,7 ± 0,2
IAR3-S	13,5 ± 0,5	12,6 ± 0,2	12,6 ± 0,5	12,8 ± 0,2

Tabela 4.5 - pH médio da base dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa

<b>Traço</b>	<b>Desmoldagem Base</b>	<b>14 dias cura Base</b>	<b>28 dias cura Base</b>	<b>Precondicionamento Base</b>
REF-S	13,5 ± 0,1	12,8 ± 0,3	12,8 ± 0,3	12,9 ± 0,3
IAR1-S	13,5 ± 0,2	12,8 ± 0,2	12,9 ± 0,2	13,1 ± 0,1
IAR2-S	13,5 ± 0,3	12,7 ± 0,2	12,8 ± 0,2	13,1 ± 0,2
IAR3-S	13,3 ± 0,6	12,9 ± 0,2	12,7 ± 0,2	13,0 ± 0,2

Os resultados expressos nas Tabelas 4.4 e 4.5 são apresentados graficamente na Figura 4.2.

Observa-se, para todos os casos analisados, que os maiores valores de pH foram obtidos imediatamente após a desforma. Nos primeiros 14 dias de cura submersa verifica-se uma queda acentuada, de até uma unidade na escala de pH, na alcalinidade dos CPs. Isto ocorreu, provavelmente, devido a difusão de parte dos hidróxidos presentes nas soluções intersticiais dos poros dos corpos de prova para o meio aquoso no qual estavam submersos em decorrência



da cura. Dos 14 aos 28 dias de cura, observa-se uma estabilização dos valores do pH, com uma tendência de aumento na alcalinidade após terem sido retirados da água e submetidos a etapa de secagem, durante o acondicionamento das amostras. Essa tendência é vista de forma mais clara nas leituras realizadas na base dos CPs. Apesar das oscilações descritas na alcalinidade dos CPs, ocorrida em todos os traços, nota-se que o potencial hidrogeniônico dos mesmos manteve-se elevado ao fim das etapas que precederam os ensaios de carbonatação acelerada.

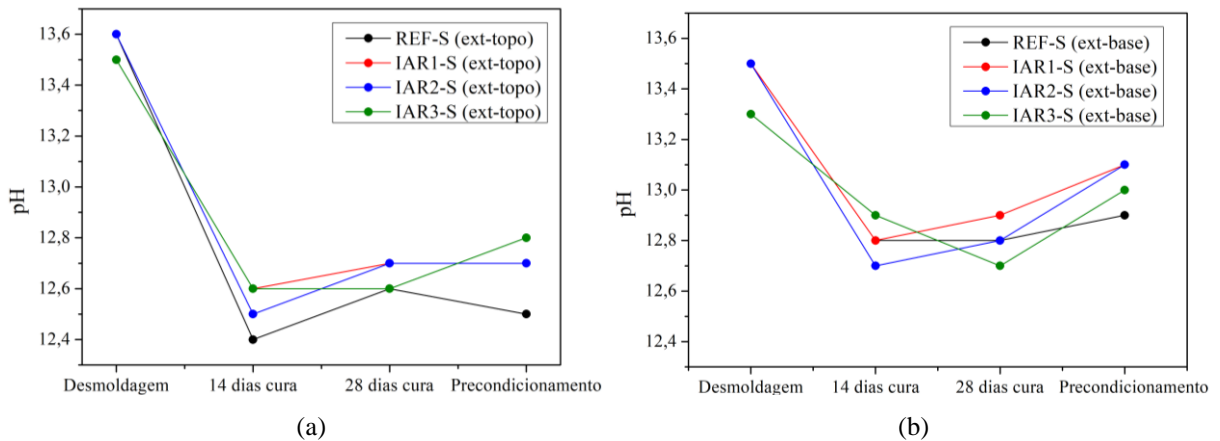


Figura 4.2 - pH médio dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura submersa (a) Topo e (b) Base

As Tabelas 4.6 e 4.7 mostram, respectivamente, os valores médios do pH do topo e da base dos corpos de prova submetidos a cura em filme plástico, para cada etapa que precede a entrada dos mesmos na câmara para os ensaios de carbonatação acelerada.

Tabela 4.6 - pH médio do topo dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico

Traço	Desmoldagem	14 dias cura	28 dias cura	Precondicionamento
	Topo	Topo	Topo	Topo
REF-P	13,3 ± 0,2	13,3 ± 0,4	13,0 ± 0,5	13,0 ± 0,5
IAR1-P	13,5 ± 0,1	13,3 ± 0,3	13,2 ± 0,4	13,0 ± 0,4

Tabela 4.7 - pH médio da base dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico

Traço	Desmoldagem	14 dias cura	28 dias cura	Precondicionamento
	Base	Base	Base	Base
REF-P	13,5 ± 0,3	13,2 ± 0,3	12,9 ± 0,4	13,1 ± 0,4
IAR1-P	13,3 ± 0,2	13,2 ± 0,2	13,2 ± 0,3	13,0 ± 0,3

Nos corpos de prova submetidos à cura com revestimento com filme plástico houve uma queda do pH bem menos expressiva ao longo de todo o período. Não foram observadas variações significativas entre os corpos de prova com aditivos e o traço de referência.

Os resultados expressos nas Tabelas 4.6 e 4.7 são apresentados graficamente na Figuras 4.3.

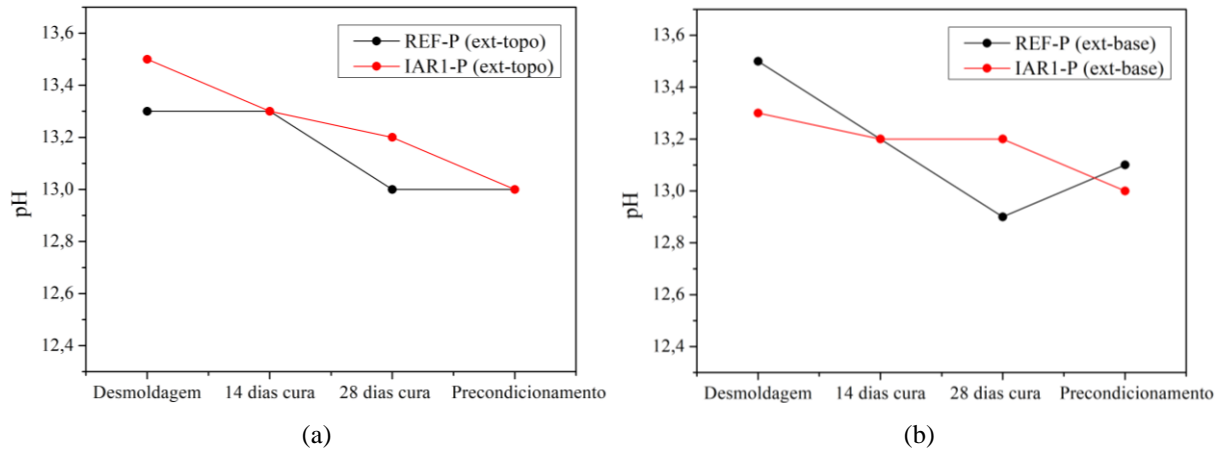


Figura 4.3 - pH médio dos CPs cilíndricos (5 x 10) cm submetidos a cura em filme plástico (a) Topo e (b) Base

Observa-se na Figura 4.3 uma ligeira redução do pH, com tendência linear, entre a primeira e a última leitura realizada no intervalo avaliado.

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram que durante as etapas de desforma, cura, e condicionamento, as superfícies do topo e da base dos corpos de prova apresentaram o mesmo padrão de comportamento no que diz respeito às variações correlatas à sua alcalinidade, tanto na cura submersa quanto na cura com revestimento com filme plástico. Em ambos os contextos o pH final dos CPs se mostrou próximo a 13, mantendo-se ligeiramente inferiores apenas na superfície do topo dos CPs submetidos à cura submersa.

#### 4.4.2 Acompanhamento do pH ao longo do ensaio de carbonatação acelerada

Neste tópico são apresentados e comparados os valores médios dos pHs das superfícies do topo, da base e do ponto central da seção média de todos os corpos de prova ensaiados. Foram analisados os CPs submetidos à cura submersa e à cura com revestimento com filme plástico.

Os resultados obtidos para os corpos de prova submetidos à cura submersa em água são apresentados na Tabela 4.8 (REF-S); Tabela 4.9 (IAR1-S); Tabela 4.10 (IAR2-S) e na Tabela 4.11 (IAR3-S). Para melhor se interpretar a tendência desses dados, as informações contidas em tais tabelas são apresentados graficamente na Figura 4.4.

Tabela 4.8 - pH médio dos CPs do traço REF-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

Dias	pH Topo	pH Base	pH Meio
0	11,47 ± 0,04	12,17 ± 0,09	12,6 ± 0,1
14	8,9 ± 0,2	9,4 ± 0,2	12,9 ± 0,1
28	8,6 ± 0,1	9,43 ± 0,08	12,05 ± 0,07
42	8,8 ± 0,3	9,5 ± 0,5	13,00 ± 0,06
56	9,0 ± 0,3	9,9 ± 0,2	12,87 ± 0,06
70	8,8 ± 0,2	9,1 ± 0,5	13,14 ± 0,08
98	8,5 ± 0,1	9,8 ± 0,4	13,01 ± 0,04
126	8,7 ± 0,1	9,8 ± 0,4	12,98 ± 0,07

Tabela 4.9 - pH médio dos CPs do traço IAR1-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

Dias	pH Topo	pH Base	pH Meio
0	12,0 ± 0,1	13,2 ± 0,1	12,95 ± 0,01
14	8,4 ± 0,1	10,0 ± 0,5	13,3 ± 0,1
28	8,7 ± 0,3	9,9 ± 0,5	13,1 ± 0,1
42	8,9 ± 0,4	9,6 ± 0,0	13,17 ± 0,03
56	8,7 ± 0,2	9,9 ± 0,1	13,1 ± 0,1
70	8,6 ± 0,2	9,6 ± 0,0	13,21 ± 0,07
98	8,54 ± 0,02	9,98 ± 0,09	11,9 ± 0,1
126	8,6 ± 0,2	9,7 ± 0,3	13,2 ± 0,1

Tabela 4.10 - pH médio dos CPs do traço IAR2-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

Dias	pH Topo	pH Base	pH Meio
0	12,86 ± 0,06	13,55 ± 0,02	13,59 ± 0,08
14	8,4 ± 0,2	9,8 ± 0,1	13,52 ± 0,04
28	8,9 ± 0,2	9,7 ± 0,5	12,92 ± 0,09
42	8,89 ± 0,09	10,0 ± 0,2	12,41 ± 0,05
56	8,9 ± 0,1	10,42 ± 0,04	13,0 ± 0,2
70	8,9 ± 0,2	10,0 ± 0,3	13,25 ± 0,09
98	8,5 ± 0,2	9,8 ± 0,2	13,04 ± 0,09
126	8,5 ± 0,3	9,6 ± 0,3	13,04 ± 0,03

Tabela 4.11 - pH médio dos CPs do traço IAR3-S ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

Dias	pH Topo			pH Base			pH Meio		
0	12,4	±	0,2	12,7	±	0,1	12,84	±	0,1
14	8,4	±	0,1	9,3	±	0,2	13,41	±	0,07
28	8,8	±	0,1	9,7	±	0,7	13,05	±	0,1
42	8,68	±	0,09	8,8	±	0,1	13,01	±	0,05
56	8,8	±	0,1	9,5	±	0,4	12,77	±	0,2
70	8,73	±	0,07	9,3	±	0,1	13,22	±	0,02
98	8,44	±	0,04	9,1	±	0,2	11,77	±	0,01
126	9,0	±	0,2	9,1	±	0,2	13,20	±	0,04

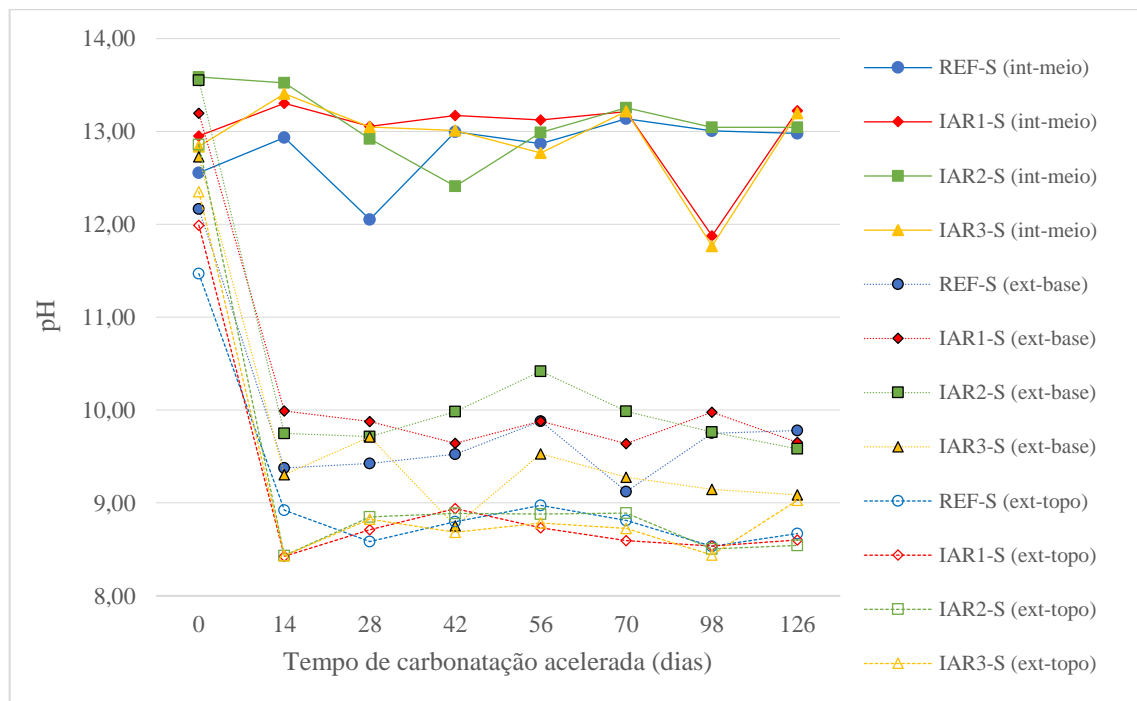


Figura 4.4 - pH interno (meio) e pH externo (base e topo) e após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura submersa

No que diz respeito a alcalinidade das regiões analisadas, observa-se que os aditivos não produziram nenhuma variação no comportamento dos copos de prova nos quais foram utilizados, se tomado como base o traço de referência.

As regiões externas dos corpos de prova, aqui avaliadas pelas leituras de pH realizadas nas superfícies do topo e da base dos mesmos, são as primeiras a sofrer os efeitos da carbonatação. Constata-se que já aos 14 dias de ensaio, a alcalinidade da superfície do topo dos CPs foi reduzida para níveis abaixo de 9. Esse nível de alcalinidade se mantém nas leituras subsequentes, indicando ter-se atingido os menores valores possíveis já ao longo do primeiro

período de exposição ao CO<sub>2</sub>. As medições de pH realizadas na base apresentaram-se ligeiramente superiores às obtidas no topo dos CPs. Tal resultado pode ser explicado pela condição de exposição dos corpos de prova, uma vez que suas bases permaneceram apoiados nas prateleiras de chapa de aço, que apesar de serem furadas, reduziu a área de exposição ao CO<sub>2</sub>, se comparada à do topo. A condição de acondicionamento dos CPs no interior da câmara de carbonatação pode ser vista na Figura 4.5.



Figura 4.5 - Corpos de prova no interior da câmara

O pH medido no ponto central da seção obtida após os CPs terem sido cortados ao meio, conforme detalhado na Figura 3.24, mostram que a alcalinidade dessa região foi preservada nos mesmos níveis de referência iniciais, durante os 126 dias de ensaio.

Os resultados obtidos para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico são mostrados na Tabela 4.12 (REF-P) e na Tabela 4.13 (IAR1-P).

Tabela 4.12 - pH médio dos CPs do traço REF-P ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

<b>Dias</b>	<b>pH Topo</b>	<b>pH Base</b>	<b>pH Meio</b>
0	12,8 ± 0,1	12,93 ± 0,04	12,91 ± 0,02
14	9,5 ± 0,2	11,2 ± 0,7	13,38 ± 0,09
28	9,4 ± 0,2	10,1 ± 0,3	12,92 ± 0,01
42	9,37 ± 0,05	10,0 ± 0,1	13,18 ± 0,02
56	9,6 ± 0,2	10,0 ± 0,2	12,97 ± 0,08
70	9,0 ± 0,2	10,1 ± 0,3	13,07 ± 0,08
98	9,4 ± 0,3	10,4 ± 0,6	13,25 ± 0,04
126	9,2 ± 0,2	10,4 ± 0,1	12,86 ± 0,08

Tabela 4.13 - pH médio dos CPs do traço IAR1-P ao longo dos ensaios de carbonatação acelerada

Dias	pH Topo	pH Base	pH Meio
0	12,3 ± 0,1	12,53 ± 0,03	12,47 ± 0,08
14	9,5 ± 0,1	11,3 ± 0,3	13,1 ± 0,1
28	9,48 ± 0,08	10,5 ± 0,5	13,14 ± 0,02
42	9,5 ± 0,2	10,5 ± 0,3	13,08 ± 0,02
56	9,1 ± 0,2	9,27 ± 0,09	12,97 ± 0,04
70	9,1 ± 0,3	10,53 ± 0,08	13,10 ± 0,02
98	9,08 ± 0,07	10,4 ± 0,5	13,16 ± 0,03
126	9,04 ± 0,01	10,1 ± 0,1	12,81 ± 0,06

Para melhor se interpretar a tendência dos resultados apresentados nas Tabelas 4.12 e 4.13, as informações ali contidas são apresentadas graficamente na Figura 4.6.

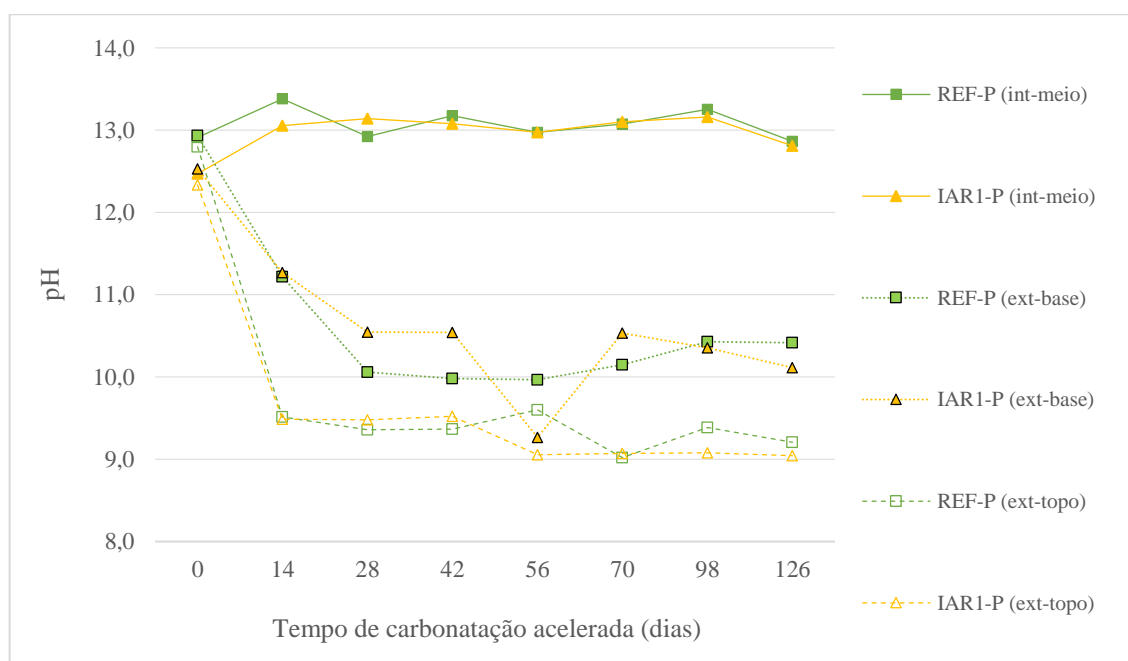


Figura 4.6 - pH externo (topo e base) e interno (meio) após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura com filme plástico

Observa-se que os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico, repetiram os mesmos padrões de comportamento apresentados pelos submetidos a cura submersa. A alcalinidade no centro do corpo de prova manteve-se elevada, mesmo após 126 dias de exposição em câmara, mostrando que não houve a carbonatação total do corpo de prova. Um fato que chama a atenção é que apesar do pH da base se manter ligeiramente acima do pH do topo, conforme visto anteriormente, a alcalinidade da base decaiu mais lentamente nos corpos de prova submetidos

a esta nova condição de cura. Observa-se na Figura 4.4 que as leituras do pH da base atingiram seu menor valor, mantendo posteriormente uma tendência de estabilização, já aos 14 dias. Os resultados mostrados na Figura 4.6 indicam que no caso da cura com filme plástico esse estágio foi atingido apenas aos 28 dias.

A Figura 4.7 mostra um gráfico comparativo entre as medições de pH considerando os corpos de prova submetidos a cura submersa em água (REF-S e IAR1-S) e os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico (REF-P e IAR1-P).

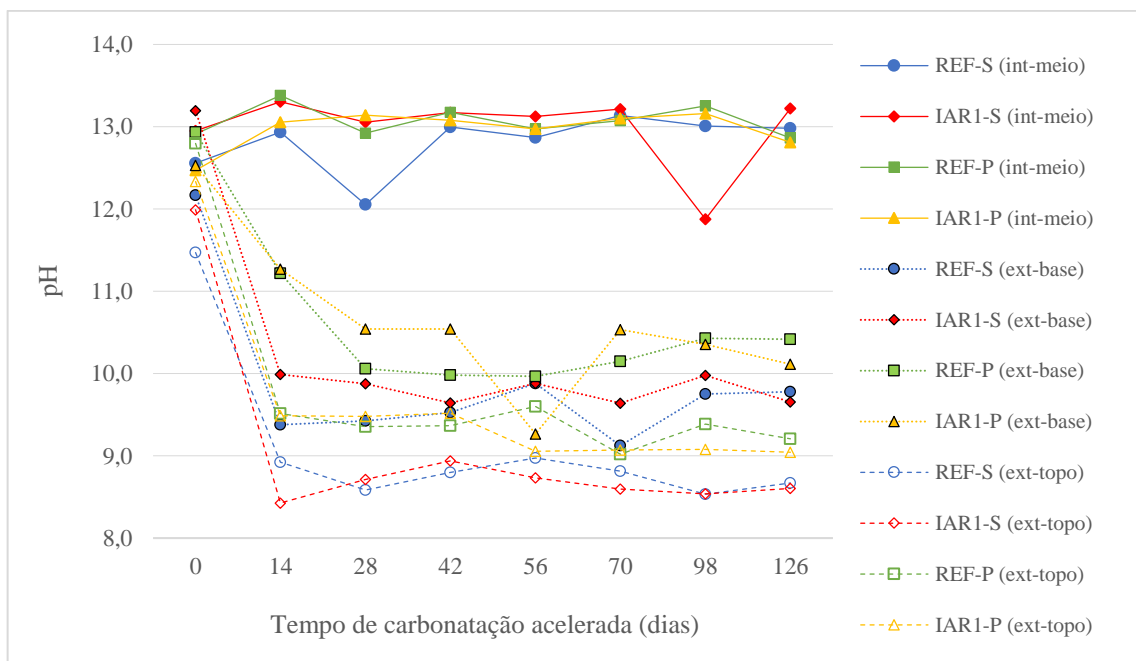


Figura 4.7 - Comparativo dos valores de pH externo (topo e base) e interno (meio) após ensaios de carbonatação acelerada dos corpos de prova submetidos a cura submersa (S) e cura com revestimento plástico (P)

Observa-se que os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico apresentaram valores de pH ligeiramente superiores aos corpos de prova submetidos a cura submersa ao longo de todas as idades durante o ensaio de carbonatação acelerada.

Os valores de pH interno obtidos para o traço REF-S aos 28 dias, para o traço IAR1-S aos 98 dias e para o traço IAR1-P aos 56 dias destoam do conjunto, não influenciando, entretanto nas interpretações apresentadas. Não se tem nenhuma explicação satisfatória para estas leituras destoantes, devendo-se aqui classificá-las como *outliers* experimentais.

#### 4.5 Acompanhamento do avanço da frente de carbonatação

Após poucos segundos da aspersão da solução de fenolftaleína, que é um indicador colorimétrico de pH com sua faixa de viragem próximo de 9,8, a região com pH abaixo desse valor fica incolor e a região com pH acima da faixa de viragem fica rosa/púrpura. O Quadro 4.1 contém imagens dos corpos de prova submetidos a cura submersa após a realização dos ensaios de carbonatação acelerada, para cada idade e traço correspondente. As imagens apresentadas foram tiradas logo após a aspersão da solução de fenolftaleína na superfície dos corpos de prova cortados, conforme detalhado na Figura 3.24, onde foram realizadas as medições da profundidade de carbonatação. São apresentados o traço de referência (REF-S) e os traços com a utilização de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens (IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S). No Quadro 4.2 estão expostas as imagens correspondentes aos corpos de prova submetidos a cura com filme plástico, sendo o traço padrão (REF-P) e um traço com aditivo incorporador de ar (IAR1-P).

As imagens contidas nos Quadros 4.1 e 4.2 correspondem a apenas um corpo de prova que representa cada traço. As medições foram realizadas em três corpos de prova para cada tempo de exposição, mas, optou-se por apresentar apenas uma imagem que correspondente ao primeiro corte realizado nos corpos de prova para ilustrar a evolução da profundidade de carbonatação e evitar a repetição de informações.

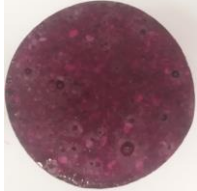



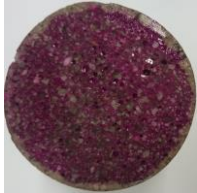


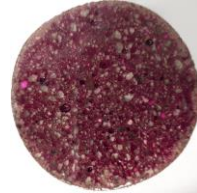
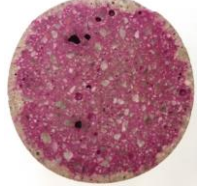





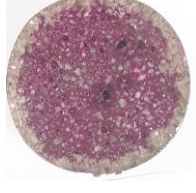

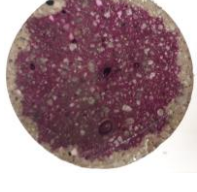

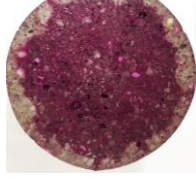

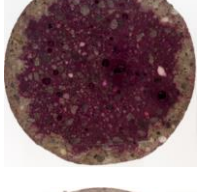


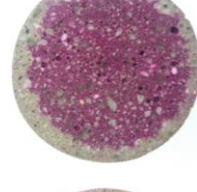



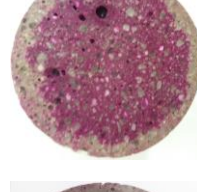



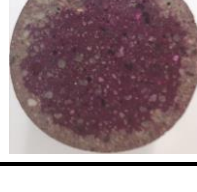
Os valores médios das 60 medidas de profundidade de carbonatação medidos nos CPs de cada idade são apresentados na Tabela 4.14 para os corpos de prova submetidos a cura submersa e na Tabela 4.15 para os corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico.

Tabela 4.14 - Profundidade de carbonatação medida nos CPs submetidos a cura Submersa após a aplicação da solução de fenolftaleína

Carbonatação acelerada (dias)	REF-S	IAR1-S	IAR2-S	IAR3-S
0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
14	2,2 ± 0,3	1,6 ± 0,4	1,9 ± 0,3	1,6 ± 0,3
28	2,0 ± 0,5	2,5 ± 0,6	2,3 ± 0,6	2,1 ± 0,6
42	2,6 ± 0,7	2,2 ± 0,6	2,8 ± 0,6	2,8 ± 0,6
56	3,1 ± 0,5	3,1 ± 0,8	3,2 ± 0,7	2,9 ± 0,7
70	3,6 ± 0,9	3,5 ± 0,7	3,7 ± 0,6	3,5 ± 0,6
98	4,3 ± 0,8	4,1 ± 0,8	4,2 ± 1,0	4,0 ± 0,9
126	5,2 ± 0,9	4,4 ± 1,3	5,2 ± 0,9	4,3 ± 1,0



Quadro 4.1 - Frente de carbonatação nos CPs submetidos a cura submersa aferida com fenolftaleína

Tempo (dias)	REF-S	IAR1-S	IAR2-S	IAR3-S
0				
14				
28				
42				
56				
70				
98				
126				

Quadro 4.2- Frente de carbonatação nos CPs submetidos a cura com filme plástico aferida com fenolftaleína



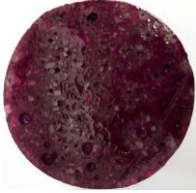

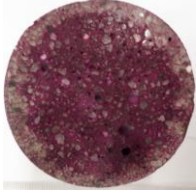

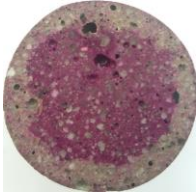


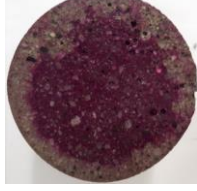
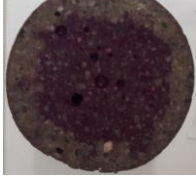

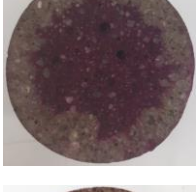
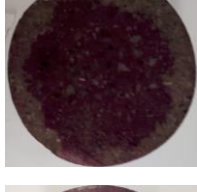

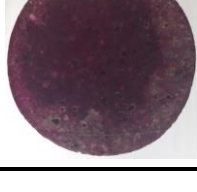
Tempo (dias)	REF-P	IAR2-P
0		
14		
28		
42		
56		
70		
98		
126		

Tabela 4.15 - Profundidade de carbonatação medida nos CPs submetidos a cura com filme plástico após a aplicação da solução de fenolftaleína

Carbonatação acelerada (dias)	REF-P	IAR1-P
0	0,0 ± 0,0	0,0 ± 0,0
14	2,0 ± 0,5	1,9 ± 0,2
28	3,7 ± 0,9	3,8 ± 0,8
42	5,5 ± 0,8	4,5 ± 0,8
56	6,0 ± 1,2	5,2 ± 1,6
70	5,4 ± 1,2	5,9 ± 1,2
98	6,5 ± 1,5	5,5 ± 1,2
126	6,3 ± 1,4	7,6 ± 1,6

A Figura 4.8 representa graficamente as informações contidas nas Tabelas 4.14 e 4.15, contendo as profundidades médias de carbonatação para a cura com filme plástico (a) e para a cura submersa em água (b) em todas as idades analisadas. É possível avaliar o comportamento das médias marginais, bem como seu desvio padrão, para cada período de duração dos ensaios acelerados em relação ao tipo de cura e traço. Pode-se verificar que existe uma clara tendência no aumento da profundidade média de carbonatação, mas com comportamento distinto em relação ao tipo de cura. Por meio de uma análise visual dos diagramas, constata-se que o avanço da profundidade de carbonatação na cura submersa tem uma taxa de crescimento mais lento que o na cura com filme plástico.

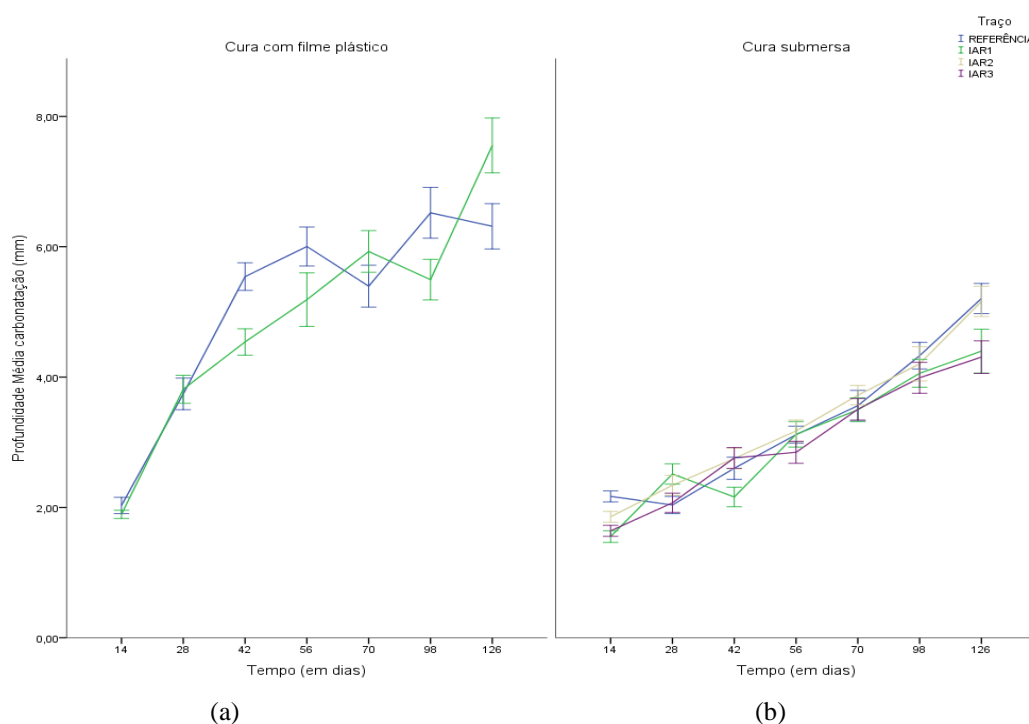


Figura 4.8 - Profundidade média de carbonatação para (a) cura com filme plástico e (b) cura submersa

A cura com filme plástico não permite o contato do corpo de prova com o ambiente e faz com que apenas a água utilizada no amassamento seja utilizada para a hidratação dos compósitos cimentícios. Devido à maior profundidade de carbonatação encontrada para os corpos de prova submetidos a esse tipo de cura, conclui-se que houve uma maior permeabilidade da matriz cimentícia em relação aos corpos de prova submetidos a cura submersa.

A cura submersa resulta em uma matriz cimentícia mais densa, pois, o contato constante da superfície do corpo de prova com a água permite uma hidratação mais eficiente dos compósitos cimentícios. Ressalta-se a importância da cura úmida para a obtenção de uma matriz cimentícia menos permeável e, conseqüentemente, com maior durabilidade.

#### **4.5.1 Análise estatística do avanço da frente de carbonatação**

O gráfico *boxplot* apresentado na Figura 4.9 foi traçado para verificar o comportamento da profundidade média de carbonatação em relação ao tipo de cura e os traços analisados para cada uma das idades na qual se avaliou a espessura carbonatada.

Ao se avaliar os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico, aos 28, 56 e 70 dias, a profundidade média de carbonatação do traço IAR1-P foi semelhante à profundidade média do traço de referência REF-P, sem aditivo ( $p$ -valor  $> 0.05$ ).

Já para os corpos de prova submetidos a cura submersa em água, pode-se fazer as seguintes observações sobre a profundidade média de carbonatação:

- aos 28 dias → IAR2-S e IAR3-S são semelhantes ao traço REF-S;
- aos 56 dias → IAR1-S e IAR2-S são semelhantes ao traço REF-S;
- aos 70 dias → IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S são semelhantes ao traço REF-S;
- aos 98 dias → IAR1-S e IAR-S são semelhantes ao traço REF-S;
- aos 126 dias → apenas IAR2-S é semelhante ao traço REF-S.

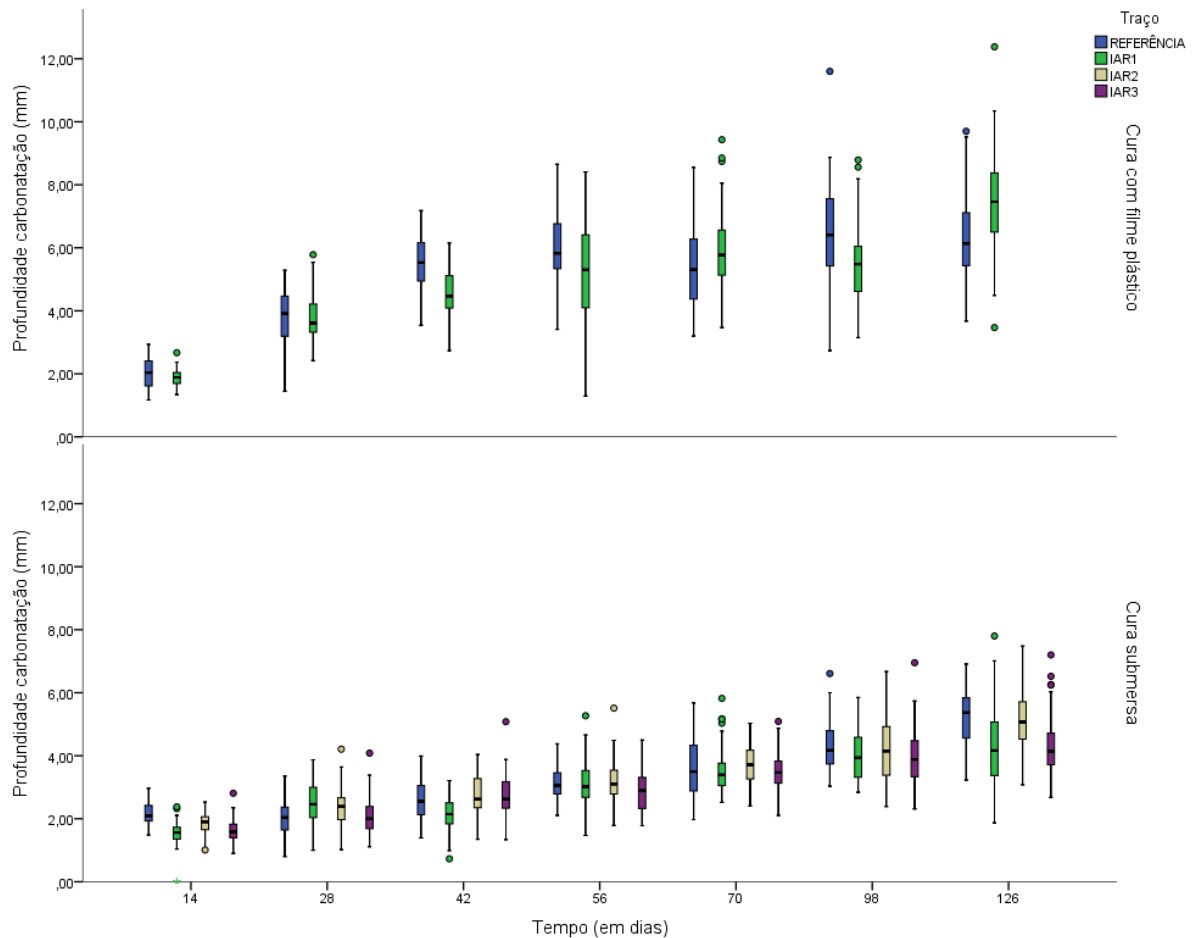


Figura 4.9 - *Boxplot* para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico (gráfico superior) e cura submersa (gráfico inferior)

A partir do ajuste do modelo GEE, pode-se confirmar a análise univariada anterior. A Tabela 4.16 mostra os testes de efeito aplicados ao modelo e foi gerada considerando um modelo com intercepto utilizando como variável independente a profundidade de carbonatação (mm). O intercepto é uma constante que indica que a média da profundidade quando todos os outros fatores são iguais a 0. Ele não tem uma interpretação direta. Os modelos sem intercepto significam que não existe uma média geral para o dado.

Nos modelos GEE utilizamos o teste de hipótese para avaliar se o parâmetro  $\beta$  para um dado fator (tempo, tipo de traço) é significativo, ou seja, avaliamos a hipótese  $H_0: \beta = 0$  versus  $H_1: \beta \neq 0$ . O teste estatístico foi o Qui-Quadrado de Wald. A interpretação é, sob a condição da hipótese nula de que  $\beta_{\text{Tempo}} = 0$ , encontrar a probabilidade de se encontrar um valor de Qui-Quadrado de Wald = 4.067,788, com 6 graus de liberdade. Essa probabilidade é menor que 0.001 e, como definimos que o nível de significância é 0,05, qualquer probabilidade menor que

0,05 é significativa, então concluímos que o tipo de cura é significativo e é um efeito que influencia no comportamento da profundidade de carbonatação.

Ao analisar a Tabela 4.16 pode-se verificar que: (a) a profundidade média de carbonatação sofre um efeito direto em relação ao tipo de cura, tipo de traço e idade de análise e, (b) a profundidade de carbonatação sofre um efeito da interação entre o do tipo de cura e o tipo de traço ao longo do tempo.

Tabela 4.16 - Testes de efeitos do modelo

Tipo de Cura	Origem	Tipo III		
		Qui-quadrado de Wald	gl	p-valor.
Cura com filme plástico	(Intercepto)	16.300,648	1	0,000
	Tempo (em dias)	4.067,788	6	0,000
	Traço	4,301	1	0,038
	Tempo (em dias) * Traço	90,170	6	0,000
Cura submersa	(Intercepto)	31.819,199	1	0,000
	Tempo (em dias)	3.527,848	6	0,000
	Traço	59,219	3	0,000
	Tempo (em dias) * Traço	160,513	18	0,000

A Tabela 4.17 apresenta a comparação 2 a 2 para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico. O padrão A e B significa que, em uma mesma direção (no caso linhas) quando dois dados tem o mesmo rótulo (A ou B) eles são estatisticamente semelhantes e quando tem rótulos diferentes então são estatisticamente diferentes.

Tabela 4.17 - Comparação 2 a 2 para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico

Tempo de exposição (dias)	Profundidade carbonatação média (mm)	
	REF-P	IARI-P
14	2,03 (A)	1,89 (B)
28	3,74 (A)	3,81 (A)
42	5,54 (A)	4,54 (B)
56	6,00 (A)	5,19 (A)
70	5,39 (A)	5,93 (A)
98	6,52 (A)	5,49 (B)
126	6,31 (B)	7,55 (A)

Os dados contidos na Tabela 4.17 mostram que para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico, após 14 dias de exposição em câmara, que a profundidade média de carbonatação para o traço de referência (REF-P) sem aditivo é maior que a profundidade de carbonatação do traço IAR1-P; aos 28 dias a profundidade média de carbonatação é semelhante para os dois traços; aos 42 dias novamente a profundidade média de carbonatação para o REF-P é maior que o traço IAR1-P; aos 56 e 70 dias, a profundidade de carbonatação dos dois traços se torna semelhante novamente; após 98 dias de ensaios acelerados, a profundidade média de carbonatação volta a apresentar diferença sendo que a profundidade de carbonatação do traço REF-P é maior e, finalmente, aos 126 dias de exposição, o traço IAR1-P resulta em uma profundidade de carbonatação maior, pela primeira vez, mostrando uma inversão nas tendências observadas nas medições anteriores. Tais afirmações estão coerentes com a tendência observada pelo *boxplot*.

Ao analisar a Tabela 4.18, pode-se observar o comportamento da profundidade de carbonatação quando submetido a cura submersa. Após 14 dias de ensaios acelerados, a profundidade média de carbonatação dos traços com aditivos (IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S) são menores que o traço de referência (REF-S) e os traços IAR1-S e IAR3-S são semelhantes entre si, apresentando profundidade média de carbonatação menor que o IAR2-S e o traço de referência sem aditivo (REF-S). Em resumo:  $PC_{IAR1} = PC_{IAR3} < PC_{IAR2} < PC_{REF}$ . Para os tempos de exposição de 28 e 42 dias, somente para o traço IAR1-S pode-se verificar um comportamento distinto da profundidade média de carbonatação e, nesse momento, ela é maior que todas as demais. Para 56, 70 e 98 dias de ensaios acelerados pode-se verificar que nenhum dos aditivos influenciou na profundidade média de carbonatação. Somente aos 126 dias de exposição em câmara pode-se observar novamente um comportamento distinto da profundidade média de carbonatação em relação ao traço de referência, sendo que o traço IAR2-S é semelhante ao traço de referência e os traços IAR1-S e IAR3-S são semelhantes entre si apresentando profundidade média de carbonatação menor que o traço de referência REF-S e o IAR2-S.

Os ensaios de carbonatação acelerada foram realizados até os 126 dias de exposição em câmara. Nota-se que até a medição de 98 dias, todos os traços analisados, tanto os traços com aditivos incorporadores de ar (IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S) tanto o traço de referência (REF-S), apresentaram comportamento semelhante quanto à profundidade de carbonatação. Aos 126 dias, houve uma tendência de distinção entre os comportamentos apresentados, sendo que os

traços IAR1-S e IAR3-S podem ser considerados semelhantes e os traços IAR2-S e REF-S também podem ser considerados semelhantes. Os traços IAR1-S e IAR3-S apresentaram uma menor profundidade de carbonatação que os traços IAR2-S e REF-S aos 126 dias.

Tabela 4.18 - Comparação 2 a 2 para os corpos de prova submetidos a cura submersa

Tempo de exposição (dias)	Profundidade carbonatação média (mm)			
	REF-S	IAR1-S	IAR2-S	IAR3-S
14	2,17 (A)	1,55 (B)	1,86 (C)	1,64 (B)
28	2,04 (A)	2,51 (B)	2,34 (A)	2,07 (A)
42	2,60 (A)	2,16 (B)	2,75 (A)	2,76 (A)
56	3,12 (A)	3,12 (A)	3,17 (A)	2,85 (A)
70	3,56 (A)	3,50 (A)	3,72 (A)	3,51 (A)
98	4,33 (A)	4,06 (A)	4,20 (A)	3,99 (A)
126	5,21 (A)	4,40 (B)	5,16 (A)	4,31 (B)

Observa-se uma tendência de que os traços IAR1-S e IAR3-S apresentem melhor desempenho que os traços REF-S e IAR2-S quanto à carbonatação considerando as medições realizadas, mas, para avaliações mais conclusivas, seria necessário a realização de ensaios para idades mais avançadas que 126 dias.

Para os traços submetidos à cura com filme plástico, o comportamento dos corpos de prova quanto à profundidade de carbonatação não foi conclusivo, com grandes oscilações entre as medidas. A cura com filme plástico não se mostrou eficiente para a realização de ensaios de carbonatação acelerada, pois, os corpos de prova não apresentaram uma tendência de comportamento definida que permitisse avaliar estatisticamente se o traço com aditivos apresentou alguma vantagem quanto à carbonatação em comparação ao traço de referência.

Após análise estatística dos dados obtidos, pode-se constatar que nenhum dos traços com aditivos apresentou profundidade de carbonatação superior ao traço de referência (REF), considerando as duas condições de cura avaliadas, portanto, o uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens não prejudicou o desempenho dos traços quanto à carbonatação. Para afirmar que houve uma melhora de desempenho, seria necessário a realização da carbonatação acelerada para idades mais avançadas.



#### 4.5.2 Ajuste das curvas de carbonatação

A partir dos valores apresentados na Tabela 4.14 e na Tabela 4.15, e tomando como base a Equação 2.8 (seção 2.4.2) é possível determinar o valor da constante  $k_c$  para cada um dos traços analisados. Segue a equação transcrita novamente para facilitar a leitura e as análises.

$$d_k = k_c \cdot \sqrt{t} \quad \text{Equação 2.10}$$

Onde:

$d_k$  = profundidade de carbonatação (mm);

$k_c$  = taxa de carbonatação em  $mm/\sqrt{\text{anos}}$ ;

$t$  = tempo efetivo (anos).

A Tabela 4.19 mostra os parâmetros adotados para cada traço submetido a cura submersa, o valor da taxa de carbonatação ( $k_c$ ) e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) considerando o ajuste da curva de carbonatação.

Tabela 4.19 - Taxa de carbonatação nos traços submetidos a cura submersa

Traço	Relação a/c	Aditivo (g)	$k_c$	Varição %	Modelo Matemático	$r^2$
REF-S	0,48	-	0,43760	-	$d_k = 0,4376\sqrt{t}$	0,96646
IAR1-S	0,45	0,1248	0,40537	93%	$d_k = 0,40537\sqrt{t}$	0,97557
IAR2-S	0,47	0,1248	0,44303	101%	$d_k = 0,44303\sqrt{t}$	0,99063
IAR3-S	0,44	0,6240	0,40114	92%	$d_k = 0,40114\sqrt{t}$	0,99196

A Figura 4.10 apresenta os gráficos das funções ajustadas, bem como os pontos obtidos pela medição do avanço da frente de carbonatação para os traços analisados para os corpos de prova submetidos a cura submersa em água (S).

Ao analisar a Tabela 4.19 e a Figura 4.10 nota-se que os valores da taxa de carbonatação ( $k_c$ ) de todos os traços analisados é bem próxima. O traço IAR1-S apresenta um valor de taxa de carbonatação correspondente à 93% do valor  $k_c$  do traço de referência (REF-S) e o traço IAR3-

S apresenta uma valor de  $k_c$  correspondente à 92% do traço REF-S. Pode-se dizer que a taxa de carbonatação do traço IAR2-S foi praticamente igual ao traço de referência.

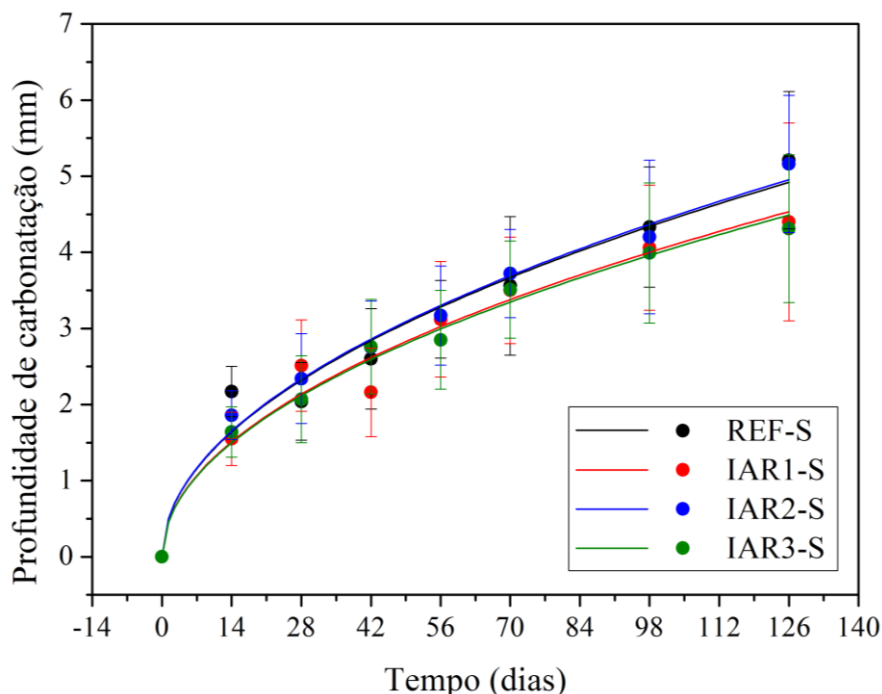


Figura 4.10 - Cura submersa em água (S.A.) – Traço padrão (REF-S) e com aditivos (IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias)

Nota-se uma sobreposição das curvas na Figura 4.10, onde as curvas do REF-S e do IAR2-S e as curvas do IAR1-S e do IAR3-S se sobrepõem. As análises estatísticas mostram que até os 98 dias de ensaios acelerados, o comportamento de todos os traços analisados é semelhante e que para 126 dias os traços REF-S e IAR2-S apresentam comportamento semelhante e os traços IAR1-S e IAR3-S são semelhantes, sendo que as profundidades de carbonatação de IAR1-S e IAR3-S são inferiores a REF-S e IAR2-S. Tal tendência pode ser confirmada pelos diagramas traçados e pelo valor de  $k_c$ , pois, observa-se que nas primeiras medições há uma pequena distância entre as curvas da Figura 4.10, sendo que a mesma tende a aumentar quanto maior for o tempo de exposição em câmara.

As curvas de todos os traços submetidos a cura submersa apresentaram coeficiente de determinação ( $r^2$ ) com valores bem próximos a 1, o que indica que foram feitos ótimos ajustes de curva. Isso mostra que o ajuste de curva adotado para os dados experimentais obtidos é

considerado aceitável matematicamente e que a cura submersa foi eficiente para conferir uma uniformidade nas propriedades dos corpos de prova.

A Tabela 4.20 mostra os parâmetros adotados para cada traço submetido a cura com filme plástico, o valor da taxa de carbonatação ( $k_c$ ) e o coeficiente de determinação ( $r^2$ ) considerando o ajuste da curva de carbonatação.

Tabela 4.20 - Taxa de carbonatação nos traços submetidos a cura com filme plástico

Traço	Relação a/c	Aditivo (g)	$k_c$	Varição %	Modelo Matemático	$r^2$
REF-P	0,48	-	0,66325	-	$d_k = 0,66325\sqrt{t}$	0,89801
IAR1-P	0,45	0,1248	0,65533	99%	$d_k = 0,65533\sqrt{t}$	0,95588

A Figura 4.11 apresenta os gráficos das funções ajustadas, bem como os pontos obtidos pela medição do avanço da frente de carbonatação para os traços analisados para os corpos de prova submetidos a cura com filme em plástico (P).

Os dados da Tabela 4.20 e da Figura 4.11 indicam que os valores da taxa de carbonatação dos traços REF-P, sem aditivo e do traço IAR1-P apresentam valores bem próximos, sendo que as curvas de carbonatação estão praticamente coincidentes no diagrama. Tal resultado está coerente com a análise estatística realizada que mostra, ao longo de todos os períodos de exposição analisados, uma equivalência na profundidade de carbonatação obtida aos 28, 56 e 70 dias de ensaios acelerados. Aos 14, 42 e 98 dias a profundidade de carbonatação do IAR1-P foi menor, mas aos 126 dias constata-se que a profundidade de carbonatação do REF-P foi menor. Observa-se uma maior irregularidade nas profundidades de carbonatação obtidas para o traço de referência (REF-P) e o traço com aditivo (IAR1-P) em comparação com os dados obtidos pela cura submersa, mas pode-se afirmar que o uso do aditivo incorporador de ar não comprometeu o desempenho quanto à carbonatação.

A Figura 4.12 apresenta os gráficos das funções ajustadas, bem como os pontos obtidos pela medição do avanço da frente de carbonatação para os traços analisados para os corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico (P) e para os corpos de prova submetidos a cura submersa em água (S) a fim de comparar os resultados das medições e do ajuste das funções.

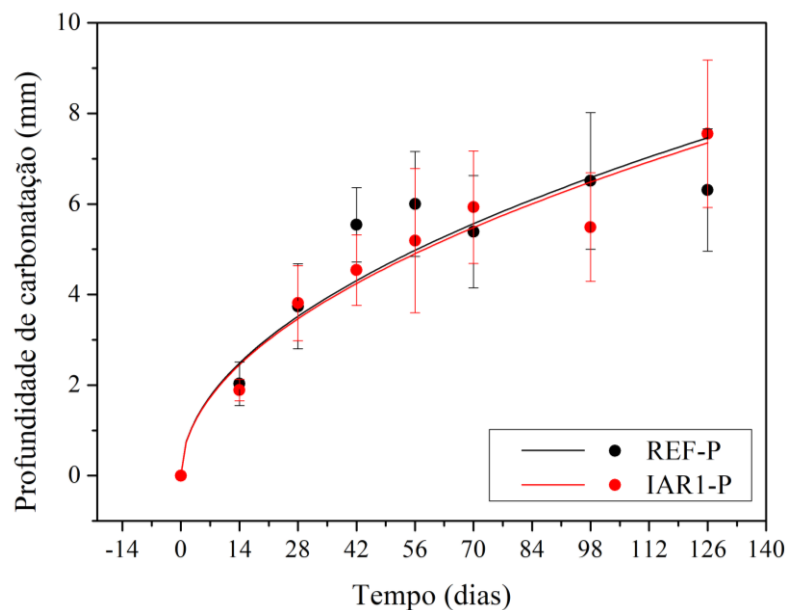


Figura 4.11 - Cura em câmara úmida com revestimento em plástico (RP) - Traço padrão (REF-P) e traço com aditivo (IAR1-P) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias)

Os resultados obtidos mostram que os corpos de prova submetidos a cura submersa apresentaram uma menor frente de carbonatação que os corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico (Figura 4.12). Isso mostra a importância da cura úmida e prolongada para a obtenção de uma superfície menos porosa e com poros não conectados.

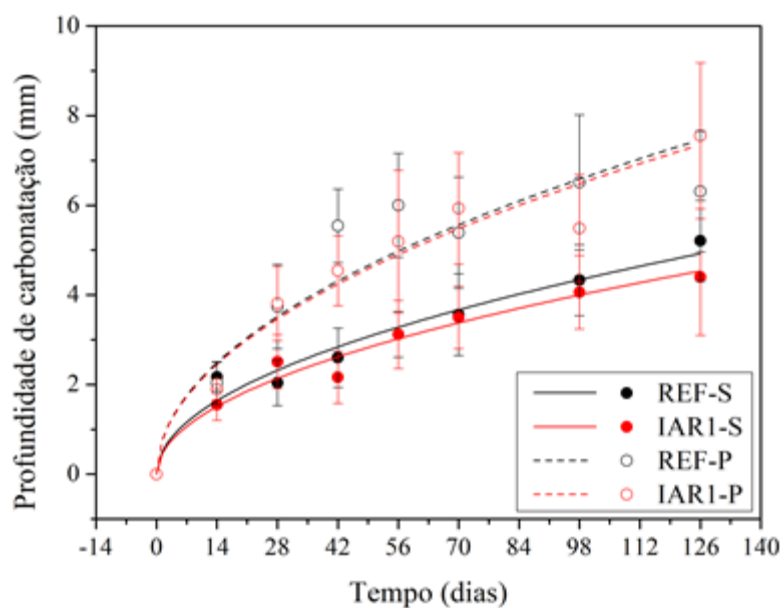


Figura 4.12 - Cura submersa em água (S) e Cura em câmara úmida com revestimento em plástico (P) - Traço padrão (REF) e traço com aditivo 1 (IAR1) - Diagrama profundidade de carbonatação (mm) x tempo (dias)

Um outro ponto interessante é que os traços com aditivos IAR1 e IAR3 apresentaram uma taxa de carbonatação numericamente menor que o traço padrão, onde não houve a utilização de aditivo (REF), mas as análises estatísticas mostraram que o comportamento do quatro traços submetidos a cura submersa foi semelhante até os 98 dias de exposição e que apenas a partir dos 126 dias nota-se a tendência de que os aditivos IAR1 e IAR3 apresentem uma menor frente de carbonatação. Esses resultados mostram que a incorporação de ar em baixas dosagens, aliada à diminuição da relação água/cimento, pode resultar em um material cimentício menos permeável devido à presença de poros não conectados em seu interior. O traço com a utilização do aditivo IAR2 apresentou resultados muito próximos ao traço padrão, pois, os dois traços apresentam relação água/cimento muito próximas e consequentemente, características bem similares também.

#### **4.6 Avaliação da variação de massa dos corpos de prova**

As massas dos corpos de prova foram medidas em cada etapa: após a cura, após a secagem dos corpos de prova na estufa a vácuo a 35°C, após o período em que os corpos de prova ficaram enrolados em filme plástico para equilíbrio da umidade interna e após o período de exposição em câmara durante os ensaios de carbonatação acelerada (C. A.). Os resultados dessas medições estão expressos na Tabela 4.21. As massas indicadas na referida tabela apresentam incerteza de 0,05 g em função da precisão do equipamento utilizado

Percebe-se que há uma variação na massa dos corpos de prova após a cura, com valores entre 420,68 g e 446,23 g (Tabela 4.21). Para que os resultados obtidos nas demais etapas possam ser comparados, foi necessário realizar uma normalização dos valores, igualando as massas de cada traço após a cura e utilizando a devida proporção em relação à massa inicial para os valores das massas nas demais etapas. A Tabela 4.22 mostra as massas obtidas após o processo de normalização.

As Tabelas 4.21 e 4.22 mostram as massas obtidas por pesagem direta após cada etapa e as massas obtidas após a normalização, respectivamente, para o traço de referência submetido a cura submersa (REF-S). O mesmo procedimento foi adotado para os demais traços e condições de cura (IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S, REF-P e IAR1-P). Após a normalização, utilizando como base os valores iniciais das curvas de secagem da seção 3.3.4.1, pode ser obtido um resumo dos

dados obtidos por meio da massa média para cada etapa e idade de ensaio (Tabela 4.23), sendo que os resultados expressos na Tabela 4.23 podem ser melhor visualizados nos diagramas da Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15.

Tabela 4.21 - Massas medidas para traço REF-S

Nº Corpo de Prova	Dias (C. A.)	Massa (g)			
		Após Cura	Após Cond 1	Após Cond 2	Após C. A.
CP103	126	446,00	439,93	440,50	438,82
CP104	126	440,23	433,20	433,51	432,04
CP105	126	443,36	437,60	438,04	435,42
CP151	98	441,12	436,03	435,33	432,03
CP152	98	442,95	438,36	437,70	433,97
CP153	98	442,40	437,71	436,99	433,47
CP154	56	441,32	436,57	435,97	432,33
CP155	56	440,43	435,80	435,17	431,22
CP156	56	445,60	441,03	440,37	436,41
CP175	70	443,06	436,76	436,65	434,00
CP176	70	440,65	434,18	434,06	431,39
CP177	70	435,31	429,47	429,27	426,21
CP178	42	439,24	433,53	433,39	430,14
CP179	42	435,92	429,94	429,80	426,79
CP180	42	436,76	431,05	430,89	427,79
CP196	28	445,39	439,99	439,84	435,88
CP197	28	446,23	441,21	441,08	436,87
CP198	28	444,59	439,20	438,79	434,66
CP211	14	439,98	433,43	433,21	431,21
CP212	14	442,28	435,75	435,56	433,62
CP213	14	442,40	436,19	436,01	433,65
CP214	0	441,65	434,98	434,68	434,68
CP215	0	437,95	431,44	431,22	431,22
CP216	0	444,48	437,87	437,70	437,70

Por meio das tabelas e gráficos, percebe-se que após 28 dias de ensaio de carbonatação acelerada, a variação na massa dos corpos de prova foi bem menor, em comparação com as massas obtidas no início do ensaio e após 14 dias de exposição. Entende-se que houve uma estabilização na massa, ou seja, o corpo de prova está em equilíbrio com o ambiente em que está inserido. A massa de estabilização foi determinada com o valor médio das massas obtidos para os corpos de prova que ficaram entre 28 e 126 dias na câmara de carbonatação. A massa de estabilização é utilizada para a determinação da umidade interna de estabilização.

Tabela 4.22 - Massas normalizadas para traço REF-S

Nº Corpo de Prova	Dias (C. A.)	Massa (g)			
		Após Cura	Após Cond 1	Após Cond 2	Após C. A.
CP103	126	444,21	438,16	438,73	437,06
CP104	126	444,21	437,12	437,43	435,95
CP105	126	444,21	438,44	438,88	436,25
CP151	98	444,21	439,08	438,38	435,06
CP152	98	444,21	439,61	438,95	435,20
CP153	98	444,21	439,50	438,78	435,24
CP154	56	444,21	439,43	438,82	435,16
CP155	56	444,21	439,54	438,90	434,92
CP156	56	444,21	439,65	439,00	435,05
CP175	70	444,21	437,89	437,78	435,13
CP176	70	444,21	437,69	437,57	434,88
CP177	70	444,21	438,25	438,05	434,92
CP178	42	444,21	438,44	438,29	435,01
CP179	42	444,21	438,12	437,97	434,91
CP180	42	444,21	438,40	438,24	435,09
CP196	28	444,21	438,82	438,67	434,73
CP197	28	444,21	439,21	439,08	434,89
CP198	28	444,21	438,82	438,41	434,29
CP211	14	444,21	437,60	437,37	435,36
CP212	14	444,21	437,65	437,46	435,51
CP213	14	444,21	437,97	437,79	435,42
CP214	0	444,21	437,50	437,20	437,20
CP215	0	444,21	437,61	437,38	437,38
CP216	0	444,21	437,60	437,43	437,43

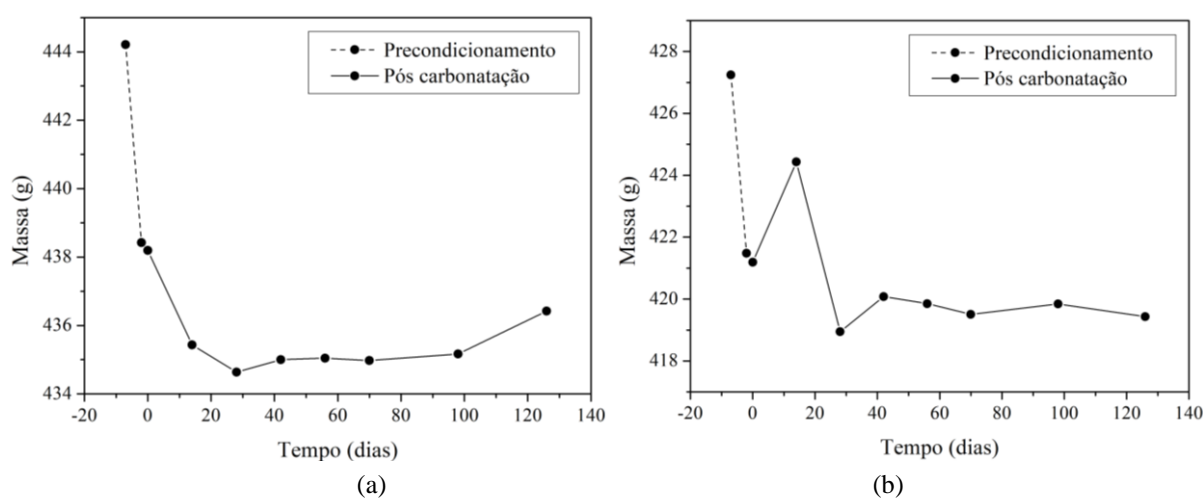


Figura 4.13 - Variação da massa dos corpos de prova após condicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura submersa: (a) REF-S, (b) IAR1-S

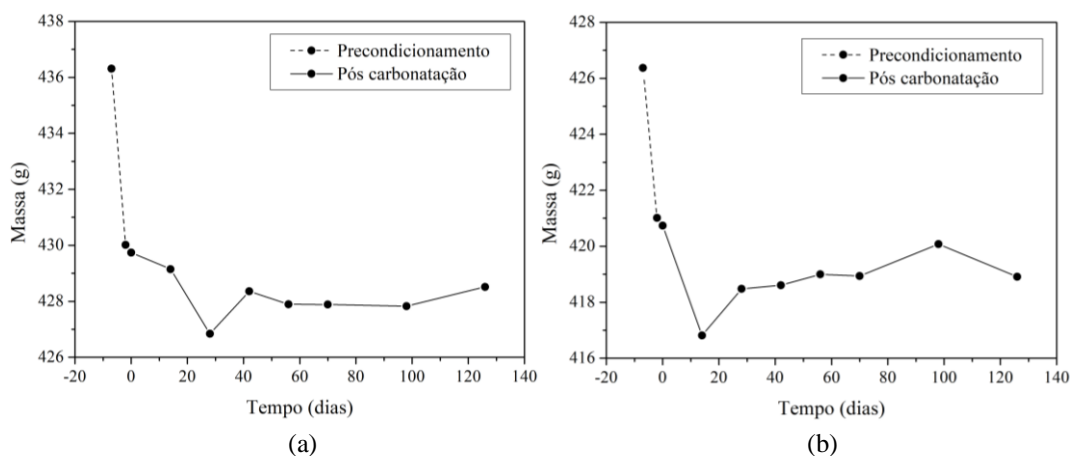


Figura 4.14 - Variação da massa dos corpos de prova após condicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura submersa: (a) IAR2-S, (b) IAR3-S

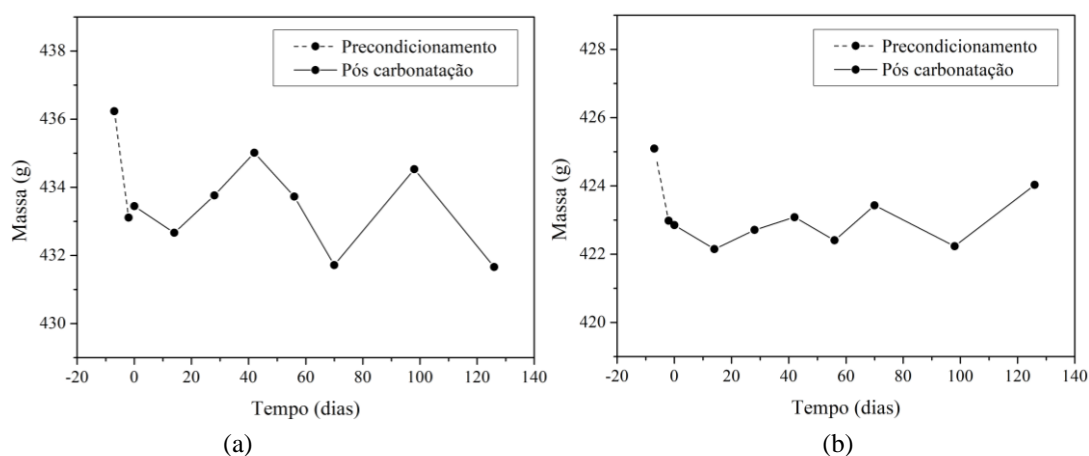


Figura 4.15 - Variação da massa dos corpos de prova após condicionamento e ensaios de carbonatação acelerada para corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico: (a) REF-P, (b) IAR1-P.

Tabela 4.23 - Resumo das massas normalizadas

Tempo (dias)	Massa (g)					
	REF-S	IAR1-S	IAR2-S	IAR3-S	REF-P	IAR1-P
-7	444,21	427,24	436,31	426,37	436,23	425,09
-2	438,42	421,48	430,01	421,01	428,94	422,98
0	438,19	421,19	429,74	420,73	433,45	422,85
14	435,43	424,43	429,15	416,81	432,66	422,15
28	434,64	418,94	426,84	418,48	433,76	422,71
42	435,00	420,08	428,36	418,61	435,01	423,08
56	435,04	419,85	427,89	419,00	433,73	422,41
70	434,98	419,51	427,89	418,94	431,72	423,43
98	435,17	419,84	427,83	420,08	434,53	422,23
126	436,42	419,43	428,51	418,91	431,66	424,03
Estab. (g)	435,21	419,61	427,89	419,00	433,40	422,98



#### 4.7 Teor de umidade

A análise dos resultados obtidos permite identificar o valor do teor de umidade nos corpos de prova no momento em que se iniciaram os ensaios de carbonatação acelerada e determinar o valor do teor de umidade após a estabilização da massa, e, conseqüentemente o teor de umidade de estabilização.

Para tanto é necessário analisar os valores obtidos desde a entrada dos corpos de prova na câmara e comparar os resultados obtidos nas curvas de secagem.

Os resultados expressos na Tabela 4.24 foram os valores encontrados na etapa dos testes de secagem realizados previamente.

Tabela 4.24 - Massa normalizada e umidade obtida a partir dos testes de secagem

<b>Tipo</b>	<b>Massa pós cura (g)</b>	<b>Umidade ao entrar na câmara (%)</b>
REF-S	444,21	78
IAR1-S	427,24	78
IAR2-S	436,31	78
IAR3-S	426,37	80
REF-P	436,23	72
IAR1-P	425,09	74

A massa pós cura (Tabela 4.24) corresponde à massa inicial da curva de secagem de cada traço para a estufa a vácuo 35° C, denominada “massa de referência” de cada traço. A umidade ao entrar na câmara foi obtida utilizando os dados da curva ajustada pelo Origin (curva de umidade), para a umidade dos CPs da estufa a vácuo 35°C. O ajuste de pontos da curva umidade x tempo foi realizado por decaimento exponencial, segundo a Equação 4.1.

$$y = A_1 \cdot e^{-\frac{x}{\tau_1}} + y_0$$

Equação 4.1

A Tabela 4.25 apresenta os dados referentes ao ajuste das curvas de umidade e massa obtidos para o traço de referência submetido à cura submersa (REF-S).

Utilizando o tempo (x) igual a 5 dias (tempo que os CPs ficaram na estufa durante a etapa da secagem do condicionamento) na Equação 4.1 é possível realizar o ajuste da curva utilizado para obter a umidade (y), igual a 78%, para o traço REF-S, conforme indicado na Tabela 4.24.

Tabela 4.25 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço REF-S

<b>Curva</b>	<b>y0</b>	<b>A1</b>	<b>t1</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	72,34	27,45	3,15	0,9982
Umidade: Est. 110°C	1,00	99,00	0,56	0,9995
Massa : Est. Vácuo 35°C	434,70	9,44	3,15	0,9982
Massa: Est. 110°C	410,17	34,03	0,56	0,9995

As Tabelas 4.26 a 4.30 mostram os parâmetros de ajuste de curva para os demais traços e condições de cura utilizados nos ensaios, sendo: IAR1-S (Tabela 4.26), IAR2-S (Tabela 4.27), IAR3-S (Tabela 4.28), REF-P (Tabela 4.29), IAR1-P (Tabela 4.30).

Tabela 4.26 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR1-S

<b>Curva</b>	<b>y0</b>	<b>A1</b>	<b>t1</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	71,94	27,43	3,41	0,9961
Umidade: Est. 110°C	0,95	99,04	0,51	0,9996
Massa : Est. Vácuo 35°C	418,47	8,57	3,41	0,9961
Massa: Est. 110°C	396,29	30,94	0,51	0,9996

Tabela 4.27 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR2-S

<b>Curva</b>	<b>y0</b>	<b>A1</b>	<b>t1</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	70,58	29,44	3,42	0,9995
Umidade: Est. 110°C	1,03	98,96	0,52	0,9995
Massa : Est. Vácuo 35°C	426,60	9,71	3,42	0,9995
Massa: Est. 110°C	403,65	32,65	0,52	0,9995

Tabela 4.28 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR3-S

<b>Curva</b>	<b>y0</b>	<b>A1</b>	<b>t1</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	75,16	24,62	3,03	0,9975
Umidade: Est. 110°C	1,21	98,77	0,53	0,9993
Massa : Est. Vácuo 35°C	419,03	7,28	3,03	0,9975
Massa: Est. 110°C	397,16	29,21	0,53	0,9993

Tabela 4.29 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço REF-P

Curva	y0	A1	t1	R <sup>2</sup>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	62,97	22,75	5,25	0,9861
Umidade: Est. 110°C	0,34	85,52	0,49	0,9998
Massa : Est. Vácuo 35°C	428,63	7,55	5,25	0,9861
Massa: Est. 110°C	407,85	28,37	0,49	0,9998

Tabela 4.30 - Parâmetros de ajuste das curvas para o traço IAR1-P

Curva	y0	A1	t1	R <sup>2</sup>
Umidade: Est. Vácuo 35°C	66,37	19,32	5,24	0,9725
Umidade: Est. 110°C	0,39	85,74	0,44	0,9998
Massa : Est. Vácuo 35°C	419,21	5,75	5,24	0,9725
Massa: Est. 110°C	399,59	25,50	0,43	0,9998

A Tabela 4.31 apresenta os dados obtidos para a média aritmética, de cada traço, correspondente a massa real pós cura, massa de entrada na câmara de carbonatação normalizada e massa de estabilização aproximada normalizada. Os valores das massas normalizadas permitem utilizar as curvas de secagem (Equação 4.1) correspondentes a cada traço e obter o teor de umidade interna para cada massa normalizada correspondente.

A massa pós cura (Tabela 4.31) é a média dos 24 CPs moldados para cada traço. Essas massas não podem ser utilizadas diretamente nas curvas de secagem, pois ainda não passaram pelo processo de normalização. Só depois que a massa pós cura for ajustada para a "referência" normalizada de cada traço, é que as curvas de secagem podem ser utilizadas.

Tabela 4.31 - Determinação do teor de umidade médio no início dos ensaios de carbonatação acelerada e umidade de estabilização

Traço	Entrada na câmara			Estabilização	
	Massa pós cura (g)	Massa normalizada (g)	Teor de umidade (%)	Massa aprox. normalizada (g)	Teor de umidade CP (%)
REF-S	441,64	438,19	82	435,21	74
IAR1-S	431,12	421,19	81	419,61	76
IAR2-S	434,88	429,74	80	427,89	74
IAR3-S	428,04	420,73	81	419,00	75
REF-P	436,31	433,45	78	433,40	77
IAR1-P	425,78	422,85	79	422,98	79

Os valores para massa normalizada (Tabela 4.31) correspondem aos valores da coluna da esquerda, após o processo de normalização. Utilizando essa massa (y) na curva de secagem (Equação 4.1) em estufa a vácuo 35°C de cada traço (curva de massa), pode-se descobrir qual o tempo necessário (x) de secagem para atingir esse valor de massa, sendo utilizada a ferramenta "atingir meta" do excel. Utilizando esse tempo na curva de umidade correspondente, descobre-se a umidade de entrada na câmara.

Por exemplo, ao se utilizar a curva de secagem de massa do traço IAR1-S, com o valor de massa (y) 423,38, descobre-se com a ferramenta "atingir meta" um tempo (x) correspondente a 3,92 dias. Com esse tempo na curva de umidade, descobre-se o valor 80,43 % para teor de umidade interna.

A massa aproximada normalizada de estabilização, na Tabela 4.31, é a média aritmética das massas de todos os CPs de cada traço que ficaram mais de 28 dias na câmara de carbonatação, após o processo de normalização. Da mesma forma que a umidade de entrada, utilizando a ferramenta "atingir meta" na curva de massa e entrando com o tempo obtido na curva de umidade, obtém-se a umidade de estabilização para os corpos de prova moldados para os ensaios de carbonatação acelerada, sendo os valores indicados na Tabela 4.31.

A Tabela 4.32 mostra a massa de estabilização e a umidade de estabilização para os corpos de prova moldados para os testes de secagem, que, após os testes, foram colocados na câmara de carbonatação acelerada.

Tabela 4.32 - Massa de estabilização e umidade de estabilização para os CPs do teste de secagem

<b>Traço</b>	<b>Massa pós cura real (g)</b>	<b>Massa estabilização real (g)</b>	<b>Umidade de estabilização (%)</b>
REF-S	444,21	435,76	75
IAR1-S	427,24	420,03	77
IAR2-S	436,31	428,48	76
IAR3-S	426,37	419,96	78
REF-P	436,23	433,09	76
IAR1-P	425,09	422,83	79

Na Tabela 4.32, a massa pós cura real e normalizada nesse caso são iguais, já que esses foram os CPs utilizados para definir as curvas de secagem e a massa estabilização real é a massa média

dos CPs provenientes da estufa a vácuo 35°C após uma semana na câmara de carbonatação, tempo observado em que as massas já estariam estabilizadas. A umidade de estabilização é determinada pelo mesmo processo de definir o tempo correspondente pela curva de massa e depois a umidade (Equação 4.1), com os parâmetros determinados para cada traço, encontrados na Tabela 4.25 a Tabela 4.30.

Observa-se que na Tabela 4.32 foram obtidos valores próximos aos valores da Tabela 4.31 para teor de umidade de estabilização, o que mostra que independentemente do tempo de secagem utilizado para todos os corpos de prova, a umidade de estabilização para cada traço e para cada condição de cura apresentam valores aproximados de umidade de estabilização.

#### **4.7.1 Análise estatística da influência da umidade interna dos corpos de prova**

A Tabela 4.33 é uma análise estatística utilizando o modelo GEE que avalia a correlação entre a variação da umidade interna dos corpos de prova e a profundidade de carbonatação ao longo do tempo, considerando as medições realizadas para cada tempo de duração dos ensaios acelerados.

Os dados marcados em vermelho e com (\*) indicam os pontos onde houve uma correlação entre a profundidade de carbonatação e o teor de umidade, considerando os traços avaliados e os períodos de duração dos ensaios acelerados. Nota-se que a variação da massa e, conseqüentemente, do teor de umidade influenciou as medições realizadas aos 14 dias para o traço IAR2-S e IAR3-S; nas medições realizadas aos 42 dias para o traço REF-P e para o traço IAR1-S e influenciou no traço de REF-P para medições realizadas aos 56 e 126 dias. Nota-se que a variação no teor de umidade interna dos corpos de prova influenciou de forma aleatória e não com um padrão de correlação definido. Para afirmar que houve uma influência, todas as medições para determinada idade deveriam ser afetadas.

A massa de equilíbrio dos corpos de prova foi alcançada apenas a partir dos 28 dias de exposição em câmara, o que poderia influenciar nas medições nas duas primeiras idades (14 e 28 dias) resultando em medições com tendências diferentes das encontradas em idades mais avançadas de medição (42, 56, 70, 98 e 126 dias). Pode-se concluir que a variação da massa e da umidade interna não foi o suficiente para interferir na profundidade de carbonatação.

Nota-se que, o ajuste da curva de carbonatação (Tabela 4.19 e Tabela 4.20) não foi prejudicado, pois, as curvas apresentaram coeficientes de determinação ( $r^2$ ) com valores próximos de 1, que indicam que o ajuste de curva adotado, em função dos dados experimentais obtidos, foi eficiente.

Tabela 4.33 – Análise estatística da correlação entre a variação da umidade interna dos corpos de prova e a profundidade de carbonatação

Tempo		Cura com filme plástico		Cura submersa			
		REF-P	IAR1-P	REF-S	IAR1-S	IAR2-S	IAR3-S
14	Correlação de Pearson	0,133	-0,046	0,096	-0,033	,428**	,317*
	p-valor	0,309	0,726	0,464	0,804	0,001	0,014
28	Correlação de Pearson	-0,102	-0,056	0,090	0,024	0,104	-0,018
	p-valor	0,440	0,668	0,492	0,856	0,429	0,893
42	Correlação de Pearson	,306*	0,136	0,010	-,433**	-0,051	-0,173
	p-valor	0,017	0,300	0,941	0,001	0,698	0,187
56	Correlação de Pearson	,628**	0,252	-0,005	-0,083	-0,031	-0,091
	p-valor	0,000	0,052	0,969	0,526	0,813	0,488
70	Correlação de Pearson	-0,177	-0,004	0,149	0,248	0,135	0,017
	p-valor	0,176	0,979	0,256	0,056	0,302	0,900
98	Correlação de Pearson	0,041	-0,166	0,003	0,157	0,146	-0,010
	p-valor	0,756	0,204	0,982	0,231	0,267	0,939
126	Correlação de Pearson	,272*	0,122	-0,050	-0,114	0,107	-0,181
	p-valor	0,036	0,353	0,705	0,386	0,414	0,167

Tais constatações ressaltam a importância da etapa de condicionamento, etapa responsável por igualar as condições de umidade interna entre corpos de prova a serem ensaiados a fim de se aproximar ao máximo das condições de equilíbrio com a câmara.

#### 4.8 Análises microestruturais

A avaliação da microestrutura das amostras foi realizada com o intuito de avaliar a estrutura de poros e conectividade na tentativa de explicar o comportamento das amostras quanto ao avanço da frente de carbonatação.

#### 4.8.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises foram realizadas para os corpos de prova submetidos a carbonatação acelerada durante 126 dias. Foi extraída uma amostra de um corpo de prova de cada traço estudado conforme mostrado na Figura 3.27. As análises foram realizadas próximas à borda do corpo de prova, que corresponde à região carbonatada e na região central do corpo de prova, que corresponde à região onde não houve carbonatação (Figura 3.29).

A Figura 4.16 mostra as ampliações que foram realizadas na região localizada ao centro do corpo de prova, que corresponde à região não carbonatada da amostra correspondente ao traço de referência (REF-S) e a Tabela 4.34 mostra o fator de ampliação utilizado em cada imagem e a escala utilizada para se identificar a ordem de grandeza das imagens apresentadas.

Tabela 4.34 - Relação entre ampliação da imagem e a escala utilizada na imagem

<b>Imagem</b>	<b>Ampliação</b>	<b>Escala</b>
Figura 4.17(a)	40x	1,0 mm
Figura 4.17(b)	200x	300,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(c)	500x	100,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(d)	1.000x	50,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(e)	3.500x	10,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(f)	5.000x	10,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(g)	10.000x	5,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(h)	20.000x	2,0 $\mu\text{m}$
Figura 4.17(i)	50.000x	1,0 $\mu\text{m}$

Foram realizadas ampliações de 40 vezes a 50.000 vezes nas amostras analisadas. As diferentes ampliações permitem avaliar a microestrutura em diversas escalas, pois, a uma ampliação de 40 vezes, as dimensões avaliadas são da ordem de grandeza de milímetros (mm) e uma ampliação de 50.000 vezes permite análises na ordem de grandeza de micrômetros ( $\mu\text{m}$ ).

Para apresentação dos dados obtidos por MEV para os todos os traços (REF-S, IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S, REF-P e IAR1-P), e regiões analisadas (externa ou central) foram escolhidas as ampliações de 3.500 vezes e 50.000 vezes que forneceram imagens onde é possível identificar as regiões com vazios e a geometria das fases encontradas na microestrutura com maior nitidez.

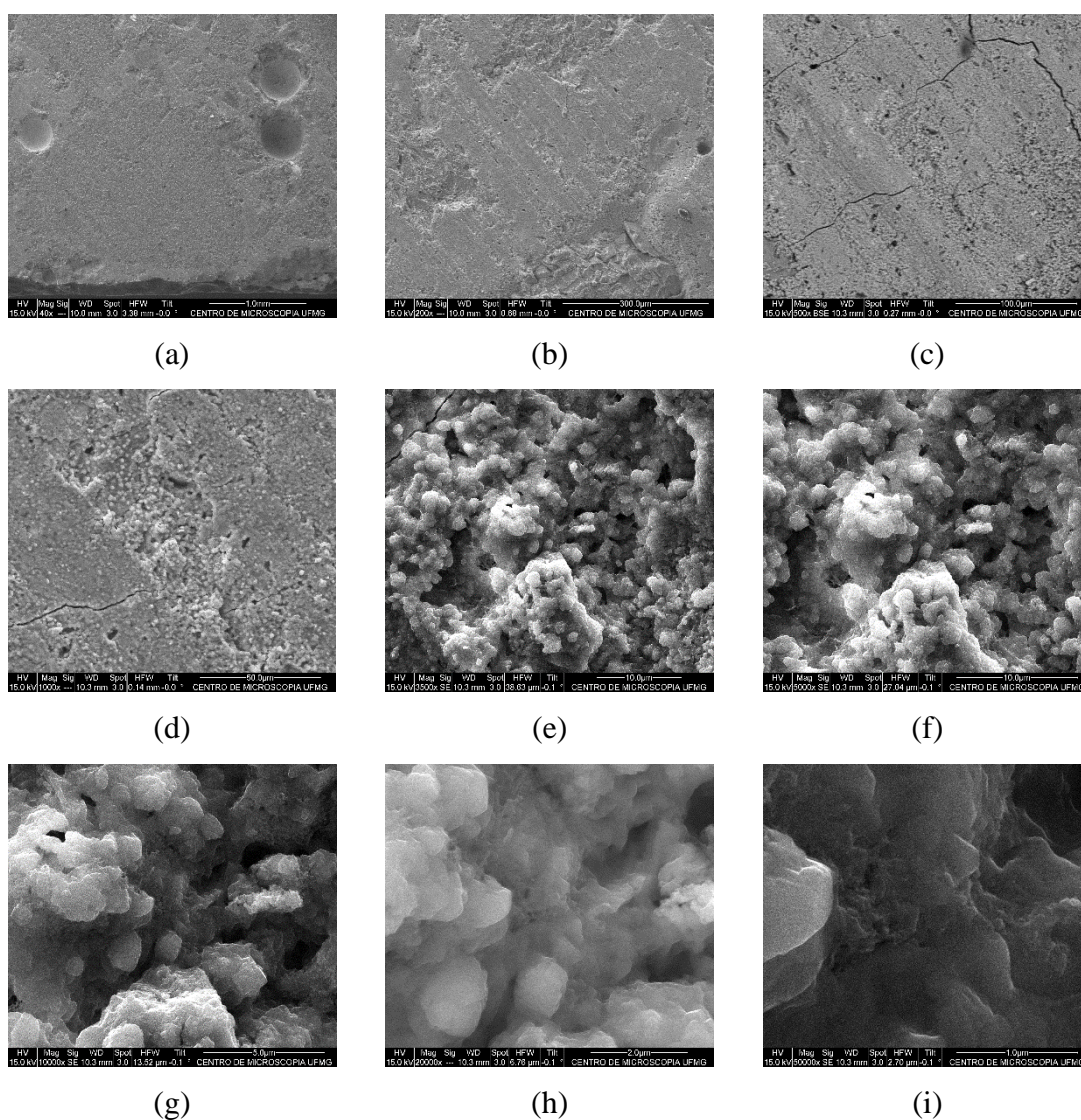


Figura 4.16 - Imagens MEV extraídas da região central (não carbonatada) da amostra para o traço de referência (REF-S) nas seguintes ampliações: (a) 40x, (b) 200x, (c) 500x, (d) 1.000x, (e) 3.500x, (f) 5.000x, (g) 10.000x, (h) 20.000x, (i) 50.000x

A Figura 4.17 mostra as imagens geradas por Microscopia Eletrônica de Varredura resultante de elétrons secundários (MEV-SE) na seção próxima à borda com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias para os traços REF-S (a), IAR1-S (b), IAR2-S (c), IAR3-S (d), REF-P (e) e IAR1-P (f) e a Figura 4.19 corresponde à mesma região e mesmos traços mas com ampliação de 50.000 vezes.

A Figura 4.18 mostra as imagens geradas por pela Microscopia Eletrônica de Varredura resultante de elétrons secundários (MEV-SE) na seção central dos corpos de prova com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias para



os traços REF-S (a), IAR1-S (b), IAR2-S (c), IAR3-S (d), REF-P (e) e IAR1-P (f) e a Figura 4.20 corresponde à mesma região e mesmos traços mas com ampliação de 50.000 vezes.

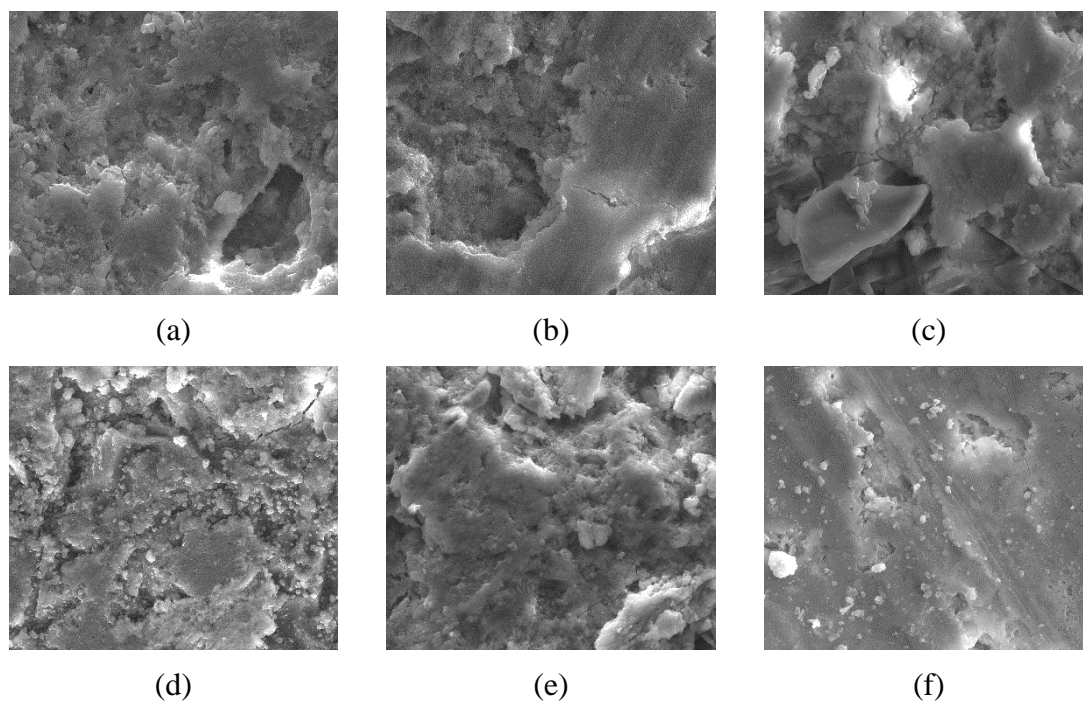


Figura 4.17 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção próxima à borda com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P

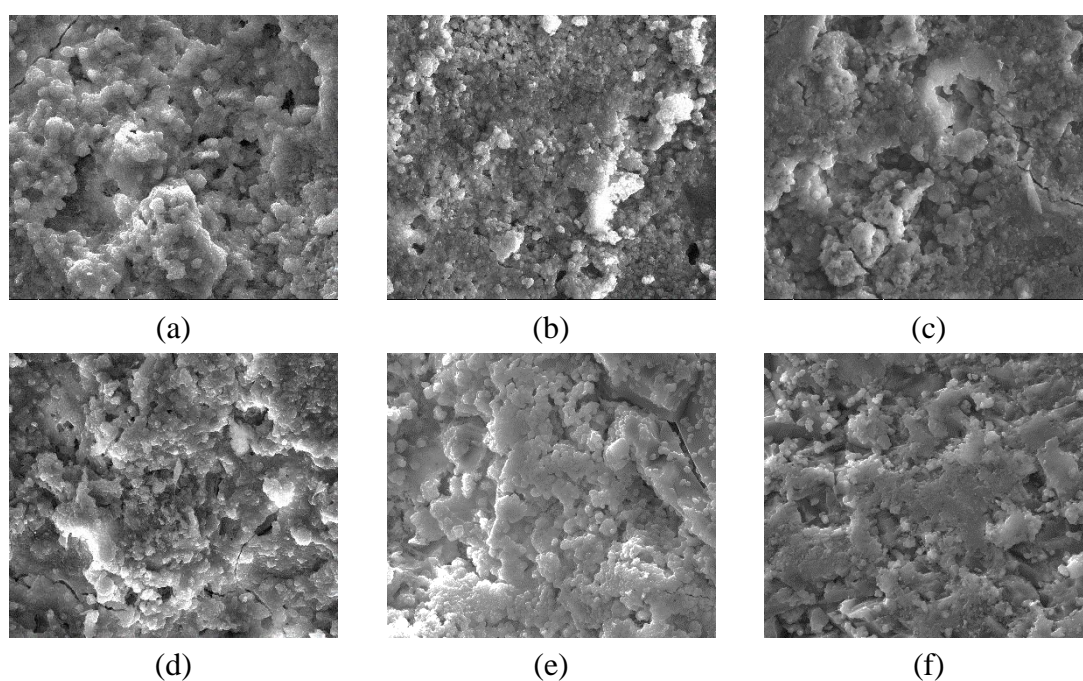


Figura 4.18 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção central do corpo de prova com ampliação de 3.500 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P

A região próxima à borda, representada pela Figura 4.17 e Figura 4.19, corresponde à região em que ocorreu a carbonatação da matriz cimentícia e a região central (Figura 4.18 e Figura 4.20) corresponde à região em que não ocorreu a carbonatação, conforme pode ser identificado pelo teste com a fenoltaleína, ilustrado no Quadro 4.1 e no Quadro 4.2. As imagens permitem supor que houve uma pequena densificação da região externa (carbonatada) em comparação com a região interna (sem carbonatação), sendo que essa densificação pode ser consequência da carbonatação.

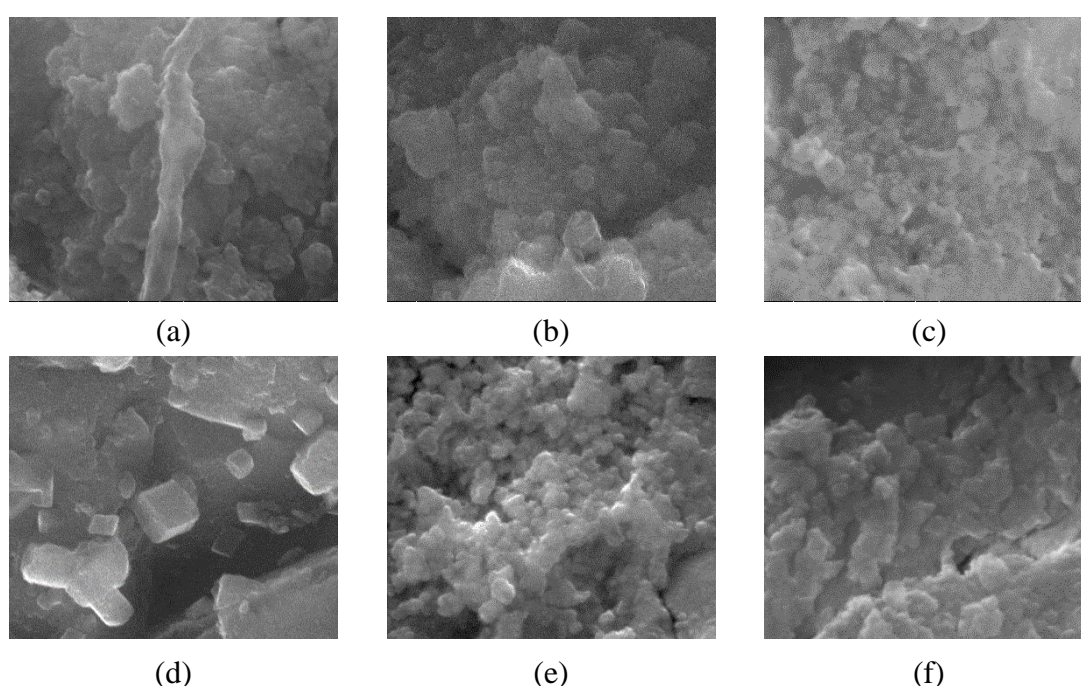


Figura 4.19 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção próxima à borda com ampliação de 50.000 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P

Não foram identificadas diferenças visíveis entre a microestrutura dos corpos de prova submetidos a cura submersa (REF-S e IAR1-S) e os corpos de prova submetidos a cura com plástico (REF-P e IAR1-P).

Não foram identificadas diferenças visíveis entre a microestrutura dos traços com aditivos incorporadores de ar utilizados em baixas dosagens (IAR1-S, IAR2-S e IAR3-S) em comparação com o traço de referência (REF-S).

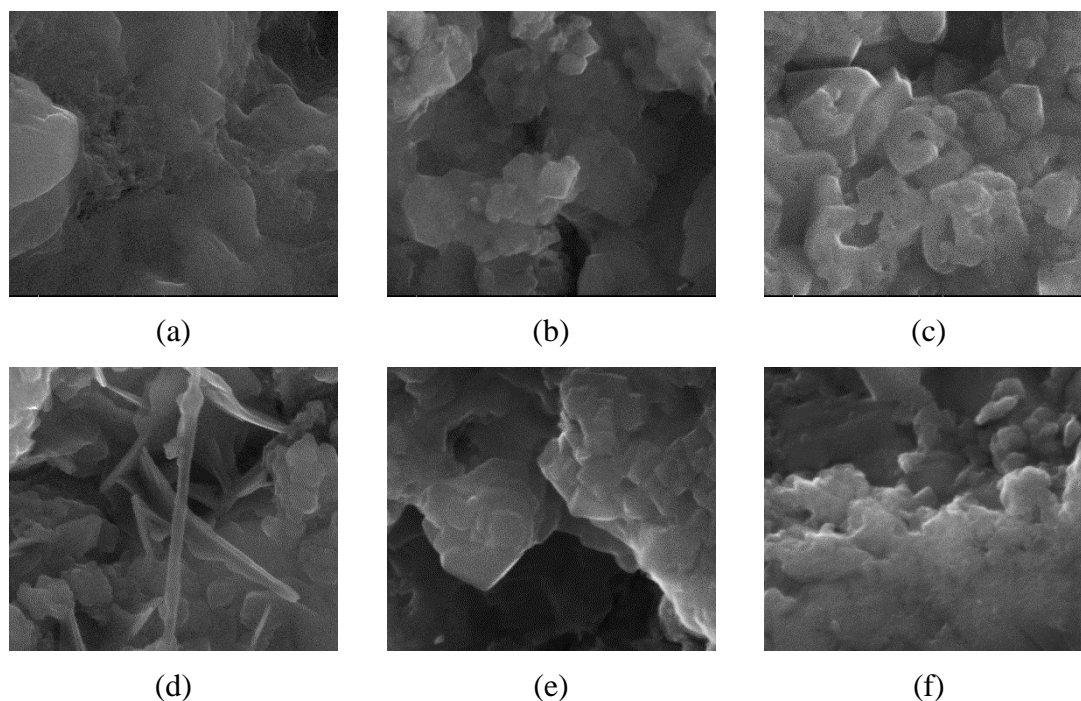
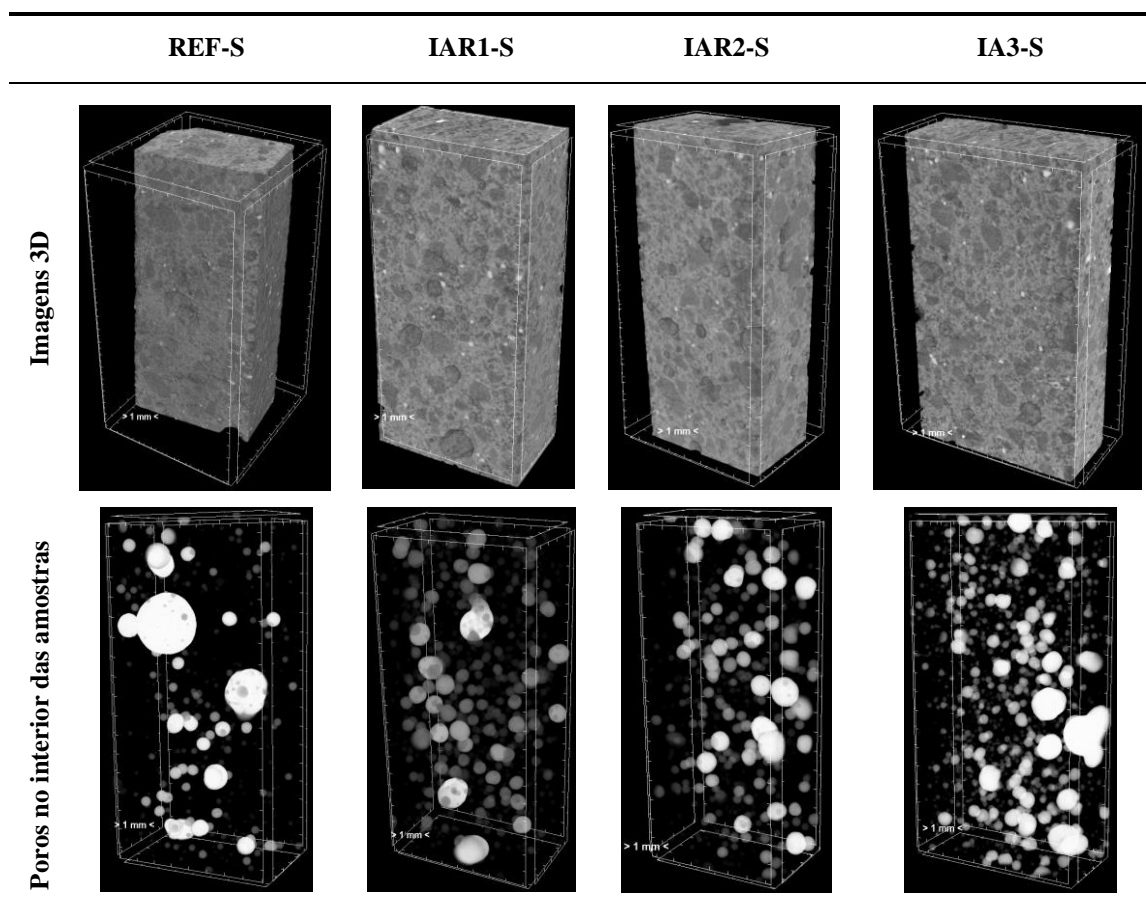


Figura 4.20 - Imagens geradas por MEV (SE) na seção central do corpo de prova com ampliação de 50.000 vezes dos traços após período de carbonatação acelerada de 126 dias: (a) REF-S, (b) IAR1-S, (c) IAR2-S, (d) IAR3-S, (e) REF-P, (f) IAR1-P

#### 4.8.2 Microtomografia computadorizada ( $\mu$ CT)

As amostras dos corpos de prova foram analisadas quanto à distribuição e tamanho dos poros. O Quadro 4.3 mostra os fragmentos de corpos de prova submetidos a cura submersa na primeira linha e, na segunda linha, as imagens obtidas por  $\mu$ -CT dos poros no interior das amostras. O Quadro 4.4 mostra os fragmentos de corpos de prova submetidos a cura com revestimento plástico que foram analisados por  $\mu$ -CT, na primeira linha, e na segunda linha as imagens obtidas por  $\mu$ -CT dos poros no interior das amostras.

Por meio das imagens do Quadro 4.3 é possível notar que a amostra do traço de referência (REF-S) sem aditivos apresenta poros com um diâmetro maior e em menor número em comparação com os corpos de prova com aditivos incorporadores de ar. Tal afirmação pode ser comprovada pelos dados da Tabela 4.35 e pela Tabela 4.36, que mostram que a amostra do traço de referência (REF-S) apresenta uma menor porosidade (%), porém, apresenta um diâmetro médio dos poros maior em comparação com as amostras com aditivo incorporador de ar.

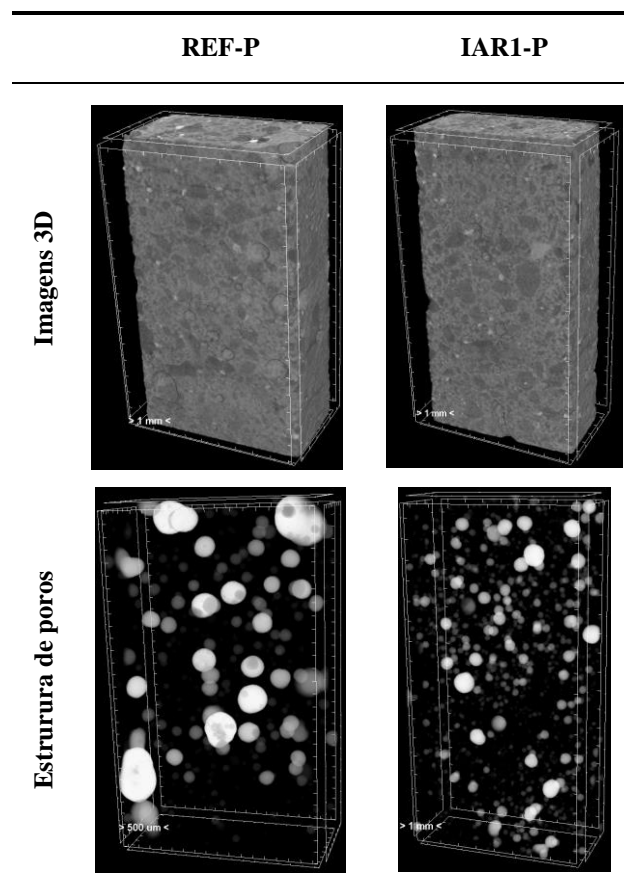
Quadro 4.3-  $\mu$ -CT amostras submetidas a cura submersa: Imagens 3D e Estrutura de poros

Para os corpos de prova submetidos a cura com revestimento em plástico (Quadro 4.4) também é notável pelas imagens que os traços sem aditivos (REF-P) apresentou poros maiores que o traço com aditivo incorporador de ar (IAR1-P), constatação comprovada pela Tabela 4.35.

A Figura 4.21 mostra a frequência e tamanho dos poros, dados obtidos por meio da  $\mu$ -CT para os traços REF-S (a), IAR1-S (b), IAR2-S (c) e IAR3-S (d), corpos de prova submetidos a cura submersa, e a Figura 4.22 mostra a frequência e tamanho dos poros para os traços REF-P (a) e IAR1-P (b), corpos de prova submetidos a cura com revestimento plástico. Os traços com aditivos apresentaram poros menores que os traços sem aditivos, tanto para a cura submersa como para cura com revestimento plástico.

É importante analisar todas as informações obtidas por meio dos ensaios microestruturais em conjunto com os demais dados experimentais como teor de ar (%), fator a/c e porcentagem de aditivo utilizada na tentativa de explicar a diferença na profundidade de carbonatação encontrada para cada traço estudado.

Quadro 4.4 -  $\mu$ -CT amostras submetidas a cura com plástico: Imagens 3D e Estrutura de poros



As amostras submetidas a cura submersa (REF-S, IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S) apresentaram porosidade total (%) por  $\mu$ -CT com valores coerentes com os teores de ar (%) no estado fresco correspondentes obtidos pelo método pressométrico. Os traços que apresentaram maior teor de ar incorporado (%) no estado fresco foram os que apresentaram maior porosidade total (%) após 126 dias de carbonatação, e os que apresentaram menor taxa de carbonatação.

A Tabela 4.35 é um resumo das informações obtidas por  $\mu$ -CT quanto à porosidade total (%), tamanho médio dos poros e densidade de conectividade para todas as amostras analisadas (REF-S, IAR1-S, IAR2-S, IAR3-S, REF-P e IAR1-P).

Não foi possível entender, avaliando apenas numericamente, a correlação entre o tamanho de poros, densidade de conectividade e a taxa de carbonatação de cada traço. É curioso notar que a amostra REF-S apresentou um valor menor de porosidade total, porém, apresentou um tamanho médio dos poros quase que duas vezes maior que os demais traços, apresentou baixa

densidade de conectividade e sua taxa de carbonatação foi próxima à do traço IAR2-S, que apresentou a maior taxa de carbonatação.

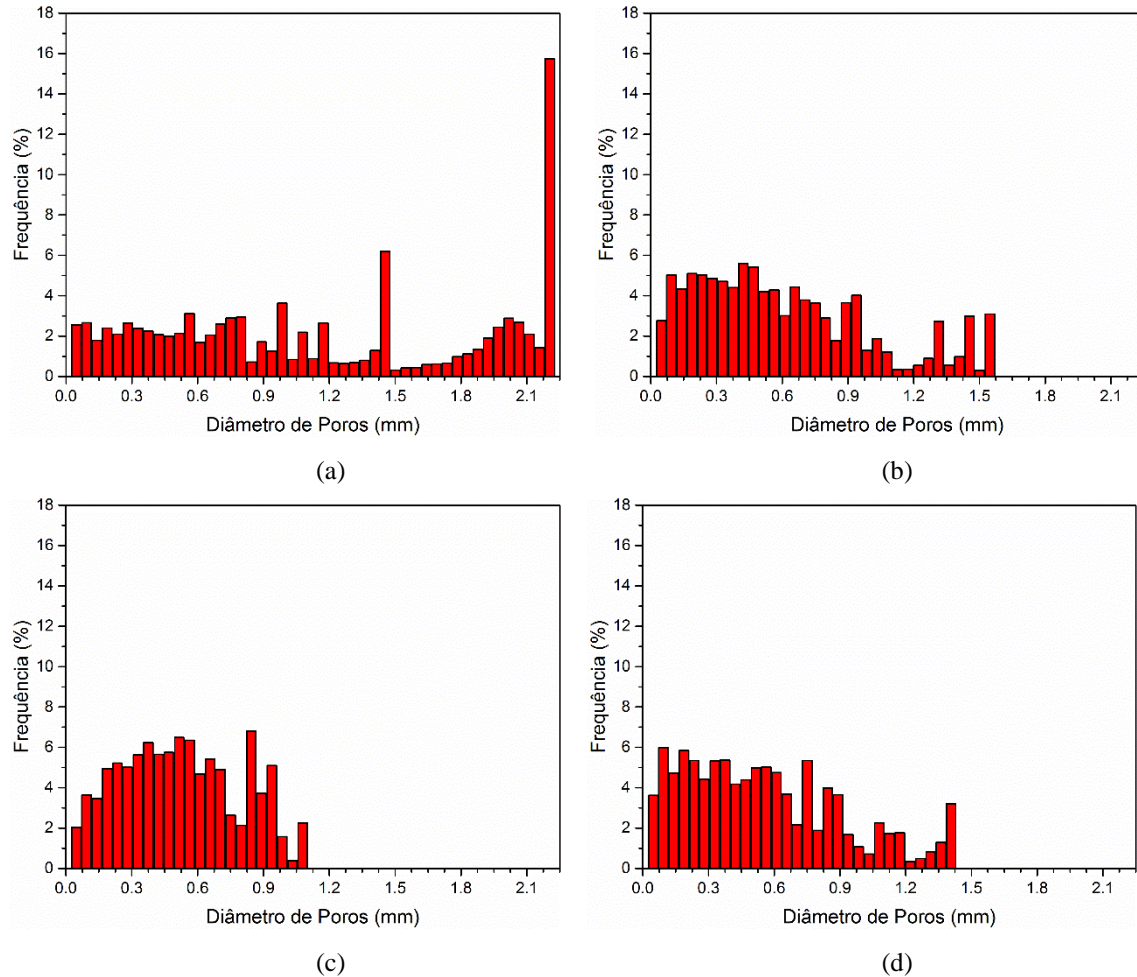


Figura 4.21 -  $\mu$ -CT amostras submetidas a cura submersa, frequência e tamanho dos poros: REF-S (a), IAR1-S (b), IAR2-S (c) e IAR3-S (d)

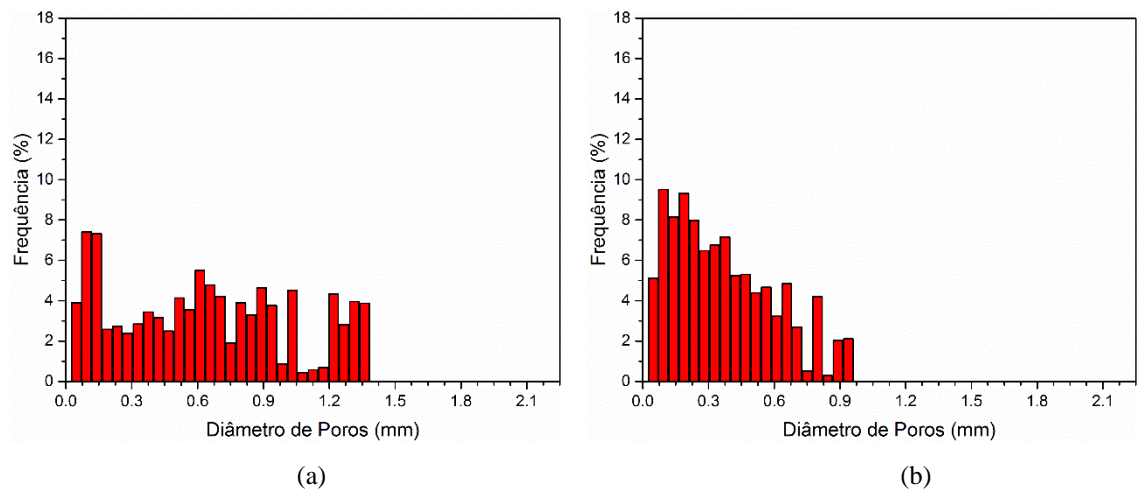


Figura 4.22 -  $\mu$ -CT amostras submetidas a cura com plástico, distribuição e tamanho dos poros: REF-P (a) e IAR1-P (b)

Tabela 4.35 - Dados obtidos por meio de  $\mu$ -CT para os corpos de prova submetidos a cura submersa (S) e cura com revestimento plástico (P)

Amostras	Porosidade Total (%)	Tamanho médio de poros ( $\mu\text{m}$ )	Densidade de conectividade ( $1/\mu\text{m}^3$ )
REF-S	4,44	1192,15	0,00000141
IAR1-S	8,21	607,33	0,00000353
IAR2-S	5,82	524,27	0,00000397
IAR3-S	7,15	551,40	0,00000595
REF-P	6,27	637,66	0,00000392
IAR1-P	3,46	370,49	0,00000512

#### 4.9 Análises e comparações entre os dados experimentais

A Tabela 4.36 apresenta um resumo dos dados obtidos experimentalmente por meio de  $\mu$ -CT (porosidade total, densidade de conectividade) e os demais resultados como taxa de carbonatação ( $k_c$ ), teor de ar no estado fresco, relação a/c e quantidade de aditivo utilizada para cada traço.

Tabela 4.36 - Porosidade total (%), densidade de conectividade, taxa de carbonatação ( $k_c$ ), teor de ar (%), relação a/c e quantidade de aditivo utilizada (g)

Amostras	Porosidade Total (%)	Densidade de conectividade ( $1/\mu\text{m}^3$ )	$k_c$	Teor de ar (%)	a/c	Aditivo (g)
REF-S	4,44	0,00000141	0,4376	2,6	0,48	-
IAR1-S	8,21	0,00000353	0,40537	4,1	0,45	0,1248
IAR2-S	5,82	0,00000397	0,44303	3,0	0,47	0,1248
IAR3-S	7,15	0,00000595	0,40114	4,2	0,44	0,6240
REF-P	6,27	0,00000392	0,66325	2,6	0,48	-
IAR1-P	3,46	0,00000512	0,65533	4,1	0,45	0,1248

Após a realização de todos os ensaios e análise dos dados experimentais, é necessário avaliar estatisticamente se existe alguma correlação entre os resultados obtidos. A Tabela 4.37 mostra as correlações entre a profundidade de carbonatação, relação água/cimento, porosidade total (%), densidade de conectividade ( $1/\mu\text{m}^3$ ) e tamanho médio dos poros ( $\mu\text{m}$ ).

Ao analisar a Tabela 4.37 conclui-se que:

- O aumento da relação de água/cimento também aumenta a profundidade da carbonatação (p-valor < 0,001);
- O aumento da relação água/cimento aumenta a porosidade total (p-valor < 0,001);
- O aumento da relação água/cimento diminui a densidade de conectividade (p-valor < 0,001);
- O aumento da relação água/cimento aumenta o tamanho médio dos poros (p-valor < 0,001);
- O aumento da porosidade total aumenta a profundidade da carbonatação (p-valor < 0,001);
- O aumento da porosidade total diminui a densidade da conectividade (p-valor < 0,001);
- O aumento da densidade de conectividade diminui a profundidade de carbonatação (p-valor < 0,001);
- O aumento da densidade de conectividade aumenta o tamanho médio dos poros (p-valor < 0,001);
- O aumento do tamanho médio dos poros aumenta a profundidade da carbonatação (p-valor < 0,001).

Tabela 4.37 - Correlações entre os dados experimentais obtidos

		<b>Relação Água/Cimento</b>	<b>Porosidade total (%)</b>	<b>Densidade de conectividade (1/μm<sup>3</sup>)</b>	<b>Tamanho médio dos poros (μm)</b>
<b>Profundidade carbonatação (mm)</b>	Coeficiente de Correlação	0,167	0,312	-0,459	0,275
	p-valor	0,000	0,000	0,000	0,000
<b>Relação Água/Cimento</b>	Coeficiente de Correlação		0,375	-0,447	0,894
	p-valor		0,000	0,000	0,000
<b>Porosidade total (%)</b>	Coeficiente de Correlação			-0,400	0,200
	p-valor			0,000	0,000
<b>Densidade de conectividade (1/μm<sup>3</sup>)</b>	Coeficiente de Correlação				-0,800
	p-valor				0,000



# 5

## CONCLUSÕES

A análise por meio de espectrometria de massas indicou que os três aditivos incorporadores de ar utilizados têm em sua composição lauril éter sulfato de sódio.

O uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens, resultou na melhora da trabalhabilidade das misturas no estado fresco, possibilitando a redução na quantidade da água de amassamento ao se buscar a equiparação do índice de consistência dos compósitos. Verificou-se, ainda, um decréscimo na resistência à compressão de todos os traços, quando comparados ao traço de referência. O traço IAR2 foi o que apresentou a menor perda de resistência.

O acompanhamento da variação do pH dos corpos de prova, em todas as etapas que precedem os ensaios acelerados, mostrou que mesmo durante o processo de preparação dos corpos de prova, como na cura e no acondicionamento, pode haver uma pequena perda de alcalinidade na superfície, o que não é identificado pela fenolftaleína. A cura com revestimento em filme plástico apresentou uma melhor proteção quanto à perda de alcalinidade quando comparada com a cura submersa.

Após o período de realização dos ensaios acelerados, no que diz respeito a alcalinidade das regiões analisadas, observa-se que os aditivos não produziram nenhuma variação no comportamento dos corpos de prova nos quais foram utilizados, se tomado como base o traço de referência. Tal comportamento é observado nos corpos de prova correspondentes às duas condições de cura avaliadas.

Observou-se, também, que todas as medições de pH realizadas na base dos CPs foram ligeiramente superiores às obtidas no topo dos mesmos. Tal resultado pode ser explicado pela

condição de exposição dos corpos de prova, uma vez que suas bases permaneceram apoiadas nas prateleiras de chapa de aço, que apesar de serem furadas, reduziu a área de exposição ao CO<sub>2</sub>, se comparada à do topo.

Apesar de não ser conclusiva, observa-se uma tendência de que os traços IAR1-S e IAR3-S apresentem melhor desempenho que os traços REF-S e IAR2-S quanto ao avanço da frente de carbonatação. Segundo análise estatística realizada, essa melhor performance só foi comprovada para as medições realizadas aos 126, embora, graficamente se ter a impressão de que tenha ocorrido desde o início. Para avaliações mais conclusivas, seria necessário que os ensaios não tivessem sido interrompidos, continuando até idades mais avançadas.

Não se pode afirmar com segurança que o uso de aditivos incorporadores de ar melhorou o desempenho dos compósitos quanto a sua resistência ao avanço da frente de carbonatação, mas, as análises estatísticas dos dados obtidos, permitem afirmar que nenhum dos traços com aditivos apresentou profundidade de carbonatação superior ao traço de referência (REF), considerando as duas condições de cura avaliadas. Portanto, o uso de aditivos incorporadores de ar em baixas dosagens não prejudicou o desempenho dos traços quanto a carbonatação.

Devido à maior profundidade de carbonatação encontrada para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico, conclui-se que houve uma maior permeabilidade da matriz cimentícia destes, em relação aos corpos de prova submetidos a cura submersa. Nesse contexto, pode-se afirmar que os corpos de prova submetidos a cura submersa, apresentaram uma maior resistência quanto ao avanço da frente de carbonatação.

As curvas indicando o avanço da frente de carbonatação de todos os traços submetidos a cura submersa, ajustadas a partir das médias das espessuras carbonatadas medidas nas idades estabelecidas para o ensaio de carbonatação acelerada, apresentaram coeficientes de determinação ( $r^2$ ) com valores bem próximos a 1. Já os dados experimentais de acompanhamento da frente de carbonatação obtidos para os corpos de prova submetidos a cura com filme plástico apresentaram valores um pouco mais baixos para o coeficiente  $r^2$ , mas, ainda assim, aceitáveis. Isso mostra que os dados experimentais se ajustaram muito bem ao modelo matemático utilizado neste trabalho ( $d_k = k_c \cdot \sqrt{t}$ ) para se estimar a espessura carbonatada em uma determinada idade ensaio, se adequando bem às condições de exposição estabelecidas para o ensaio de carbonatação acelerada.

O acompanhamento da massa dos corpos de prova em todas as etapas permitiu monitorar o teor de umidade interna dos CPs, possibilitando identificar a umidade dos corpos de prova no início dos ensaios de carbonatação acelerada, além de constatar uma tendência de estabilização na massa e, conseqüentemente, no teor de umidade interna após aproximadamente 28 dias destes na câmara de carbonatação. Percebe-se que foi necessário um período para que os corpos de prova entrassem em equilíbrio com a umidade da câmara, sendo que o teor de umidade interna de estabilização dos corpos de prova (entre 74% e 79%) foi ligeiramente superior que o teor de umidade da câmara ( $65\% \pm 5\%$ ).

O fato dos corpos de prova terem permanecido, em média, 28 dias com uma umidade interna superior à atingida no equilíbrio no interior da câmara, poderia influenciar as medições realizadas nas duas primeiras idades (14 e 28 dias), resultando em medições com tendências diferentes das encontradas em idades mais avançadas de medição (42, 56, 70, 98 e 126 dias). As análises estatísticas realizadas demonstraram, entretanto, que a umidade de entrada dos CPs na câmara de carbonatação, monitorada indiretamente pela massa, não influenciou nos resultados obtidos para as leituras iniciais. O bom ajuste das curvas, com coeficientes de determinação ( $r^2$ ) com valores próximos de 1, também corroboram para esta conclusão.

Os corpos de prova submetidos a cura submersa e os corpos de prova submetidos à cura com filme plástico apresentaram teores de umidade com valores próximos antes de ingressar na câmara para a realização dos ensaios acelerados. Tal afirmação mostra que o procedimento de condicionamento adotado foi eficiente para que os corpos de prova apresentassem as mesmas condições de umidade, antes do início dos ensaios acelerados, tornando possível a comparação dos resultados obtidos mesmo para condições de cura diferentes.

A avaliação da microestrutura realizada por MEV mostrou uma pequena densificação da região próxima à superfície (carbonatada) em relação ao interior do corpo de prova (região não carbonatada), sendo que essa densificação pode ser conseqüência da carbonatação da matriz cimentícia, mostrada pela fenolftaleína e pela queda do pH.

A avaliação da estrutura de poros realizada por meio da  $\mu$ -CT mostrou que o traço de referência, sem aditivos, apresentou maior diâmetro médio de poros e menor porosidade total em comparação com os traços com aditivos. Isso demonstra que não só o volume total de poros presente, mas também a distribuição e o tamanho dos poros têm grande influência na difusão de fluidos no interior da matriz cimentícia.

# 6

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11582: Cimento Portland – Determinação da expansibilidade Le Chatelier. Rio de Janeiro, 2016.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 11768. Aditivos Químicos para concreto de Cimento Portland – Requisitos. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14656: Cimento Portland e matérias-primas – Análise química por espectrometria de raios X – Método de ensaio. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 14724. Informação e documentação - Trabalhos acadêmicos - Apresentação. Rio de Janeiro, 2011.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da finura pelo método de permeabilidade ao ar (método Blaine). Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 16697: Cimento Portland - Requisitos. Rio de Janeiro, 2018.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5733 /EB-2: Cimento Portland de alta resistência inicial. Rio de Janeiro, 1991.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 5739: Concreto – Ensaio de compressão de corpos-de-prova cilíndricos. Rio de Janeiro, 2007.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 6118: Projeto de Estruturas de Concreto – procedimento. Rio de Janeiro, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7214: Areia normal para ensaio de cimento – especificação. Rio de Janeiro, 2015.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 7215 (Incorpora a Errata nº 1 de 1997): Cimento Portland – Determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 15: Cimento Portland - Análise química - Determinação de resíduo insolúvel. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 18: Cimento Portland - Análise química - Determinação de perda ao fogo. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 20: Cimento Portland e suas matérias primas - Análise química - Determinação de dióxido de carbono por gasometria. Rio de Janeiro, 2012.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 23: Cimento Portland e outros materiais em pó – Determinação da massa específica. Rio de Janeiro, 2001.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 47: Concreto – Determinação do teor de ar em concreto fresco – Método pressométrico. Rio de Janeiro, 2002.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 52: Agregado miúdo - Determinação da massa específica e massa específica aparente. Rio de Janeiro, 2009.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR NM 65: Cimento Portland – Determinação do tempo de pega. Rio de Janeiro, 2003.

ACI - *American Concrete Institute*. 212.3R-10: *Report on Chemical Admixtures for Concrete*. Farmington Hills, USA, 2000.

ACI – *American Concrete Institute*. ACI 201.2R: *Guide to Durable Concrete*. Farmington Hills, USA, 2000.

AMADOR, V. S. ; PEREIRA, H. V.; SENA, M. M.; AUGUSTI, R.; PICCIN, E. *Paper Spray Mass Spectrometry for the Forensic Analysis of Black Ballpoint Pen Inks*. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, v. 28, p. 1965-1976, 2017.

ASTM – *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*. ASTM C 25: *Test methods for chemical analysis of limestone, quicklime, and hydrated lime*. West Conshohocken, 2011.

ASTM – *AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS*. ASTM C457: *Standard Test Method for Microscopical Determination of Parameters of the Air-Void System in Hardened Concrete*. West Conshohocken, 2016.

BAHADOR, S.; JONG, H. C. *Effect of preconditioning of concrete under accelerated test*. *31<sup>st</sup> Our World in Concrete and Structure*. Singapore, 2006, p. 1-9.

BALAYSSAC, J. P., DETRICHE, Ch. H., GRANDET, F. *Effects of Curing upon Carbonation of Concrete. Construction and Building Materials*, v.9, n.2, p. 91-95, 1995.

BERNARDES, E. E. Estudo da estrutura de poros de um compósito de matriz cimentícia por meio da microtomografia de raios X. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 126 p. 2013.

British Standards Institution, BS EN 13295. *Products and systems for the protection and repair of concrete structures. Test methods. Determination of resistance to carbonation. British Standards Institution*, London: 2004.

British Standards Institution, BS EN 934-2. *Admixtures for concrete, mortar and grout. Concrete admixtures--definitions, requirements, conformity, marking and labeling. British Standards Institution*, London: 2009.

British Standards Institution, BS EN 934-3. *Admixtures for concrete, mortar and grout. Admixtures for masonry mortar. Definitions, requirements, conformity and marking and labelling. British Standards Institution*, London: 2009.

CAMPOS, C. A. Estudo da carbonatação em compósitos produzidos com o emprego de aditivos redutores de permeabilidade por cristalização capilar. 132 p. (Mestrado em Construção Civil) – Programa de pós-graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

CEN (2010) Testing hardened concrete – Part 12: Determination of the potential carbonation resistance of concrete: Accelerated carbonation method, prTS 12390-12 (draft for formal vote). CEN, Brussels, Belgium.

CHANG, C. F., CHEN, J. W. *The Experimental Investigation of Concrete Carbonation Depth. Cement and Concrete Research*, v. 36, p. 1760-1767, 2006.

CHEN, J.; QIAO, M.; GAO, N.; RAN, Q.; WU, J.; SHAN, G.; QI, S.; WU, S. *Cationic oligomeric surfactants as novel air entraining agents for concrete. AICHE Journal, Colloids and Surfaces A* 538. p. 686–693, 2018.

CLIFTON, J. R. *Methods for predicting the service life of concrete. National Institute of standards and technology. Gaithersburg, USA*, 1990.

COPETTI, S. C. Concreto com ar incorporado: avaliação da durabilidade frente a agentes agressivos e absorção de água. 2013. 73 p. (Trabalho de diplomação em Engenharia Civil) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

CORDEIRO, P. C., REZENDE-SILVA, R. G., ALVES-FERREIRA, L. A., MAGALHÃES, A. G., FRANÇA, F. C., CARRASCO, E. V. M. Acompanhamento do Avanço da Frente de Carbonatação em Compósitos Cimentícios Produzidos com o Uso de Aditivos Incorporadores de At. In: Anais do 59o Congresso Brasileiro do Concreto. Bento Gonçalves, RS, 2017b.

CORDEIRO, P. C., REZENDE-SILVA, R. G., ALVES-FERREIRA, L. A., MAGALHÃES, A. G., FRANÇA, F. C., CARRASCO, E. V. M. Estudo Comparativo entre Diferentes Tipos de Cura e sua Influência no Avanço da Carbonatação em Compósitos Cimentícios. In: Anais do 59o Congresso Brasileiro do Concreto. Bento Gonçalves, RS, 2017a.

CUI H., TANG, W., DONG, Z., XING, F. *Experimental study on effects of CO<sub>2</sub> concentrations on concrete carbonation and diffusion mechanisms. Construction and Building Materials*, v.93, p. 522-527, 2015.

CUI, D., SUN, W., BANTHIA, N. *Use of tomography to understand the influence of preconditioning on carbonation tests in cement-based materials. Cement and Concrete Composites*, v. 88, p. 52-63, 2018.

DA SILVA, F. G., HELENE, P., CASTRO-BORGES, P., LIBORIO, J. B. L. *Sources of Variations When Comparing Concrete Carbonation Results. Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 21, ed. 7, p. 333-342, 2009.

de Andrade, F. V.; de Lima, G. M.; Augusti, Rodinei; Coelho, M. G.; Pertence, Y.; Machado, I.; Duarte, L. S.. *Use of hydroxyapatite Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH obtained from refuse of cattle slaughterer as a catalyst support: an alternative material for heterogeneous photocatalysis. Journal of Scientific Research and Studies*, v. 4, p. 245, 2017.

DE PAULA, C. C. A.; VALADARES, A.; JURISCH, M.; PICCIN, E.; AUGUSTI, R. *Paper spray mass spectrometry applied in the monitoring of a chemical system in dynamic chemical equilibrium: the redox process of methylene blue. Rapid Communications in Mass Spectrometry*, v. 30, p. 1176-1180, 2016.

DIVSHOLI, B. S., CAHYADI, J. H. *Concrete Carbonation under Wide Range of Conditions – Modeling the carbonation of PC and blended cement concrete under wide range of conditions*. 1ª edição. San Bernardino: VDM Verlag Dr. Müller, 2009. 123 p.

DOMINGOS, E.; CARVALHO, T. C.; PEREIRA, I.; VASCONCELOS, G. A.; THOMPSON, C.; AUGUSTI, R.; RODRIGUES, R. R. T.; TOSE, L. V.; SANTOS, H.; ARAUJO, J. R.; VAZ, B. G.; ROMÃO, W. *Paper Spray Ionization Mass Spectrometry Applied to Forensic Chemistry - Drugs of Abuse, Inks and Questioned Documents. Analytical Methods*, v. 9, p. 4400-4409, 2017.

DRANSFIELD, J. *Admixtures for concrete, mortar and grout*. In: NEWMAN, J.; CHOO, B. S. (Ed.) *Advanced Concrete Technology*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003, v. 3, p. 3-36.

DU, L.; FOLLIARD, K. J. *Mechanisms of air entrainment in concrete. Cement and Concrete Research*, v.35, p. 1463-1471, 2005.

European Committee for Standardization. CEN/TC 12390-10: *testing hardened concrete. Determination of the relative carbonation resistance of concrete*, 2015.

FIGUEIREDO, E. P. Efeitos da Carbonatação e de Cloretos no Concreto. In: *Concreto: Ensino, Pesquisas e Realizações*. Geraldo Isaia (Ed.). São Paulo: IBRACON, 2005. p. 829-855.

HAMADA, M. *Properties of paste and concrete. Proc. Of the Fifth International Symposium on the Chemistry of Cement*, Part III, Vol. III, Tokio, Japón, pp. 344-369, 1969.

HAN, J., SUN, W., PAN, G. *X-ray Microtomography of the Carbonation Front Shape Evolution of Cement Mortar nad Modeling of accelerates Carbonation Reaction. Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* 2013.

HARRISON, T. A., JONES, M. R., NEWLANDS, M. D., KANDASAMI, S., KHANNA, G. *Experience of using the prTS 12390-12 accelerates carbonation test to assess the relative performance of concrete. Magazine of Concrete Research*, v.64(8), p. 737-747, 2012.

HELENE, P. Contribuição ao estudo da corrosão em armaduras de concreto armado. 231 p. (Tese de Livre-docência) – Universidade de São Paulo Escola Politécnica, São Paulo, 1993.

HO, D. W. S.; LEWIS, R. K. *Carbonation of concrete and its prediction. Cement and Concrete Research*. Vol. 17, pp. 489-504, 1987.

IDORN, G. M.; THAULOW, N. *Examination of 136 years old Portland cement concrete. Cement and Concrete Research*, v.13, n.5, p. 739-743, 1983.

ISO – INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION: *Testing of concrete - Part 12: Determination of the carbonation resistance of concrete -- Accelerated carbonation method. ISO 1920-12, First edition*. Geneva, Switzerland, 2015.

KASHINO, N. *Investigation into limit of initial corrosion in existing RC structures. In: Durability building materials and components*, 1984, 3, pp. 176-186

KROPP, J.; HILSDORF, H. K.; GRUBE, H.; ANDRADE, C.; NILSSON, L. O. (1995). *Transports mechanisms and definitions. RILEM - Tech. Committee 116-PCD - Performance Criteria for Concrete Durability*. Rep.12, Ed. J. Kropp y H. K. Hilsdorf, E & FN Spon, pp. 4-14.

LACERDA, E. Contribuição ao estudo do efeito do uso de aditivos incorporadores de ar no avanço da frente de carbonatação em compósitos de matriz cimentícia. 134 p. (Mestrado em Construção Civil) – Programa de pós-graduação em Construção Civil da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2016.

LAWRENCE, C. D.; *Physicochemical and Mechanical Properties of Portland Cements*. In: HEWLETT, P. C. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 5th edition, Oxford: ed. Elsevier, 2008. p. 390-394.



MALISKA, A.M. *Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura* – Universidade Federal de Santa Catarina – Departamento de Engenharia Mecânica – LABMAT, 2003.

Manual Técnico da MC BAUCHEMIE 2016/2017.

MAYERCSIK, N. P.; VANDAMME, M.; KURTIS, K. E. *Assessing the efficiency of entrained air voids for freeze-thaw durability through modeling. Cement and Concrete Research*, v.88, p. 43-59, 2016.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto: Microestrutura, propriedades e materiais*. 2ª edição. São Paulo: IBRACON, 2014. 749 p.

MOPTC - LABORATÓRIO NACIONAL DE ENGENHARIA CIVIL - PORTUGAL. *Documentação Normativa - Especificação LNEC - Betões: Determinação da resistência à carbonatação*. 1993

MOREIRA, A. C. *Caracterização da Microestrutura de Materiais Porosos por Microtomografia de Raios X e Transmissão de Raios Gama*. Dissertação de Mestrado. Departamento de Física. Universidade Estadual de Londrina. Londrina, 2006.

NATALLI, J. F., de MELO, T. V., FONTES, W. C., FIGUEIREDO, A. S., SARMANHO, A. M. C., PEIXOTO, R. A. F. P. *Efeito dos aditivos expander e incorporador de ar em matrizes cimentícias para pilares mistos preenchidos*. In: *Anais do 59o Congresso Brasileiro do Concreto*. Bento Gonçalves, RS, 2017.

NEVES, R., BRANCO, F., de BRITO J. *Field assessment of the relationship between natural and accelerated concrete carbonation resistance. Cement and Concrete Composites*, v. 41, p. 9-15, 2013.

NEVILLE, A. M. *Propriedades do Concreto*; tradução: Ruy Alberto Cremonini. – 5. ed. – Porto Alegre: Bookman, 2016. 888 p.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS C. G.; FARDIS, M. N. *A reaction engineering approach to the problem of concrete carbonation. AICHe Journal*, Vol. 35 N° 10, p. 1639-1650, 1989.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS C. G.; FARDIS, M. N. *Fundamental Modeling and Experimental Investigation of Concrete Carbonation, ACI Materials Journal*, N° 88-M43, p. 363-373, 1991b.

PAPADAKIS, V. G.; VAYENAS C. G.; FARDIS, M. N. *Physical and Chemical Characteristics Affecting the Durability of Concrete. ACI Materials Journal*, N° 88-M24, p. 186-195, 1991a.

PAULETTI, C. *Estimativa da carbonatação natural de materiais cimentícios a partir de ensaios acelerados e de modelos de predição*. 2009. Tese de Doutorado em co-tutela (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre e *École Doctorare Mécanique, Energétique, Génie Civil at Procédés, Institut National des Sciences Appliquées, Toulouse*.

PAULETTI, C., POSSAN, E., DAL MOLIN, D. C. C. Carbonatação acelerada: estado da arte das pesquisas no Brasil. *Ambiente Construído*, V. 7, Nº 4, p. 7-20, 2007.

PLANK, J.; SAKAI, E.; MIAO, C. W.; YU, C.; HONG, J. X. *Chemical admixtures — Chemistry, applications and their impact on concrete microstructure and durability. Cement and Concrete Research*, v.78, p. 81-99, 2015.

Poulsen, E., and Mejlbro, L. (2006). *Diffusion of chloride in concrete: Theory and application*, Taylor and Francis, London, 84

QIAO, M., CHEN, J., YU, CHENG., SHISHAN, W., GAO, N., RAN, Q. *Gemini surfactants as novel air entraining agents for concrete. Cement and Concrete Research*, v. 100, p. 40-46, 2017.

Relatório LafargeHolcim de ensaios de cimento. Amostra retirada do Lote 325327 PZ1 (Nov./2016).

Resende, S. F.; Gouveia, R. L.; Oliveira, B. S.; Wander L. Vasconcelos; Augusti, Rodinei. Synthesis of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ternary Nanocomposites: Influence of Interfacial Properties on their Photocatalytic Activities with High Resolution Mass Spectrometry Monitoring. *JOURNAL OF THE BRAZILIAN CHEMICAL SOCIETY*, v. 28, p. 1995-2003, 2017.

RIGO DA SILVA, C. A., REIS, R. J. P., LAMEIRAS, F. S., VASCONCELOS, W. L. *Carbonation-Related Microstructural changes in long-term durability concrete. Materials Research*, v. 5, n. 3, p. 287-293, 2002.

ROMANO, R. C. O. Incorporação de ar em materiais cimentícios aplicados em construção civil. 200 p. (Tese de Doutor em Engenharia) – Universidade de São Paulo Escola Politécnica, São Paulo, 2013.

SANJUÁN, M. A., MUÑOZ-MARTIALAY, R. *Oven-drying as a preconditioning method for air permeability test on concrete. Materials Letters*, v. 27, p. 263-268, 1996.

SAVIJA, B., LUKOVIC, M. *Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities. Construction and Building Materials*, v.117, p. 285-301, 2016.

SCHIEßL, P. *Corrosion of reinforcement. Report of international workshop on Durability of concrete structures*, CEB-RILEM, Copenhagen, Dinamarca, p. 73-93, 1983.

SILVA, T. J. *Predicción de la vida útil de forjados unidireccionales de hormigón mediante modelos matemáticos de deterioro*. 1998. Tese de Doutorado – (Escola Técnica Superior D'Enginyers de Camins, Canals I Ports) - Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona, 1998.

SMOLCZYK, H. G. *Written Discussion. Proceed of the fifth international symposium on the chemisty of cement*, Part III, Vol. III, Tokio, Japão, p. 369-383, 1969.

Swamy, R.N. *In: Proceedings of Second CANMET/ACI Intern. Conference on High-performance Concrete*, ACI SP-186, p. 765-788, 1999.

TALUKDAR, S., BANTHIA, N. *Carbonation in concrete infrastructure in the contexto of global climate change: model refinement and representative concentration pathway scenario evaluation*. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, ed. 4, p. 040151781-040151787, 2016.

TALUKDAR, S., BANTHIA, N., GRACE, J. R. *Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – Part 1: Experimental results and model development*. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 924-930, 2012a.

TALUKDAR, S., BANTHIA, N., GRACE, J. R. *Carbonation in concrete infrastructure in the context of global climate change – Part 2: Canadian urban simulations*. *Cement and Concrete Research*, v. 34, p. 931-935, 2012b.

TEODORO, J. A. R.; PEREIRA, H. V.; CORREA, D. N.; DE SENA, M. M.; PICCIN, E.; AUGUSTI, R. *Forensic discrimination between authentic and counterfeit perfumes using paper spray mass spectrometry and multivariate supervised classification*. *Analytical Methods*, v. 9, p. 4979-4987, 2017.

TURCRY, Ph., OKSRI-NELFIA, L., AÏT-MOKHTAR, A. *Analasys of an accelerated carbonation test with severe precondition*. *Cement and Concrete Research*, v. 54, p. 70-78, 2014.

VENUAT, A. M.; ALEXANDRE, J. *De la carbonatation du béton*, Publication du CERILH. *Revue des Materiaux de Construction*, 1968, França. Publication n° 640, 30 p. 1969.

VERBECK, G. J.; FOSTER, C. W. *Long-Time of Cement Performance in Concrete: The Heats of Hydration of the Cements*. ASTM. Califórnia, vol. 50, 1950

WOLF, J.; DAL MOLIN, D.C.C. *Carbonatação de argamassas e concretos*. In: *Simpósio sobre Patologia Das Edificações: Prevenção e recuperação*. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1989.

WONG, H. S.; PAPPAS, A. M.; ZIMMERMAN R. W.; BUENFELD, N. R. *Effect of entrained air voids on the microstructure and mass transport properties of concrete*. *Cement and Concrete Research*, v.41, n.10, p. 1067-1077, 2011.

XP P 18-458. *Essai pour béton durci – Essai de carbonatation accélérée – Mesure de l'épaisseur de béton carbonaté*, 2008. (Norma francesa para ensaios de carbonatação acelerada).

YANG, K., BASHEER, P. A. M., MAGEE, B., Y, B. *Investigation of moisture condition and Autoclam sensivity on air permeability measurements for both normal concrete and high performance concrete*. *Construction and Building Materials*, v.48, p. 306-314, 2013.