

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

FRANCO JOSUE AMAYA SUAZO

EFEITO DA CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS
CIMENTO-PÓ DE COCO

São Cristóvão, SE

Fevereiro de 2016

FRANCO JOSUE AMAYA SUAZO

**EFEITO DA CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS
CIMENTO-PÓ DE COCO**

Dissertação apresentada à banca examinadora, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof.^a Dr.^a Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Co-orientador: Prof.^a Dr.^a Ledjane Silva Barreto

São Cristóvão, SE

Fevereiro de 2016

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S939e Suazo, Franco Josue Amaya
Efeito da carbonatação em compósitos cimento-pó de coco /
Franco Josue Amaya Suazo ; orientadora Rosane Maria Pessoa
Betânio Oliveira. – São Cristóvão, 2016.
108 f. : il.

Dissertação (mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)–
Universidade Federal de Sergipe, 2016.

1. Engenharia de materiais. 2. Compósitos. 3. Cimento. 4.
Coco - Indústria. I. Oliveira, Rosane Maria Pessoa Betânio, orient.
II. Título.

CDU 620.1

"EFEITO DA CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTO-PÓ DE COCO"

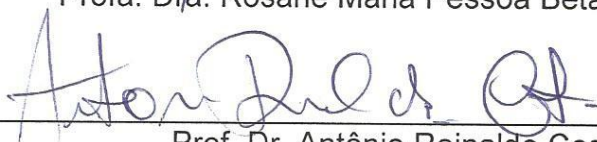
Franco Josue Amaya Suazo

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE, COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

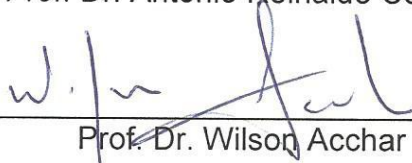
Aprovada por:



Prof. Dra. Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira



Prof. Dr. Antônio Reinaldo Cestari



Prof. Dr. Wilson Acchar

SÃO CRISTÓVÃO, SE - BRASIL

FEVEREIRO/2016

*Dedico este trabalho a minha filha Victoria Sofia e
a sua excelente mãe Pamela, a minha irmã
Claudia e também aos meus pais, Fausto e Marta,
sem o apoio de vocês isto não seria possível.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me propiciar vida, saúde e inteligência durante o meu mestrado acadêmico. Obrigado Deus.

Aos meus pais Marta e Fausto, pelo carinho, apoio, compreensão desde o primeiro até o último momento nesta fase acadêmica de minha vida.

A minha esposa Pamela, por cuidar tão bem da minha filha Sofia, durante minha ausência e por seu amor, compreensão e paciência.

A minha irmã Claudia, por me fazer entender o quão importante são as oportunidades que recebemos.

À Professora Rosane, minha orientadora, meu maior agradecimento por todo seu tempo dedicado, por toda ajuda, paciência e compreensão durante esses dois anos de estudos.

À Professora Ledjane, minha co-orientadora, pela sua ajuda, conselhos e motivação.

Aos demais professores do P²CEM, pela transmissão dos seus conhecimentos nas diferentes disciplinas.

Aos meus amigos de Sergipe, que fizeram minha estadia no Brasil muito mais agradável e confortável. Estou muito agradecido por compartilhar ideias e experiências com vocês.

Aos colegas de turma do P²CEM, pelo ambiente e ajuda propiciada.

À Organização dos Estados Americanos (OEA), pela oportunidade de poder realizar meu mestrado no Brasil.

À Universidade Federal de Sergipe pela viabilização do Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais.

À CAPES, pela bolsa de mestrado e apoio financeiro.

Resumo da dissertação apresentada ao P²CEM como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais (M.Sc.)

EFEITO DA CARBONATAÇÃO EM COMPÓSITOS CIMENTO-PÓ DE COCO

Franco Josué Amaya Suazo

Fevereiro de 2016

Orientadora: Dr.^a Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira

Co-orientador: Dr.^a Ledjane Silva Barreto

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Este trabalho compreende dois estudos sobre a avaliação de compósitos cimento-pó de coco em condições de cura e de envelhecimento. No primeiro estudo, os compósitos foram submetidos ao processo de carbonatação acelerada durante as primeiras 48 horas de cura e, em seguida foram submetidos as condições de cura seca e saturada até 28 dias. Os resultados indicaram que os compósitos carbonatados tiveram uma absorção de água reduzida e aumento da densidade. Esses materiais apresentaram um aumento de 26% na resistência à compressão e de 16% no módulo de ruptura, em comparação com compósitos não carbonatados. A interação entre a diminuição do conteúdo de Ca(OH)_2 e o aumento do teor de CaCO_3 foi observada por análise termogravimétrica. No segundo estudo, os compósitos foram avaliados pelos métodos de envelhecimento natural externo e interno por até 6 meses, e pela carbonatação acelerada por até 84 dias. O aumento das medições de resistividade elétrica e de ultrassom durante o período de cura foi relacionado com o aumento nas propriedades mecânicas, redução da porosidade e o processo de hidratação dos compósitos. Os três tipos de envelhecimento apresentaram propriedades físicas e mecânicas similares, as medidas de resistividade elétrica foram relacionadas com o aumento do teor de CaCO_3 comprovado pela termogravimetria. Nas diferentes etapas do presente trabalho, os compósitos foram caracterizados por difração de raios X, análise térmica, microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia por dispersão de energia e foram avaliadas as suas propriedades físicas e mecânicas.

Palavras-chave: Compósito, cimento, pó de coco, carbonatação, propriedades mecânicas.

Abstract of Dissertation presented to P²CEM as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Materials Science and Engineering (M.Sc.)

EFFECT OF CARBONATION ON THE CEMENT-COCONOUT POWDER COMPOSITES

Franco Josué Amaya Suazo

February 2016

Advisor: Rosane Maria Pessoa Betânio Oliveira, D.Sc.

Co-advisor: Ledjane Silva Barreto, D.Sc.

Postgraduation Program in Materials Science and Engineering

This work comprises two studies on the evaluation of cement-coconut powder composite in curing and aging conditions. In the first study the composites were subjected to the accelerated carbonation process during the first 48 hours of cure, then were dried and subjected to curing conditions until saturated at 28 days. The results shows that the composites had a reduction in the water absorption and increased bulk density. The carbonated composites had a 26% increase in compression strength and 16% in the flexural strength as compared to no-carbonate composite. The interaction between the reduction of the Ca(OH)_2 and increasing CaCO_3 content was observed by thermogravimetric analysis. In the second study, the composites was evaluated by methods of external and internal natural aging for 6 months and by the accelerated carbonation for 84 days. Increased measurements from electrical resistivity and ultrasonic during cure age were related to the increase in the mechanical properties, reduction of porosity and hydration process of these composites. Three types of age showed similar mechanical and physical properties, the electrical resistivity measurements was related to the increase of CaCO_3 content, verified by thermogravimetry. The different stages of this work the composites were characterized by X-ray diffraction, thermal analysis, scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy and were evaluated for their physical and mechanical properties.

Keywords: composite, cement, coconut powder, carbonation, mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estrutura celular comum nas fibras de origens vegetais [15].	4
Figura 2.2. Representação esquemática de um material lignocelulósico que consiste em polímeros amorfos como lignina (laranja) e hemicelulose (verde) ao redor das fibrilas de celulose com o núcleo que tende a ser mais cristalina (tom marrom mais escuro indica maior cristalinidade) [19].	5
Figura 2.3. Seção transversal do coco maduro [29].	8
Figura 2.4. Representação esquemática da interface fibra vegetal com a matriz cimentícia durante o tratamento de carbonatação acelerada, e o processo de difusão do dióxido de carbono. Onde: C = CaO, S = SiO ₂ , A = Al ₂ O ₃ , F = Fe ₂ O ₃ [37].	12
Figura 2.5. Configuração da técnica de Wenner ou 4-eletrodo, e o resultante das linhas equipotenciais e as linhas de fluxo de corrente distribuídas no interior do material submetido ao teste [50].	15
Figura. 2.6. Princípio básico do dispositivo de monitorização ultrassônico [57].	17
Figura 3.1. Fluxograma da metodologia experimental aplicada no presente trabalho. .	19
Figura 3.2. Partículas de pó de coco in natura usadas na presente pesquisa.	21
Figura 3.3. Corpos de provas usados nos diferentes testes.	22
Figura 3.4. Ilustração do Sistema utilizado no processo de cura com CO ₂ e na carbonatação acelerada.	24
Figura 3.5. Corpos de prova expostos ao no ambiente natural externo.	25
Figura 3.6. Colocação dos corpos de prova durante o teste de ultrassom.	29
Figura 3.7. Medição da resistividade elétrica superficial.	29
Figura 4.1. Distribuição do tamanho das partículas de pó de coco in natura e das partículas após o processo de moagem.	32
Figura 4.2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de coco após o processo de moagem, os analisados com EDS são ressaltados.	33
Figura. 4.3. Difratoograma de raios X das partículas de pó de coco, onde Q = quartzo (JCPDS ICDD,791910).	34
Figura 4.4. Difratoograma de raios X; a) 7 dias, b) 14 dias e c) 28 dias de cura, onde: A- Alita (C ₃ S); B-Belita (C ₂ S); C-Calcita (CaCO ₃); E-etringita; P-Portlandita (Ca(OH) ₂);	

H-Silicato Cálcico Hidratado (C-S-H). Onde Cnat , CTumi , Pcim são compósitos com partículas in natura, compósito com tratamento de Na_2CO_3 e pasta de cimento.	36
Figura 4.5. Propriedades mecânicas dos compósitos e da pasta de cimento: a) resistência à compressão, b) módulo de ruptura, c) módulo de elasticidade, d) energia específica.	38
Figura 4.6. Curva típica de esforço à flexão vs. deflexão específica aos 28 dias, dos compósitos e da pasta de cimento.....	38
Figura 4.7. Velocidade de onda ultrassônica para diferentes idades de cura dos compósitos; Cnat in natura, CTumi tratado com Na_2CO_3 e Pcim pasta de cimento....	40
Figura 4.8. Correlação entre velocidade de onda ultrassônica e resistência à compressão dos compósitos com pó de coco.	41
Figura 4.9. Resistividade elétrica em função do tempo de cura.	42
Figura 4.10. Correlação entre velocidade de onda ultrassônica e resistividade elétrica dos compósitos durante o tempo de cura.	42
Figura 4.11. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 1000x, a) compósitos cimentos com partículas de pó de coco CTumi com 7 dias de cura, b) Cnat com 7 dias de cura, c) Cnat com 28 dias de cura e d) Pasta de cimento Pcim 7 dias de cura. Os pontos analisados com EDS são ressaltados.....	43
Figura 4.12. Curvas de TG/DTG para compósitos não carbonatados e carbonatados após 28 dias de cura, (a) cura úmida e (b) cura seca. Onde; CTsec e CTumi são compósito não carbonatados; CTScarb e CTUcarb são compósitos carbonatados.	46
Figura 4.13. Difractogramas de raios X dos compósitos não carbonatados e carbonatados aos 28 dias, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	48
Figura 4.14. Corpos de prova após o teste com fenolftaleína aos 28 dias de cura, a) CTUcarb , b) CTumi , c) Pcim	49
Figura 4.15. Correlação entre a densidade aparente e a) absorção de água b) porosidade aparente dos compósitos. Onde; Cnat são compósitos com partículas in natura, CTsec e CTumi são compósitos com tratamento de Na_2CO_3 , não carbonatados e em cura seca e úmida respectivamente. CTScarb e CTUcarb são compósitos com tratamento de Na_2CO_3 , carbonatados e em cura seca e úmida respectivamente.	50
Figura 4.16. Valores de propriedades mecânicas vs. densidade aparente (DA): (a) resistência à compressão (CS) e (b) energia específica (SE).....	52

Figura 4.17. Valores de propriedades mecânicas vs. porosidade aparente (PA): (a) módulo de ruptura (MOR) e (b) módulo de elasticidade (MOE).....	53
Figura 4.18. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos não carbonatados (CTumi) aos 28 dias, com magnificação em (a) 250x e (b) 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS...	54
Figura 4.19. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos não carbonatados (CTUcarb) aos 28 dias, com magnificação em (a) 250x e (b) 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.....	54
Figura 4.20. Difratogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a carbonatação acelerado, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	57
Figura 4.21. Difratogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a envelhecimento interno, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	58
Figura 4.22. Difratogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a envelhecimento externo, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$).....	59
Figura 4.23. Comparação entre os resultados de módulo de ruptura após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.	61
Figura 4.24. Comparação entre os resultados de densidade aparente após o envelhecimento natural externo, interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.	62
Figura 4.25. Comparação entre os resultados de absorção de água após o envelhecimento natural externo, interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.	63
Figura 4.26. Comparação entre os resultados de porosidade aparente após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.	64

Figura 4.27. Resultados da variação de massa durante a carbonatação acelerada, onde CTumi, Cnat e Pcim são compósito tratados com uma solução de Na_2CO_3 , in natura e pasta de cimento respectivamente.	65
Figura 4.28. Comparação entre os resultados de velocidade de onda ultrassônica após o envelhecimento natural interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.....	66
Figura 4.29. Comparação entre os resultados de módulo de elasticidade após o envelhecimento natural interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.....	67
Figura 4.30. Resultados de resistividade elétrica após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.....	69
Figura 4.31. Análise termogravimétrica (TG/DTG), após 6 meses de envelhecimento natural externo e interno e 84 dias de carbonatação acelerada, para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi).....	69
Figura 4.32. Imagens MEV da superfície da fratura de compositos cimento-pó de coco (CTumi) aos 6 meses de envelhecimento natural inteno, com magnificação em 250x e 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.	71
Figura 4.33. Imagens MEV da superfície da fratura de compositos cimento-pó de coco (CTumi) aos 84 dias de carbonatação acelerada, com magnificação em 250x e 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.....	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Exigências físicas e mecânicas do CP II-Z-32 [66].	20
Tabela 3.2. Exigências químicas do CP II-Z-32 [66].	20
Tabela 4.1. A composição química elementar das partículas de pó de coco.	33
Tabela 4.2. Resultado do análise química em termos de fração orgânica das partículas de pó de coco (%) por WFRX.	33
Tabela 4.3. Resultados da resistência à compressão (CS), Módulo de ruptura (MOR), Modulo de elasticidade (MOE) e Energia especifica (SE) para 7,14 y 28 dias de cura saturada, onde; Cnat , CTumi e Pcim são compósitos com partículas in natura, compósito com tratamento de Na_2CO_3 e pasta de cimento.	39
Tabela 4.4. Propriedades físicas dos compósitos após 28 dias de cura	39
Tabela 4.5. Composição química elementar estimada para compósitos e pasta de cimento (MEV/EDS).	44
Tabela 4.6. Dados analisados de TG para compósitos não carbonatados e carbonatados após 28 dias de cura.	47
Tabela 4.7. Estimativa do grau de carbonatação de C-S-H a partir dos dados de TG, para os compósitos não-carbonatadas e carbonatadas aos 28 dias de cura.	47
Tabela 4.8. Composição química elementar estimada para compósitos não carbonatados e carbonatados aos 28 dias (MEV/EDS).	55
Tabela 4.9. Dados da análise termogravimétrico TG após 6 meses de envelhecimento natural externo e interno e 84 dias de carbonatação acelerada, para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi).	70
Tabela 4.10. Composição química elementar estimada para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi) após 6 meses de envelhecimento natural externo e interno e 84 dias de carbonatação acelerada (MEV/EDS).	72

LISTA DE SIGLAS

Δm	Variação de massa
AA	Absorção de água
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing Materials
C₂S	Silicato bicálcico (belita)
C₃A	Aluminato tricálcico
C₃S	Silicato tricálcico (alita)
C₄AF	Ferro-aluminato tetracálcico
Ca(OH)₂	Hidróxido de cálcio (portlandita)
CaCl₂	Carbonato de cálcio (calcita)
CC	Carbonato de cálcio
CH	Hidróxido de cálcio
Cnat	Compósito <i>in natura</i>
CO₂	Dióxido de carbono
CrI	Índice de cristalinidade
CS	Resistência à compressão simples
C-S-H	Silicato de cálcio hidratado
CTScarb	Compósitos com tratamento de Na ₂ CO ₃ , carbonatados e em cura seca
CTsec	Compósitos com tratamento de Na ₂ CO ₃ , não carbonatados e em cura seca
CTUcarb	Compósitos com tratamento de Na ₂ CO ₃ , carbonatados e em cura úmida
CTumi	Compósitos com tratamento de Na ₂ CO ₃ , não carbonatados e em cura úmida
DA	Densidade aparente (g/cm ³)
Dc	Grau de carbonatação (%)
DRX	Difração de raios X
DTG	Termogravimetria Derivada
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
END	Ensaio não destrutivo
FAO	Food and Agriculture Organization of the United Nations

JCPDS-ICDD	Joint Committee On Powder Diffraction Standards-International Center For Diffraction Data
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MOE	Módulo de elasticidade (MPa)
MOR	Módulo de ruptura (MPa)
Na₂CO₃	Carbonato de sódio
NBR	Norma brasileira
PA	Porosidade aparente (%)
Pcim	Pasta de cimento
PPC	Partículas de pó de coco
SE	Energia específica (J/m ²)
TG	Termogravimetria
Wd	Peso seco (g)
WFRX	Fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda
Wi	Peso imerso em água (g)
Ws	Peso saturado (g)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVO GERAL.....	2
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. REVISÃO DE LITERATURA.....	3
2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTO	3
2.2 PÓ DE COCO	8
2.3 CARBONATAÇÃO.....	9
2.4 PRINCÍPIOS E POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA	14
2.5 PRINCÍPIOS E POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE VELOCIDADE DE PULSO ULTRASSÔNICO.....	16
3. METODOLOGIA.....	19
3.1 Materiais	20
3.2 Moagem e granulometria do pó de coco	21
3.3 Preparação das amostras	21
3.4 Processos de cura das corpos de prova	23
3.5 Envelhecimento natural e acelerado;	24
3.6 Teste de coloração com indicador de fenolftaleína	25
3.7 Ensaio de medidas de pH da fase líquida dos poros	26
3.8 Testes Mecânicos.....	26
3.9 Testes Físicos	27
3.10 Medidas de ultrassom dos compósitos cimento-pó de coco.....	28
3.11 Medição da resistividade elétrica superficial usando a método de Wenner ou método dos 4-eletrodos	29
3.12 Caracterização química e microestrutural dos materiais e dos compósitos	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PÓ DE COCO	32

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DURANTE O TEMPO DE CURA	34
4.2.1 Difratoograma de raios X dos compósitos durante o tempo de cura	34
4.2.2 Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos durante a cura	36
4.2.3 Medidas de ultrassom para diferente idades de cura	40
4.2.4 Medidas superficiais de resistividade elétrica na cura dos compósitos...	41
4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS).....	43
4.3 EFEITO DA CARBONATAÇÃO DURANTE AS PRIMEIRAS IDADES DE CURA DOS COMPÓSITOS CIMENTO-PÓ DE COCO	45
4.3.1 Caracterização dos compósitos carbonatados e não carbonatados.....	45
4.3.2 Capacidade de captura do CO ₂	48
4.3.3 Análise e discussão dos valores de pH dos compósitos cimento-pó de coco	49
4.3.4 Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos.....	49
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)	53
4.4 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPOSTOS AO ENVELHECIMENTO NATURAL E CONTROLADO	55
4.4.1 Difração de raios X.....	55
4.4.2 Propriedades mecânicas e físicas	59
4.4.3 Medidas superficiais de resistividade elétrica	68
4.4.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG).....	69
4.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	71
5. CONCLUSÕES	73
6. REFERÊNCIAS	75
7. ANEXOS	84

1. INTRODUÇÃO

Na Atualidade, a indústria do cimento promove o desenvolvimento de tecnologias que ajudam na preservação do meio ambiente e redução de custos na indústria da construção civil, incorporando resíduos nos compósitos cimentos. Contudo, observa-se um aumento nas pesquisas em desenvolvimento sobre aproveitamento de resíduos agroindustriais na forma de fibras e partículas em substituição parcial do cimento ou do agregado fino [1, 2].

Nos últimos anos a pesquisa sobre a utilização de fibras vegetais em compósitos à base de cimento aumentou consideravelmente. Mas, as fibras vegetais afetam a durabilidade dos compósitos quando são expostas ao intemperismo natural ou degradação do meio ambiente, devido sua composição química, seu comportamento no ambiente alcalino da matriz cimentícia e mineralização através da migração de produtos de hidratação do cimento [1]. Além disso, promove uma redução de suas propriedades mecânicas [1, 2].

O cultivo do coqueiro (*Coco nucifera L.*) no Brasil é de grande importância e magnitude, em 2013 foram produzidas cerca de 2,89 bilhões de toneladas de cocos, em uma área cultivada de 257,462 hectares, segundo dados da FAO [3].

As fibras naturais são constituídas principalmente por celulose, hemicelulose e materiais não celulósicos (lignina, pectina e cera) [4]. A casca de coco é considerada material lignocelulósico devido ao elevado teor de lignina [2]. Os resíduos lignocelulósicos possuem características como; baixa densidade, facilidade no beneficiamento e abundante disponibilidade de matéria-prima [5]. O material lignocelulósico não tem uma boa compatibilidade com o cimento o que faz necessário um pré-tratamento das fibras ou uso de aceleradores de pega. O dióxido de carbono pode ser injetado durante a cura com o intuito de promover a melhoria na compatibilidade da fibra-matriz [5].

Segundo Ramli *et al.* [6] a permeabilidade e profundidade de carbonatação aumentam com o teor de fibras de coco. Alguns pesquisadores concluem que os compósitos são bons isolantes térmicos e acústicos [7, 8]. Toledo Filho *et al.* [9], melhoraram a durabilidade de painéis reforçados com fibras de sisal e coco, com imersão das fibras em uma lama de sílica e uso da carbonatação acelerada no início da cura em um ambiente rico em CO₂.

A carbonatação natural é um processo relativamente lento, porém exige-se um rápido envelhecimento das amostras, para isso é necessário o uso de câmeras de carbonatação acelerada, com os níveis de CO₂ que excedem aqueles encontrados em ambientes reais, com um controle detalhado dos níveis de temperatura e umidade relativa. O método de injeção de CO₂ é mais usado em painéis de madeira-cimento sendo este método mais adequado para painéis do que para blocos, devido a difícil injeção uniforme do gás sobre o bloco [5]. Boltryk *et al.* [10] usaram bagaço de cana de açúcar e serragem em compósitos a base de cimento. Eles mostraram que o material orgânico sequestra o CO₂ da atmosfera com eficácia.

A indústria do cimento consome aproximadamente 12-15% da energia industrial mundial, e para produção dessa energia, libera emissões de CO₂ na queima de combustíveis fósseis, e é responsável de 7% de emissões de CO₂ a nível mundial[11]. O CO₂ por ser um dos responsáveis pelo efeito estufa, busca-se formas de redução desse no processo de fabricação do cimento. O uso de carbonatação acelerada durante a cura inicial se encaixa bem com a crescente necessidade de tecnologias e matérias-primas mais sustentáveis, fato que está associado às emissões de CO₂ [12].

O uso de ensaios não destrutivos (END) para a avaliação de propriedades físicas e mecânicas dos materiais a base de cimento torna-se muito importante e interessante, porque não prejudica nem danifica esse tipo de compósito.

1.1 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o efeito da carbonatação em compósitos não convencionais, cimento-pó de coco.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o desempenho mecânico e físico de compósitos cimento-pó de coco submetidos a carbonatação durante as primeiras idades de cura;
- Estudar as propriedades físicas, mecânicas dos compósitos cimento-pó de coco em ambiente de carbonatação acelerado, ambiente interno de laboratório e em ambiente natural externo no litoral sergipano.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 COMPÓSITOS DE MATRIZ CIMENTO

Nos últimos anos a pesquisa sobre a utilização de fibras vegetais em compósitos a base de cimento aumentou consideravelmente [6, 13, 14]. A adição de fibras vegetais na matriz cimento diminui custos e apresentam uma melhor interação com o meio ambiente. Com isso, numerosos estudos têm sido realizados para avaliar a utilização de resíduos vegetais na substituição parcial do cimento [14], de agregado fino [2, 6], ou de fibras poliméricas [1]. Na maioria dos casos, estes resíduos possuem baixos valores agregados e muitas vezes, por falta de destinação adequada são descartados ou queimados produzindo gases que afetam a atmosfera [8]. Assim, uma alternativa interessante é a utilização destes resíduos na indústria da construção civil.

As fibras vegetais consistem principalmente de carboidratos (celulose e hemicelulose), lignina e outros componentes. A estrutura celular das fibras vegetais é apresentada na Figura 2.1. A estrutura celular apresenta uma parede primária e uma parede secundária muito fina. A parede secundária está dividida em três camadas diferentes: 1. camada exterior (S1), 2. camada média (S2) e 3. camada interna (S3). No meio da célula, existe o lúmen, um espaço vazio que influencia no desempenho mecânico das fibras [15]. Há também estruturas tubulares transversais, que ligam diferentes fibras. Estas estruturas tubulares têm sido relatadas em fibras de coco [16]. As camadas são constituídas por diferentes percentuais de celulose, hemicelulose e lignina, e depende da origem da fibra. A lamela média é constituída principalmente por lignina [17].

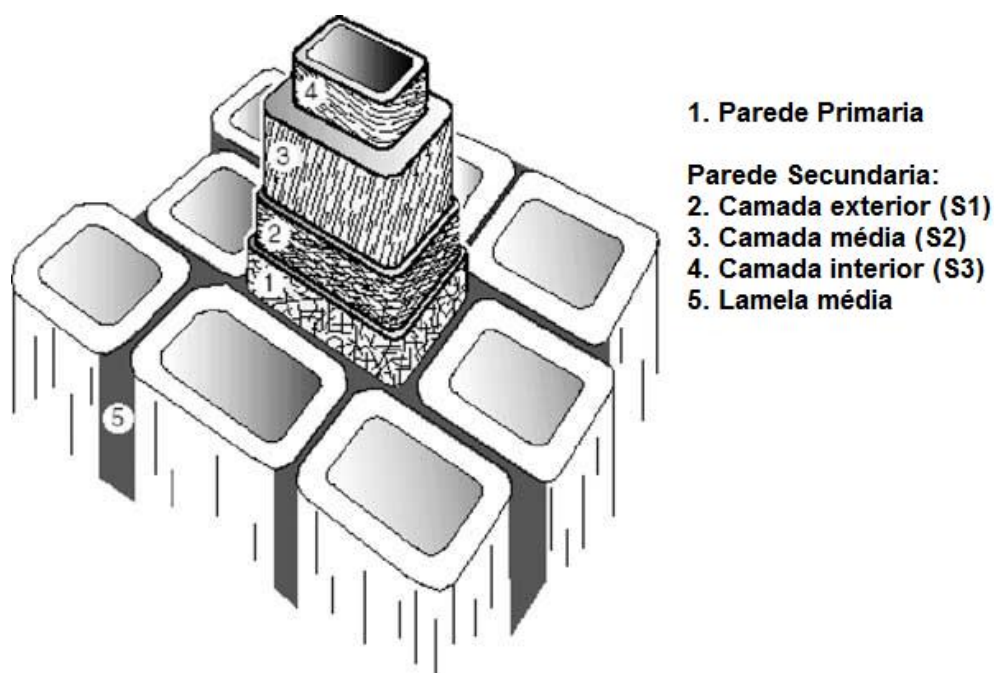


Figura 2.1. Estrutura celular comum nas fibras de origens vegetais [15].

As fibras naturais são compostas principalmente por celulose, hemicelulose e componentes não celulósicos (lignina, pectina e cera) [4], esses são associadas uns aos outros e formam um conjunto celulose-hemicelulose-lignina [18]. Os materiais lignocelulósicos são constituídas principalmente de celulose sob a forma de fibrilas primárias, com núcleos bem ordenados e superfícies hidratadas que são mais desordenadas, que encaixam firmemente em feixes microfibrilares em algumas regiões. A Figura 2.2 apresenta uma representação esquemática de um material lignocelulósico. Entre os feixes e as fibras elementares, uma fina camada de água é confinada. Estes feixes são rodeados por uma matriz hidratada desordenada covalente, ligados e emaranhados a polímeros de hemicelulose e lignina. A lignina dá suporte estrutural, impermeabilidade e resistência contra o ataque microbiano [19].

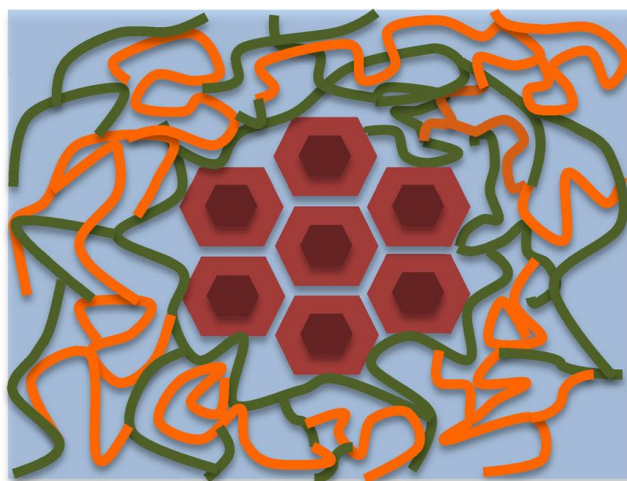


Figura 2.2. Representação esquemática de um material lignocelulósico que consiste em polímeros amorfos como lignina (laranja) e hemicelulose (verde) ao redor das fibrilas de celulose com o núcleo que tende a ser mais cristalina (tom marrom mais escuro indica maior cristalinidade) [19].

Os resíduos lignocelulósicos possuem boas características como; baixas densidades, facilidade no beneficiamento, abundante disponibilidade de matéria-prima, maciez e abrasividade reduzida, baixos consumos de energia em sua produção, reciclabilidade, atoxicidade e biodegradabilidade [5].

As fibras e partículas vegetais quando são expostas ao intemperismo natural afetam a durabilidade dos compósitos. Devido a sua composição química, seu comportamento no ambiente alcalino da matriz cimento e mineralização através da migração de produtos de hidratação do cimento [1]. Além disso, promove uma redução de suas propriedades mecânicas [1, 2]. De acordo com a literatura, a durabilidade está associada com o aumento na fratura das fibras e diminuição do efeito de deslizamento da matriz [1, 9].

O material lignocelulósico não tem uma boa compatibilidade com o cimento [5], o que faz necessário um pré-tratamento das fibras ou uso de aceleradores de pega. Em razão disso, algumas opções pode ser a extração da fibra a frio ou a água quente, o uso de aceleradores como cloreto de cálcio, hidróxido de sódio ou carbonato de sódio, o uso de dióxido de carbono durante a cura fazendo uso de câmaras climáticas com condições controladas [5].

Os materiais lignocelulósicos têm a capacidade de fixar cálcio em torno da interface partícula vegetal e cimento [20]. Os íons cálcio têm grande mobilidade na solução de hidratação do cimento, então há um acúmulo de produtos de hidratação, tais

como hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e sulfato de cálcio hidratado (C-S-H), na interface cimento-material lignocelulósico. Além disso, produzem retardamento da reação de hidratação o que leva uma matriz menos densa, com menor formação de C-S-H e de Ca(OH)_2 , que contribui para a redução da resistência mecânica nos compósitos [2].

Segundo Carasek [21] a formação de grandes cristais de portlandita (Ca(OH)_2) pode induzir a decomposição das fibras vegetais, sobretudo a sua fração de lignina, o que promoverá perda da capacidade de reforço nas idades mais avançadas [21]. Isso ocorre em consequência da alta alcalinidade da água presente nos poros da matriz de cimento. A elevada alcalinidade principalmente é devido à formação de Ca(OH)_2 durante a hidratação do cimento [9]. Silva *et al.* [22] propõem algumas soluções para controlar a degradação que ocorre em virtude do ataque alcalino às fibras como o emprego de matrizes de baixa alcalinidade, cura dos compósitos utilizando autoclave, redução da alcalinidade por carbonatação acelerada da matriz, proteção das fibras com polímeros ou agentes bloqueadores da decomposição, impregnar as fibras com agentes repelentes à água, impermeabilização da matriz, emprego de compósitos em locais permanentemente secos.

Okino *et al.* [23], Almeida *et al.* [1], Torkaman *et al.* [14] utilizaram uma solução de Cloreto de Cálcio (CaCl_2) para tratar as fibras vegetais, obtendo assim melhorias nas propriedades mecânicas e físicas dos compósitos, acelerando o processo de hidratação e uma melhor interação fibra-matriz. Aamr-Daya *et al.* [24] usaram CaCl_2 e observaram uma melhoria no desempenho mecânico dos compósitos, o objetivo do trabalho foi investigar a utilização de subprodutos de linho em matriz cimento para desenvolver materiais de construção leve que poderiam ser usados para revestimento de paredes.

Rout *et al.* [16] observaram uma redução significativa da resistência à tração quando fibras de coco foram submetidas a uma solução de NaOH a 5% e 30 °C durante 1 h. No entanto, no trabalho de John *et al.* [17] a exposição das fibras a uma solução de NaOH a 10% resultou num aumento da resistência à tração, já que a exposição das fibras a um ambiente alcalino reduz o teor de lignina. John *et al.* [17] avaliaram a durabilidade de materiais a base de cimento com fibras de coco. Os autores compararam fibras novas com fibras usadas externa e internamente em uma parede com 12 anos de antiguidade. Eles analisaram o teor de lignina da fibra e concluíram que a fibra mais antiga tinha sofrido redução do teor de lignina que a fibra mais nova.

Asasutjarit *et al.* [25] investigaram o desenvolvimento de placa de cimento leve com adição de fibra de coco. Os principais parâmetros analisados foram os tamanhos das fibras e os pré-tratamentos empregados, e compararam com placas do mercado. Assim, concluíram que o comprimento das fibras em torno de 1-6 cm, e o pré-tratamento de lavar as fibras de coco com água a 100 °C, apresentaram melhorias nas propriedades físicas e mecânicas das placas a base de cimento e fibra de coco. Os autores também observaram que o aumento nas propriedades mecânicas com o pré-tratamento depende da conformação dos painéis.

Abdullah *et al.* [26] estudaram o efeito do teor de fibras de coco nas propriedades mecânicas e físicas de compósitos a base de cimento, observando-se que adição de 9% em peso de fibra apresentou o melhor resultado. Além disso, os autores avaliaram o comportamento da fratura, concluindo que as fibras foram arrancadas ou deslizadas da matriz, devido à uma baixa interação fibra-matriz.

Ramli *et al.* [6] estudaram a durabilidade de concretos reforçados com fibra de coco expostos a três ambientes diferentes; Ar natural, água de mar e ciclos de ar/água de mar. Os autores concluíram que a resistência à compressão, incorporando-se 0,6% de fibras melhora o desempenho do concreto exposto ao ar. As fibras de coco combatem os efeitos nocivos da expansão e retração em condições de umidade/secagem. Ramli *et al.* [6] sugerem que as fibras de coco curtas são mais eficazes no aumento da resistência à compressão em relação com a resistência à flexão devido a uma maior estabilidade dimensional em situações em que as expansões e contrações ocorrem rapidamente. Eles também concluíram que a permeabilidade e a profundidade de carbonatação aumentam com o teor de fibras de coco.

Na maioria dos trabalhos, os autores concluem que os compósitos com adesão de fibras ou de pó de coco, são bons isolantes térmicos e acústicos. Quanto à condutibilidade térmica, Rodríguez *et al.* [8] provaram que a intensidade da onda de calor através do concreto é significativamente reduzida com a utilização de fibra de coco como uma barreira térmica. Para Olorunnisola [7], o tamanho de partículas apresenta efeitos significativos sobre a resistência mecânica e absorção de água do material.

2.2 PÓ DE COCO

O cultivo do coqueiro (*Coco nucifera L.*) no Brasil é de grande importância e magnitude. Em 2013, foram produzidas cerca de 2,89 bilhões de toneladas de coco, em uma área cultivada de 257,462 Ha, segundo dados da FAO [3]. O Brasil é o quarto produtor de coco no mundo sendo que os maiores produtores se encontram na Ásia, tendo a Índia, Filipinas, Indonésia como os três maiores produtores mundiais de coco. O nordeste brasileiro tem a maior produção brasileira de coco, o estado da Bahia é o principal produtor, e o estado de Sergipe é o segundo maior produtor [27].

O coqueiro é usado principalmente para a produção de copra (a parte branca do coco), que é usada na produção de endosperma sólido (a parte comestível), além de óleo. No Brasil, a produção de coco é utilizada para a produção de alimentos, bem como de água de coco (endosperma líquido) [28]. A Figura 2.3. Apresenta a seção transversal do coco maduro com detalhes das principais partes.

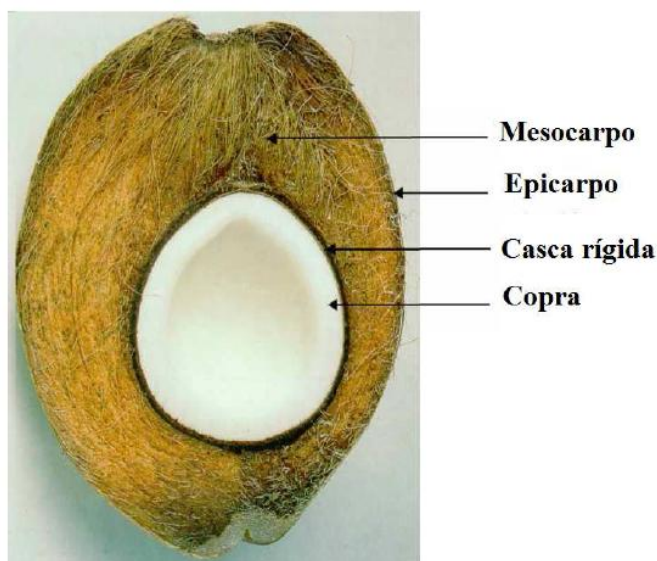


Figura 2.3. Seção transversal do coco maduro [29].

A indústria do coco gera vários tipos de subprodutos, como a casca de coco maduro e seco (ou mesocarpo), o qual só 30% é aproveitado para a fabricação de fibras que têm algumas aplicações têxteis (tapetes, carpetes), na construção (isolamento térmico), e em automóveis (almofadas, capas de assento). O resto, 70%, é formado de fibras curtas e pó de coco sendo atualmente descartados em aterros sanitários, em resposta à demanda socioambiental, algumas formas de exploração destes resíduos estão sendo estudadas [30]. Por exemplo, estes resíduos são usados principalmente como

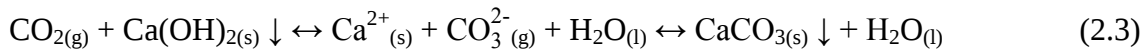
fertilizantes, combustíveis para produção de energia ou como material de reforço para compósitos poliméricos, pouco tem sido utilizados na indústria da construção civil [24].

A casca de coco é considerada um material lignocelulósico (37% lignina, 32.5% celulose e 30.5% hemicelulose) [31]. A fibra de coco tem o alto teor de lignina e baixo teor de celulose, o que torna um material resistente, forte e altamente durável [32].

Além da importância da durabilidade dos compósitos, também torna-se muito importante a redução de custos e sustentabilidade com o meio ambiente. Em vista disso, se tem um aumento na pesquisa e desenvolvimento de resíduos vegetais em forma de fibras e partículas na substituição parcial do cimento ou do agregado miúdo [2]. As fibras de coco têm alto teor de lignina e baixo teor de celulose, o que torna um material resistente, forte e altamente durável [32]. As fibras de coco apresentam variação de tamanho entre 0,075-1,2 mm, então podem ser consideradas como partículas ou fibras relativamente curtas [2]. Brasileiro *et al.* [2] e Gunasekaran *et al.* [33] comprovaram que a incorporação do pó de coco cumpre os requisitos necessários para a sua utilização como agregado leve.

2.3 CARBONATAÇÃO

A carbonatação é uma reação de neutralização entre um ácido e uma base, próprio da natureza alcalina do cimento. Primeiro o CO₂ do meio ambiente é dissolvido na solução dos poros e depois reage com OH⁻ formando CO₃²⁻. Consequentemente o pH da solução dos poros decresce. Quando a portlandita (Ca(OH)₂) alcança um pH de 12,5, a precipitação do CaCO₃ se inicia [34], de acordo com as seguintes reações:



Para descrever o processo de difusão do CO₂ no material, os modelos de carbonatação baseiam-se da lei de Fick. A formulação matemática básica pode ser expressa como a equação seguinte:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.4)$$

Onde C é neste caso, a concentração de CO_2 , D o coeficiente de difusão, t o tempo, e x a profundidade de penetração de CO_2 . A solução geral dessa equação é:

$$C_x = C_0 + C_s[1 - \text{erf}(\frac{x}{2\sqrt{D.t}})] \quad (2.5)$$

Sendo C_x a concentração de CO_2 numa profundidade x e num tempo t , C_0 a concentração inicial de CO_2 , C_s a concentração superficial de CO_2 do cimento, D o coeficiente de difusão efetivo e $\text{erf}(x)$ a função erro de Gauss.

A avaliação do processo físico-químico da carbonatação no concreto pode ser acompanhada pela determinação da profundidade de carbonatação. Pode ser estimado através dos coeficientes de carbonatação K_c . O modelo clássico e mais simples para estimar a velocidade de carbonatação é a integração da equação da lei de Fick [35], com a seguinte equação:

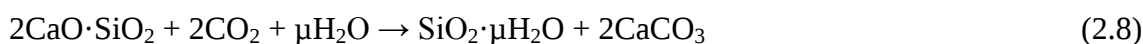
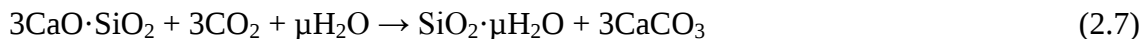
$$X_c = K_c\sqrt{t} \quad (2.6)$$

Onde; X_c é a profundidade de carbonatação em mm, K_c é o coeficiente de carbonatação em $\text{mm/ano}^{0.5}$, e t é o tempo de exposição ao CO_2 em anos.

Os processos de carbonatação naturais são geralmente lentos devido ao baixo teor de CO_2 da atmosfera, da ordem de 0,03% em volume do ar ambiente, de modo que em determinados materiais a base de cimento o fenômeno da carbonatação pode ocorrer após vários anos ou décadas. A concentração de CO_2 na atmosfera é variável dependendo das condições ambientais e pode chegar até 1% em algumas áreas. Em ambientes onde a umidade relativa é mantida na faixa de 50% a 80%, com o material parcialmente úmido, são condições que favorecem o progresso da carbonatação [35]. Carbonatação é um processo relativamente lento devido ao baixo teor de CO_2 da atmosfera, e exige um rápido envelhecimento das amostras, para isso é necessário o uso de câmaras de carbonatação acelerada, com os níveis de CO_2 que excedem aqueles encontrados em ambientes reais, com um controle detalhado dos níveis de temperatura e umidade relativa, o que tem levado muitos pesquisadores a realizar estudos utilizando-se carbonatação acelerada com taxas de CO_2 que podem chegar até 100%. Os resultados destes estudos, com relação a profundidade de carbonatação provaram não ser sempre coerentes com os obtidos por carbonatação natural, de modo que os mecanismos de carbonatação natural e acelerada podem ser diferentes [36].

Com respeito à reação do CO_2 e a formação de CaCO_3 , existem alguns estudos sobre a quantidade de carbonato de cálcio formado durante processos de carbonatação. Esses estudos tem a finalidade de estimar o índice de carbonatação nos materiais a base do cimento [1, 37, 38]. Algumas das técnicas mais eficientes para o estudo da carbonatação são: análise térmica diferencial, termogravimetria, difração de raios X, espectroscopia Raman, a microscópica ótica e a microscopia eletrônica de varredura. No entanto, a técnica mais comum e fácil de ser utilizada são os indicadores de pH, tais como a fenolftaleína ou timolftaleína, esta técnica apresenta um rápido resultado da área que foi carbonatada, tornando-se a região carbonatada incolor e roxa a região não carbonatada.

Em uma pasta de cimento completamente hidratada o cimento Portland corresponde a aproximadamente 70% de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), 20% de Ca(OH)_2 e 10% de aluminosulfatos de cálcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ ou $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) [12]. C-S-H é um produto muito poroso e pode absorver e liberar água durante a molhagem e a secagem, o que conduz à expansão e à retração do compósito endurecido [12]. Mas, os principais produtos depois da cura com CO_2 são CaCO_3 e sílica gel [39], conforme as seguintes equações:



Após a consolidação das reações entre o CO_2 e o clínquer do cimento, o percentual em massa de CaCO_3 pode ser de até 75% baseado no teor de CaO no cimento CaCO_3 é um produto cristalino e apresenta uma excelente estabilidade dimensional. A sílica gel também pode absorver e liberar água durante os processos de molhagem e secagem, o percentual de sílica gel é bem menor do que o CaCO_3 [12].

O uso de carbonatação acelerada durante a cura inicial se encaixa bem com a crescente necessidade de tecnologias e matérias-primas mais sustentáveis, o que está associado as emissões de CO_2 [12]. Em uma eficácia de 100% de carbonatação; 1 tonelada de cimento pode absorver 0,5 tonelada de CO_2 e pode produzir 1,5 tonelada tanto de CaCO_3 e sílica-gel.

Vários pesquisadores usaram carbonatação acelerada durante as primeiras idades de cura. A redução de teores de Ca(OH)_2 e o aumento de teor de CaCO_3 produz uma menor porosidade, maior densidade e boa adesão fibra-matriz, devido ao CaCO_3 que é mais estável e mais denso que o Ca(OH)_2 [1] A carbonatação acelerada aumenta a

resistência de argamassas, este aumento é devido a diminuição dos teores de Ca(OH)_2 [9].

Segundo Ramli *et al.* [6] a permeabilidade e profundidade de carbonatação aumentam com o teor de fibras de coco. Toledo Filho *et al.* [9] melhoraram a durabilidades de painéis reforçados com fibras de sisal e coco; com imersão das fibras em uma lama de sílica, e carbonatação acelerada no início da cura em um ambiente rico em CO_2 .

Estudos indicam que a carbonatação acelerada promove a melhoria das propriedades mecânicas devido a uma redução do Ca(OH)_2 [9, 40]. Almeida *et al.* [1] apresentaram as propriedades mecânicas melhoradas de compósitos cimentos reforçado com celulose de eucalipto em condições de cura sob atmosfera rica em CO_2 . Neste sentido, redução de teores de Ca(OH)_2 e o aumento de teor de CaCO_3 produz uma menor porosidade, maior densidade e boa adesão fibra-matriz, devido ao CaCO_3 apresentar maior estabilidade química, além de densidade superior ao Ca(OH)_2 [1].

Na Figura 2.4 mostra uma representação esquemática da interface fibra vegetal com a matriz cimento durante o tratamento de carbonatação acelerada ao longo das primeiras horas de cura. A matriz de cimento mais próxima da fibra mostra duas regiões; uma com baixa densidade (LD) e outra com alta densidade (HD). A zona de interface contém um volume considerável de cristais de portlandita. Assim, a carbonatação na zona de interface pode ser caracterizadas pela precipitação de calcita e o gel C-S-H nos poros da matriz, e a produção de gesso a partir da decomposição de etringita [37], formando uma camada superficial semipermeável e parcialmente carbonatada, que reage com os cristais de portlandita.

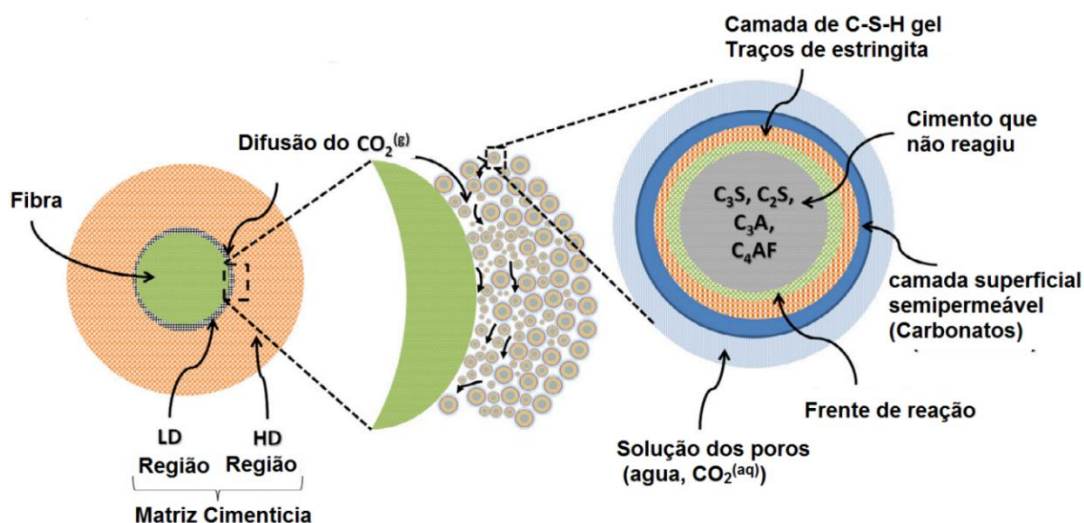


Figura 2.4. Representação esquemática da interface fibra vegetal com a matriz cimento durante o tratamento de carbonatação acelerada, e o processo de difusão do dióxido de carbono. Onde: C = CaO, S = SiO₂, A = Al₂O₃, F = Fe₂O₃ [37].

Nos compósitos de matriz cimento, quando o processo de carbonatação é introduzido na fase inicial de hidratação do cimento, os produtos gerados promovem o aumento na resistência mecânica em um tempo menor, gerando materiais mais estáveis e resistentes desde as primeiras idades [41]. Vários procedimentos de cura em autoclave para compósitos cimentos com polpas ou fibras celulósicas têm sido avaliados em alguns estudos a fim de reduzir o tempo destes processos e melhorar a durabilidade bem como reduzir o consumo de cimento [42]. Porém, esse sistema de cura tem uma exigência extremamente elevada de energia.

Simatupang *et al.* [43] propõem que carbonatos solúveis em água poderiam ser utilizados como fonte de CO₂, para compósitos a base de cimento reforçados com fibras do serragem da madeira. Morandau e colaboradores [44] avaliaram e mediram a profundidade de carbonatação em pastas de cimento. Os autores também utilizaram a técnica de termogravimetria (TG), porosimetria por intrusão de mercúrio, e compararam com os resultados de medidas não destrutivas de atenuação de raios gama com a finalidade investigar a evolução da porosidade e distribuição de tamanho de poros de acordo com o nível de carbonatação correlacionando, os resultados das diferentes técnicas. Os autores quantificaram e analisaram a presença de Ca(OH)₂ e C-H-S no mecanismo de carbonatação, verificando a presença de carbonatos produzidos a partir dos produtos de hidratação do cimento.

A deterioração dos compósitos de matriz cimento é normalmente resultante da ação de vários mecanismos de degradação atuando simultaneamente, com velocidades e efeitos diferentes [45]. Por este motivo, é preciso adotar mecanismos e métodos para examinar e monitorar a deterioração do concreto durante sua vida útil.

A carbonatação acelerada está relacionada com: densidade, porosidade, propriedades mecânicas, entre outros. Assim, é possível relacionar com medidas não destrutivas. Nesse sentido, é de grande importância estudar métodos alternativos para analisar e quantificar a carbonatação, especialmente quando esse é o nosso parâmetro principal.

2.4 PRINCÍPIOS E POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA

A resistividade elétrica é uma propriedade dos materiais em geral, e que pode ser definida como o inverso da condutividade da corrente elétrica, sendo uma medida de grande importância para avaliar a durabilidade de materiais à base de cimento [46].

A matriz de cimento, quando está saturada de água, comporta-se como um semicondutor, com a ordem de resistividade elétrica da ordem de $10^2 \Omega.m$, e quando seco pode ser considerado como um isolador elétrico, com resistividade na ordem de $10^6 \Omega.m$ [47]. A resistividade elétrica está relacionada com as principais etapas da vida de uma estrutura de concreto (períodos de iniciação) e propagação da corrosão do aço de reforço, e considera-se que existe uma relação entre a resistividade do concreto e a taxa de corrosão do aço após a despassivação [48]. Alguns fatores, intrínsecos e extrínsecos do concreto, afetam as medições de resistividade elétrica, especialmente quando se trata da resistividade superficial do material e pode resultar em valores baixos ou altos pouco precisos, que levam à interpretações equivocadas sobre o estado de uma estrutura de concreto [47].

As técnicas; 2-eletrodo ou 4-eletrodo (4 pontos ou técnica de Wenner) são usados para medir a resistência $R [\Omega]$, que é transformada em resistividade $\rho [\Omega m]$, conforme apresenta a seguinte equação;

$$\rho = \frac{U}{I} k = R \cdot k \quad (2.9)$$

Onde U é o potencial (Volt) e I é a corrente (Ampere), o valor de k é uma constante que depende do volume coberto pelas medições [48].

Em 2008, Sengul *et al.* [49] usaram o método de 4-eletrodos (Wenner) para medir a resistividade elétrica de concretos, incluindo diferentes distâncias entre as sondas e amostras de diferentes formas geométricas. Para comparar, eles também fizeram algumas medições com o método de dois eletrodos. Os resultados nas mesmas condições do teste mostraram que os resultados de resistividade elétrica, obtidos pelo método de 4-eletrodo, são mais confiáveis e precisos daqueles obtidos pelo método de 2-eletrodos, com relação ao controle de qualidade dos concretos baseado no desempenho da resistividade elétrica.

A técnica de Wenner é considerada completamente não-destrutiva, pelo fato de que os eletrodos do equipamento são apenas encostados na superfície, e rapidamente realizadas leituras da resistividade superficial do material [46]. A Figura 2.5 representa um esquema da configuração da técnica de Wenner ou 4-eletrodo. Nesta figura a é a distância entre os eletrodos, I é a corrente eléctrica aplicada e ΔV é a medida da diferença de potencial eléctrico. Assumindo-se o princípio de que (1) o domínio de medição é semi-infinito, homogêneo e isotrópico, (2) os eletrodos têm uma área de superfície de contato de zero.

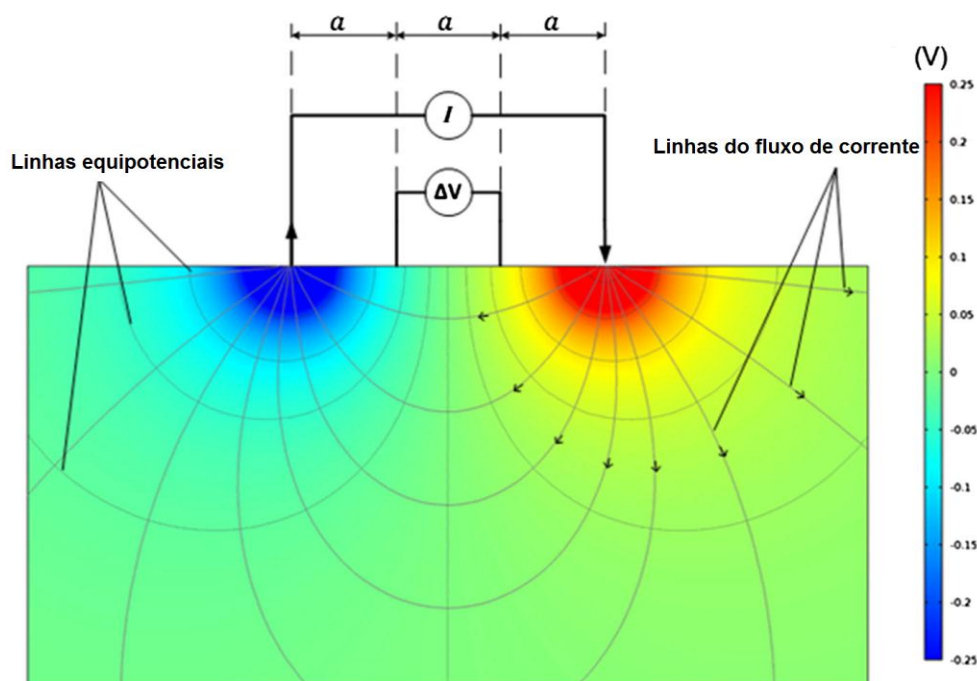


Figura 2.5. Configuração da técnica de Wenner ou 4-eletrodo, e o resultante das linhas equipotenciais e as linhas de fluxo de corrente distribuídas no interior do material submetido ao teste [50].

A resistividade do concreto é influenciada por uma variedade de parâmetros e é suscetível, em particular, a mudanças na umidade. Mudanças de umidade, penetração de cloreto e carbonatação acontecem principalmente no revestimento do concreto. Os íons cloreto diminuem a resistividade, enquanto a carbonatação aumenta a resistividade eléctrica de materiais a base de cimento [48]. De acordo com Kawasaki *et al.* [51] a carbonatação provoca um endurecimento da superfície dos materiais à base de cimento, com um aumento significativo da resistividade superficial. O mesmo trabalho conclui que este teste não é adequado para o concreto que esteja próximo da saturação da água ou acima de uma umidade relativa do ar de aproximadamente 95%. O aumento na resistividade eléctrica causado pela carbonatação é devido que esse fenômeno reduz a

concentração de íons de cloreto da solução aquosa dos poros da matriz cimento, já que os íons de cloreto são os responsáveis pelo aumento da condutividade e a redução da resistividade elétrica [52].

Andrade *et al.* [53] usaram medições de resistividade elétrica como ensaios não destrutivos para avaliar a durabilidade do concreto considerando-se que a penetração de cloreto e carbonatação ocorre por difusão, sendo que a relação entre o tempo e a penetração alcançado pela frente agressiva é quadrática, e que pode ser calculada usando-se a raiz quadrada do tempo, esses autores estimaram um "fator de reação" que se relaciona com a ação de cloretos e carbonatação, no que diz respeito aos tipos de cimento e resistividade do concreto. Eles propõem métodos avançados com base em modelos de previsão da carbonatação e outro modelo para a estimativa da difusão dos íons de cloretos, com a finalidade de estimar a vida útil de materiais à base de cimento.

A resistividade elétrica tem sido muito utilizada para avaliar a taxa de corrosão do concreto armado, podendo ser uma ferramenta para estudar o processo de hidratação das pastas e compostos a base de cimento durante o período de cura [54]. Ao final do processo de cura a resistividade elétrica aumenta, devido à diminuição da porosidade e que a quantidade de água diminuí, o que significa um maior consumo de água e a formação de produtos de hidratação como Ca(OH)_2 , C-H-S e etringita [55].

2.5 PRINCÍPIOS E POTENCIALIDADES DA TÉCNICA DE VELOCIDADE DE PULSO ULTRASSÔNICO

Segundo Yilmaz *et al.* [56], o teste de velocidade de onda ultrassônica é um método não-destrutivo e fácil de aplicar tanto em campo como em laboratório, e está sendo cada vez mais utilizado para determinar as propriedades geotécnicas de rochas ou materiais de concretos em mineração, engenharia civil e geotécnica. Ele emprega o princípio da medição da velocidade de deslocamento de impulsos ultrassônicos através de um material. Esses autores correlacionaram teor de agregado miúdo e relação água/cimento com medidas de velocidade de onda ultrassônica.

O princípio do aparelho de monitorização ultrassônica é ilustrada na Figura 2.6. O aparelho é constituído principalmente de transdutores piezoelétricos (transmissor e receptor), uma câmara de controle da temperatura, recipiente da amostra, o conversor A/D e o dispositivo ultrassônico não-metálico. Ao se realizar o teste, um impulso

ultrassônico é gerado pelo transmissor na superfície do corpo de prova e é enviado através do material. Quando as ondas ultrassônicas são recebidas pelo receptor, elas são convertidas em um sinal digital e armazenado em uma memória. O tempo de viagem da onda (t) a partir da parte da frente do recipiente para o lado de traz é registrada. A velocidade pode ser calculada pela

$$V = \frac{L}{t} \quad (2.10)$$

Onde, L é o comprimento do recipiente do porta amostra. Neste tipo de ensaio a temperatura pode ser ajustada automaticamente na faixa de 20-200 °C usando a câmara de controle da temperatura. Na atualidade existem aparatos para medir a velocidade de onda ultrassônica onde o parâmetro da temperatura não é relevante, vai depender das variáveis de estudo.

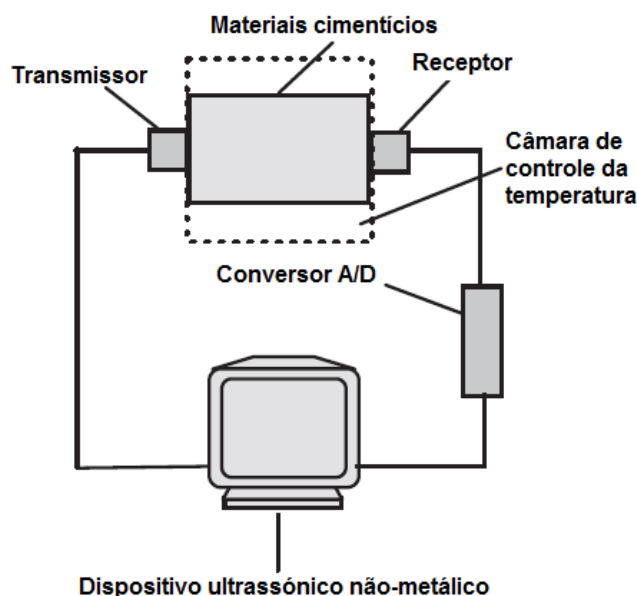


Figura. 2.6. Princípio básico do dispositivo de monitorização ultrassônica [57].

A velocidade de onda ultrassônica é uma ferramenta importante para avaliação do concreto sendo os resultados associados com a resistência à compressão. Além disso, é possível demonstrar que diferenças nos resultados obtidos são proporcionais a estrutura de poros e microfissuras do concreto [58].

Segundo Breysse [59] a principal utilização das medidas de ultrassom é para avaliação da resistência à compressão, uma vez que a velocidade de ondas ultrassônicas no concreto mostra um grande aumento nos primeiros dias de cura, e mais baixo depois de 5-7 dias, dependendo das condições de cura, sendo que a resistência mecânica

aumenta relativamente com o tempo de cura. Os fatores com maior influência no teste de ultrassom são; percentual de agregados, percentual e tipo de cimento, umidade relativa, temperatura, defeitos (vazios, fissuras) e idade do concreto [59]. Devido à relação que existe entre a velocidade de ondas ultrassônicas e densidade, justifica-se o uso de ultrassom, para avaliação de materiais a base de cimento [60].

Hernandez *et al.* [61] usaram um modelo matemático para estimar a porosidade de argamassas, acoplado com medições de velocidade de onda ultrassônica. Esse estudo sugere que um aumento na porosidade provoca uma diminuição da velocidade de ultrassons. A porosidade foi estimada com um erro médio de 10%.

Benmeddour *et al.* [62] criaram um dispositivo experimental em termos de dimensões do corpo de prova, onde as medições de velocidade de onda foram relativas ao grau de saturação do concreto. Além disso, o módulo de ruptura, módulo de Young e coeficiente de Poisson foram quantificados. O dispositivo de ultrassom permite determinar a curva de regressão correlacionando os resultados não destrutivos com o grau de saturação do concreto, que significa que o grau de saturação influencia nas propriedades elásticas de materiais a base de cimento.

A análise da evolução da velocidade de propagação ao longo do tempo permite detectar efeitos deletérios causados pela presença de matéria-prima incompatível com o cimento, ou de adições que modifiquem acentuadamente a pega e o endurecimento do aglomerante [63]. Em determinadas situações não se observa sinal acústico por não haver o surgimento de uma estrutura mínima de ligação entre os constituintes [63]. O aparelho de ultrassom detecta descontinuidades internas em materiais, baseando-se no fenômeno de reflexão de ondas acústicas quando as mesmas encontram obstáculos à sua propagação, dentro do material [62, 63].

Malhotra *et al.* [64] confirmaram que a técnica de velocidade de onda ultrassônica já tem mais de 60 anos, sendo usada em materiais à base de cimento. Esse método além de ser usado na detecção de trincas internas e outros defeitos, pode ser usado para a detecção de alterações nos concretos provocadas pela deterioração devido ao ambiente químico agressivo. Fenômenos como a carbonatação podem causar modificações na microestrutura e na superfície de materiais à base de cimento [58].

3. METODOLOGIA

A Figura 3.1 apresenta o fluxograma que descreve os principais estudos avaliados neste trabalho. Neste capítulo se descreve os testes e métodos para estudar as propriedades físicas, mecânicas e caracterização da microestrutura dos materiais e os compósitos à base de cimento nas diferentes condições e ambientes relatados no presente trabalho.

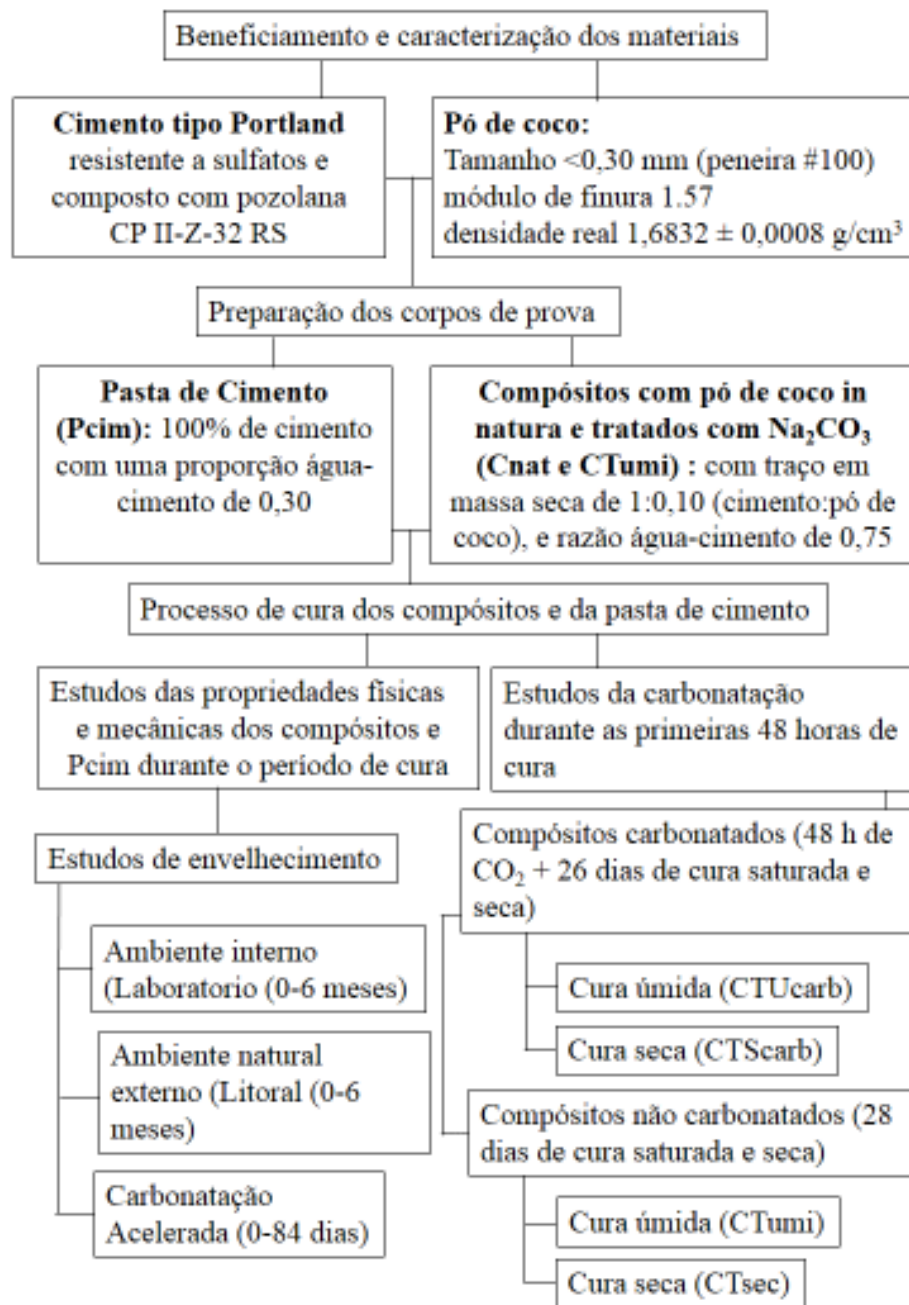


Figura 3.1. Fluxograma da metodologia experimental aplicada no presente trabalho.

3.1 Materiais

O cimento utilizado para a produção dos compósitos foi do tipo Portland resistente a sulfatos e composto com pozolana (CP II-Z-32 RS) vendido comercialmente pela Votorantim Cimentos (Brasil), suas exigências físicas, mecânicas e químicas são detalhadas nas tabelas 3.1 e 3.2. Este cimento Portland é composto por 76-94% de clínquer + sulfato de cálcio (gesso), 6-14% de material pozolânico e 0-5% de carbonato. O teor de carbonato deve ser pelo menos 85% de carbonato de cálcio (CaCO_3). É um cimento para uso geral, mais especificamente quando se deseja resistência moderada a os sulfatos ou calor de hidratação moderado e fabricação de argamassas de assentamento e revestimento correspondente a ABNT NBR 11578 (1991) [65].

Tabela 3.1. Exigências físicas e mecânicas do CP II-Z-32 [66].

Finura	Área específica (m ² /Kg)	Tempo de pega		Expansibilidade		Resistência à compressão (MPa)			
		Início (h)	Término (h)	A frio (mm)	A quente (mm)	1 dia	3 dias	7 dias	28 dias
Resíduo na peneira 75 mm (%)									
≤ 12,0	≥ 260	≥ 1	≤ 10 (1)	≤ 5	≤ 5	-	≥ 10	≥ 20	≥ 32

Tabela 3.2. Exigências químicas do CP II-Z-32 [66].

Resíduo Insolúvel (%)	Perda ao fogo (%)	MgO (%)	SO ₃ (%)	CO ₂ (%)	S (%)
≤ 16	≤ 6,5	≤ 6,5	≤ 4,0	≤ 5,0	-

As amostras *in natura* do pó de coco (PPC) foram fornecidas pela empresa Indufibras e Fibras Ltda. (Brasil). A Figura 3.2 apresenta o pó de coco *in natura*.

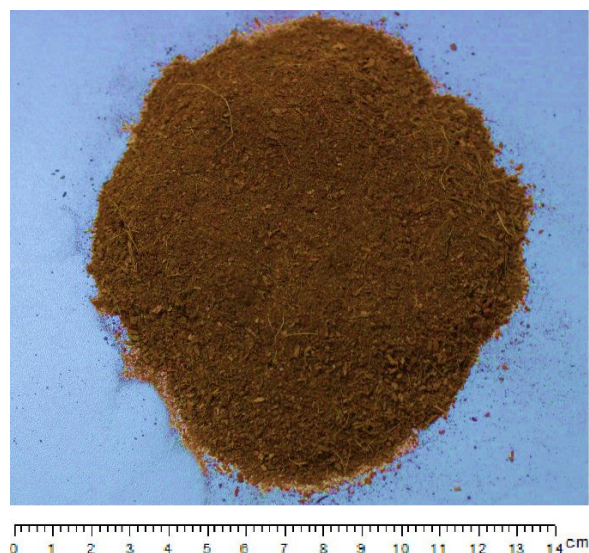


Figura 3.2. Partículas de pó de coco *in natura* usadas na presente pesquisa.

3.2 Moagem e granulometria do pó de coco

Inicialmente foi realizado o beneficiamento do pó de coco. As amostras foram submetidas à secagem natural ao ar durante 120 h. Em seguida, foram submetidas ao processo de cominuição em moinho de bolas por 60 minutos, marca Marconi, modelo MA 500 / 4CFT, com 4 jarras e capacidade de 5 litros cada e bolas de alumina como corpo moedor. Após o moagem, as amostras foram classificadas em série de peneiras segundo ASTM C33/C33M (2013) [67]. O objetivo da moagem e peneiramento do pó de coco foi obter tamanhos de partículas inferiores a 0,30 mm. Após o processo de moagem, o pó de coco foi colocado em estufa durante 24h a 65 ± 5 °C para diminuir a teor de umidade. Depois foram separadas amostras para a caracterização e para a preparação dos corpos de prova.

3.3 Preparação das amostras

Três compósitos foram produzidos:

- Pasta de cimento (Pcim): 100% de cimento com uma proporção de água-cimento de 0,30, sem a adição de PPC ou agregados minerais;
- Compósitos cimento-partículas de pó de coco *in natura* (Cnat): com traço em massa seca de 1:0,10 (cimento:pó de coco), e razão água-cimento de 0,75;
- Compósitos cimento-partículas de pó de coco, tratados com Na_2CO_3 (CTumi): com traço em massa seca de 1:0,10 (cimento:pó de coco), e razão água-cimento de 0,75 e como água de amassamento foi utilizada uma solução de carbonato de

sódio (Na_2CO_3) 0,1 mol/L, com a finalidade de diminuir a elevada alcalinidade que a pasta de cimento apresenta.

O processo de mistura foi adaptado de Olorunnisola [7]. Cimento e partículas de pó de coco foram misturados a seco por 1 min. em baixa velocidade, num misturador de laboratório, marca Pavitest, modelo C3010, com 140 e 285 rpm e capacidade de 5 L. Água deionizada foi adicionada e a pasta foi misturada durante 1 min. em baixa velocidade. Finalmente, a suspensão foi misturada durante 2 min. em alta velocidade. Para produzir as amostras, foram utilizados moldes de aço inoxidável com dimensões internas de 40 x 40 x 40 mm, 20 x 20 x 80 mm, 25 x 25x 280 mm e cilíndricos de 50 Ø x 100 mm. Os moldes foram preenchidos em duas camadas (exceto os cilíndricos de 50 Ø x 100 mm que foram preenchidos em três camadas), com cada camada compactada numa mesa de vibração para 5-15 s, em seguida foram cobertos com uma placa de vidro. As amostras foram mantidas nos moldes durante 24h à temperatura ambiente de laboratório de 23 ± 2 °C. Durante o período de cura foram feitos ensaios mecânicos acompanhados de ensaios não destrutivos para 36 moldes em tempos de 7, 14 e 28 dias. Para os corpos de prova cilíndricos, foram aplicados ensaios de resistência à compressão e ensaios de ultrassom com a finalidade de relacionar os resultados obtidos nos diferentes ensaios. Os corpos de prova de 25 x 25 x 280 mm foram acompanhados de medidas não destrutivas de resistividade elétrica durante o período da cura e quando expostos ao diferentes ambientes naturais e acelerados. Para testes de resistência à compressão, quatro amostras cúbicas de 40 x 40 x 40 mm foram moldados e quatro amostras prismáticas de 20 x 20 x 80 mm para testes de flexão e testes físicos. A Figura 3.3 mostra os diferentes tipos de corpo de prova usados nos diferentes testes.



Figura 3.3. Corpos de provas usados nos diferentes testes.

3.4 Processo de cura dos corpos de prova

Três condições de cura foram empregadas neste estudo; cura úmida, cura seca e cura com carbonatação acelerada. Para a cura úmida (CTumi), as amostras foram imersas em água deionizada durante 28 dias num recipiente fechado (para permitir a saturação do vapor da água) dentro do laboratório com temperatura entre 23 ± 2 °C. Para a cura seca (CTsec), as amostras após serem desmoldadas foram envolvidas em um filme de PVC e papel alumínio, em seguida foram transferidas para um dessecador e submetidas ao vácuo.

Para os processos de cura com carbonatação acelerada, foi projetada uma câmara de carbonatação constituída de um aparato de polipropileno (PP), com dimensões de 555 x 403 x 365 mm, e capacidade volumétrica de 56 L, isolada hermeticamente e adaptada a uma bomba de vácuo de 1/4 HP, marca Newpump com velocidade de vazão de 54 a 58 litro/minuto, e conectado ao cilindro de gás carbônico, tipo ALS com conteúdo de 15 kg, e pressão de 58,3 kgf/cm³, com pureza mínima de 99,999%. Para manter o processo de injeção de CO₂ dentro da câmara, utilizou-se um regulador de pressão tipo LDS-CO₂/N₂O-120, sendo o ar removido do interior da câmara, e em seguida foi inserido dióxido de carbono dentro da mesma, a fim de se manter um fluxo de 100 ml/min por aproximadamente 50 minutos, o processo foi repetido a cada 12 horas até cumprir 48 horas de cura. Sílica gel anidra foi colocada dentro da câmara para remover parte da água evaporada dos corpos de prova e controlar a umidade relativa. Para acompanhamento da variação da temperatura e umidade relativa no interior da câmara foi colocado um higrômetro no interior e registrou-se as variações de temperatura e umidade relativa, uma vez a cada hora durante o processo de cura. A câmara de cura CO₂ é ilustrado na Figura 3.4.

Após cumprir o tempo dentro da câmara, quatro amostras foram colocadas em cura úmida (CTUcarb) e quatro amostras foram envolvidas em um filme de PVC fino e papel alumínio, em seguida foram colocadas dentro de um dessecador e submetidas em condições de vácuo (CTScarb) durante 25 dias.

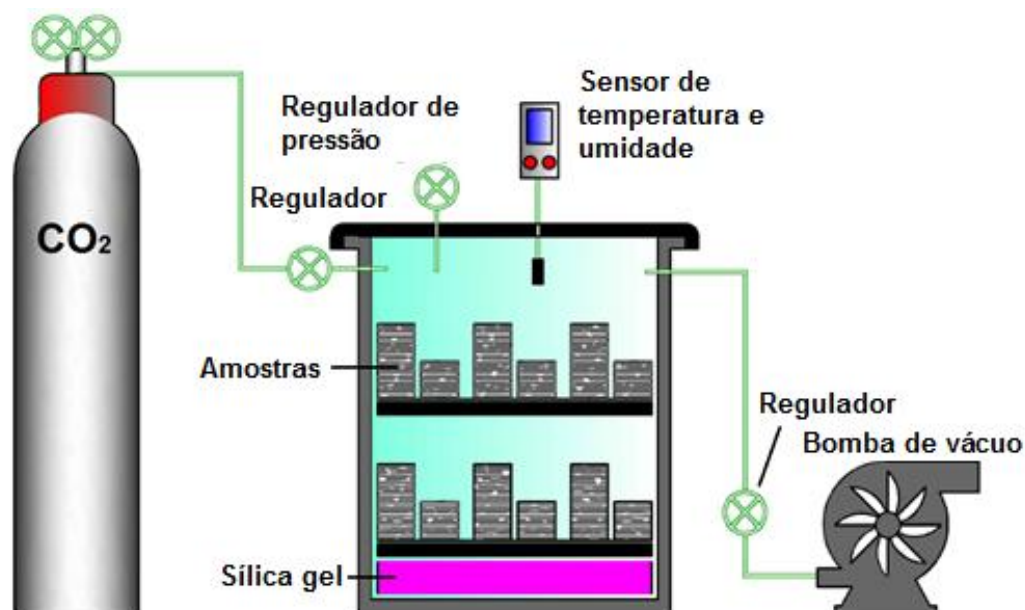


Figura 3.4. Ilustração do Sistema utilizado no processo de cura com CO₂ e na carbonatação acelerada.

3.5 Envelhecimento natural e acelerado;

Após o tempo de cura, os corpos de prova foram destinados para diferentes ambientes; interno, natural externo e carbonatação acelerada.

Ambiente interno; mantendo-se os corpos de prova em ambiente interno, dentro do laboratório com temperatura entre 23 ± 2 °C e umidade relativa do laboratório entre $60 \pm 5\%$.

Ambiente natural externo; expondo as amostras às intempéries, ao ar livre, em bancada com inclinação de 30% com a horizontal, voltados para o norte magnético, de forma a maximizar a incidência de raios solares, como se mostra na Figura 3.5. Com coordenadas: latitude 11°4'20,65'' S e longitude 37°8'20,91'' W.

As condições anteriores forem analisadas em idades de 1, 2, 3, 4 e 6 meses e foram aplicados ensaios mecânicos, ensaios não destrutivos e caracterização dos compósitos.



Figura 3.5. Corpos de prova expostos ao ambiente natural externo.

Carbonatação acelerada; A fim de acelerar o processo de carbonatação, primeiramente os corpos de prova foram levados à estufa por 24h a $100 \pm 5^\circ \text{C}$ e depois foram colocados no interior da câmara de carbonatação. Dentro dela, manteve-se um ambiente controlado a $25 \pm 2^\circ \text{C}$ e $65 \pm 5\%$ de umidade relativa, com 75% de concentração de CO_2 durante um tempo definido. A alimentação do gás não foi contínua, a câmara foi levada ao vácuo, depois foi alimentada com CO_2 a uma razão de 100 ml/min por aproximadamente 50 minutos. O processo foi repetido a cada 3 dias até cumprir o tempo definido, usando-se a mesma câmara de carbonatação que se descreve na Figura 3.4. Os corpos de prova foram ensaiados nas idades de 3, 7, 14, 28, 56 e 84 dias, foram aplicados ensaios mecânicos de flexão em 3 pontos, caracterização dos compósitos, ensaios físicos (densidade, absorção, porosidade). Também foram feitos ensaios de resistividade elétrica e velocidade de onda ultrassônica nas idades definidas.

3.6 Teste de coloração com indicador de fenolftaleína

Após o ensaio de flexão, a superfície da fratura dos compósitos recém dividida foi aspergida uma solução de fenolftaleína em forma de spray, como indicador do pH. A técnica de fenolftaleína é mais usada para determinar a profundidade de carbonatação, por seus rápidos resultados. A solução se encontra nas proporções de fenolftaleína à 1%, dissolvida em 70% de álcool etílico e 29% de água destilada. Após a solução ser aspergida a superfície adquire cor roxa ao alcançar pH 9. Existem três áreas específicas:

uma totalmente carbonatada com pH inferior a 9, outra parcialmente carbonatada com pH entre 9 e 11,5 e uma terceira zona sem carbonatar com pH superior a 11,5 [68]. A coloração entre as faces carbonatadas e não carbonatadas são mais evidentes após 24h da aspersão da fenolftaleína.

3.7 Ensaio de medidas de pH da fase líquida dos poros

Este ensaio foi adaptado de Chang *et al.* [68]. Após 28 dias de cura, e nas idades ensaiadas dos corpos de prova submetidos a carbonatação acelerada, as amostras foram submetidas aos ensaios de pH utilizando amostras previamente fragmentadas com tamanhos e massas variando entre 1,18-2,50 mm e 4-8 g, respectivamente. Em seguida, as amostras foram transferidas para um recipiente com 20 a 40 ml de água deionizada dependendo do peso da amostra, mantendo uma temperatura de 23 °C por 20 dias. Após esse período, o líquido foi filtrado e mediu-se o pH usando pHmetro marca QUIMIS modelo Q400RS.

O grau de carbonatação (D_c) dos compósitos pode se relacionar com o pH da solução dos poros dos corpos de prova. Chang *et al.* [68] relacionaram estes parâmetros para corpos de prova de concreto submetidos a 8 e 16 semanas de carbonatação acelerada, e propõem as seguintes equações:

$$\text{pH} < 7,5 \quad D_c = 100 \quad (3.1)$$

$$7,5 < \text{pH} < 9,0 \quad D_c = -33,33\text{pH} + 349,98 \quad (3.2)$$

$$9,0 < \text{pH} < 11,5 \quad D_c = -20\text{pH} + 230 \quad (3.3)$$

$$\text{pH} > 11,5 \quad D_c = 0 \quad (3.4)$$

Quando o pH da solução do poro é inferior a 7,5, o grau de carbonatação da amostra é de 100%. Quando o valor de pH se encontra entre 7,5 e 9,0, o grau de carbonatação é de 50-100%, entre 9,0 e 11,5, o grau de carbonatação é 0-50%. Quando o pH é superior a 11,5, a amostra é considerada não carbonatada.

3.8 Testes Mecânicos

Foram realizados os ensaios mecânicos na idade de 28 dias utilizando-se máquina universal de ensaios INSTRON, modelo 3367. Para o ensaio de resistência à

compressão simples (CS), utilizou-se uma célula de carga de 30 kN com velocidade de 1,0 mm/min de aplicação de carga. Durante a primeira etapa, a resistência à compressão foi avaliada com corpos de prova cilíndricos de acordo com a norma NBR 7215 (ABNT 1996) [69]. O ensaio de resistência à tração na flexão em três pontos foi realizado com célula de carga de 5 kN e velocidade de 0,5 mm, utilizando-se um espaço de 50 mm.

Para o cálculo da resistência à compressão (CS) foi usada a relação:

$$CS (MPa) = \frac{F_{max}}{A} \quad (3.5)$$

Onde F é a carga máxima atingida em N e A é a seção transversal do corpo de prova em mm^2 .

Para o cálculo do módulo de ruptura (MOR) utilizou-se a relação:

$$MOR (MPa) = \frac{3.F_{max}.l}{2.b.h^2} \quad (3.6)$$

Onde l é o vão utilizado, b é a espessura do corpo de prova e h é a altura do corpo de prova.

O módulo de elasticidade (MOE) foi calculada da região linear do gráfico pela inclinação da reta, calculado utilizando a relação:

$$MOE (MPa) = \frac{m_i \cdot l^3}{4 \cdot b \cdot h^3} \quad (3.7)$$

Onde m_i é a inclinação da reta correspondente à curva carga-deslocamento.

A tenacidade ou energia específica (SE) foi definida como sendo a energia absorvida durante o ensaio de flexão, dividida pela área da seção transversal do corpo de prova, como se mostra na equação (3.8). A energia absorvida foi obtida pela integral da área abaixo da curva força por deslocamento, até o ponto correspondente à redução da capacidade de força para 30% da força máxima atingida [1, 70].

$$SE \left(\frac{J}{m^2} \right) = \frac{\text{Energia absorvida}}{b \times h} \quad (3.8)$$

Onde, b é a espessura do corpo de prova e h é a altura do corpo de prova.

3.9 Testes Físicos

Para avaliar os compósitos, quantos as propriedades físicas, densidade aparente (DA), absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) foram determinadas com base nos procedimentos da ABNT NBR 9778 (2005) [71]. Os corpos de prova de 20 x 20 x

80 mm após o ensaio à flexão em 3 pontos, ambas metades foram colocados durante 24 horas em estufa à 100 ± 5 °C para obter o peso seco (W_d). Em seguida, foram imersos em água durante 24 h. Após esse tempo, foram pesados em uma balança analítica para obtenção do peso imerso em água (W_i). Para obter o peso saturado (W_s), a água superficial dos corpos de prova foi removida com papel absorvente. Estas propriedades foram calculadas usando-se as equações (3.9)-(3.11)

$$DA \left(\frac{g}{cm^3} \right) = \frac{W_d}{W_s - W_i} * \text{densidade da água} \left(1 \frac{g}{cm^3} \right) \quad (3.9)$$

$$AA (\%) = (W_s - W_d) \times \frac{100}{W_d} \quad (3.10)$$

$$PA (\%) = (W_s - W_d) \times \frac{100}{W_s - W_i} \quad (3.11)$$

A densidade real do pó de coco foi determinada utilizando picnômetro de hélio Micromeritics AccuPyc II 1340. Este método consiste na injeção de um gás a uma dada pressão num recipiente de volume interno conhecido. Em seguida, a amostra é colocada numa segunda câmara de volume também conhecido, após isso, o gás é injetado no compartimento que contem a amostra. A medida do equilíbrio da nova pressão é usada para calcular o densidade real da amostra, utilizando a lei dos gases ideais.

Variação de massa: A cada data que os corpos de prova foram ensaiados durante o teste de carbonatação acelerada, foi obtida a massa dos corpos de prova usando uma balança eletrônica e foi determinada a variação de massa (Δm) devido à absorção do CO_2 , como mostrado na seguinte equação:

$$\Delta m (\%) = \frac{M_{final} - M_{inicial}}{M_{inicial}} * 100 \quad (3.12)$$

Onde: $M_{inicial}$ é a massa dos corpos antes de serem colocados dentro da câmara e M_{final} é a massa lida a cada data ensaiada.

3.10 Medidas de ultrassom dos compósitos cimento-pó de coco.

Para a velocidade de onda ultrassônica foi utilizado um aparato pundit test da marca Proceq, com transdutores de 54 kHz de frequência de ressonância. Com os dados obtidos do teste de ultrassom foi calculado a módulo de elasticidade fazendo-se uso do software Proceq punditlink setup v 2.2.4. O teste foi realizado para corpos de prova com

dimensões 100 mm de altura x 50 mm de diâmetro, usando 4 amostras para cada condição definida. A Figura 3.6 apresenta o ensaio de velocidade de onda ultrassônica.

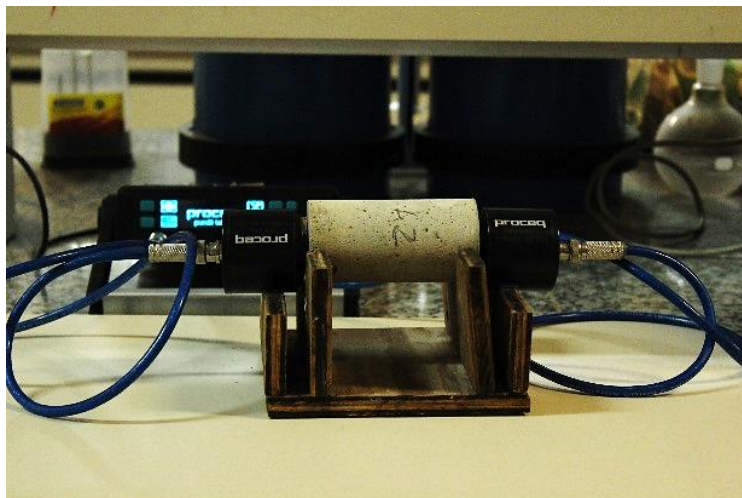


Figura 3.6. Ensaio de velocidade de onda ultrassônica.

3.11 Medição da resistividade elétrica superficial usando a método de Wenner ou método dos 4-eletrodos

As medidas não destrutivas de resistividade elétrica foram adaptada do trabalho de Ghosh *et al.* [72] e foram realizadas com um medidor superficial de resistividade elétrico resipod da marca Proceq, em unidades [$k\Omega.cm$]. Este aparelho utiliza o método de Wenner ou método dos 4-eletrodos. O teste foi realizado para corpos de prova com dimensões 25 mm x 25 mm x 180 mm, usando 3 amostras para cada condição definida, o ensaio foi realizado como se apresenta na Figura 3.7.

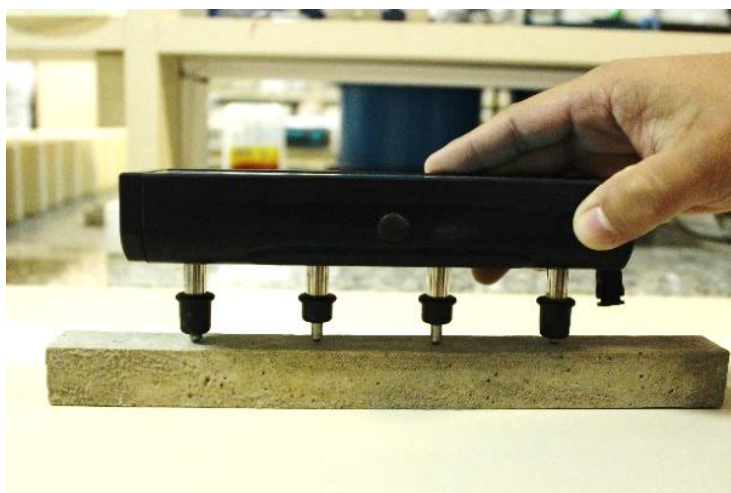


Figura 3.7. Medição da resistividade elétrica superficial.

3.12 Caracterização química e microestrutural dos materiais e dos compósitos

A determinação do percentual em peso da fração orgânica do pó de coco foi realizada através da técnica de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WFRX) utilizando-se um espectrometro Bruker S8 Tiger com software *Spectra Plus*. As amostras com diâmetro de 33 mm e 5 mm de espessura foram conformadas via pressão uniaxial usando uma matriz em aço 4140, e prensa hidráulica com capacidade de 15 toneladas.

Foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) utilizando-se um difratômetro SHIMADZU, operado em modo de varredura, com radiação de Cu-K α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). A velocidade de varredura foi 2°/min em 2 θ , entre 5° e 80°. A identificação das fases minerais foi realizada comparando-se os difratogramas de raios X das amostras com as fichas padrão do banco de dados de Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Center for Diffraction Data (JCPDS- ICDD). O índice de cristalinidade (CrI) das partículas de pó de coco foi calculado de acordo com o método empírico de Segal [73] usando-se a seguinte equação:

$$CrI\% = \left(\frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \right) \times 100 \quad (3.13)$$

Onde I_{002} é a intensidade máxima (in counts units) da fase cristalina de pico 2 $\theta = 22,01^\circ$. O termo I_{am} é a intensidade do pico da fase menos cristalina em 2 $\theta = 17,87^\circ$.

O processo de hidratação do cimento pode ser avaliado medindo-se a perda de massa dos compósitos após 28 dias em até 900 °C. A análise térmica (TG/DTG) foi realizada no analisador térmico simultâneo da NETZSCH modelo STA 449 F1 Jupiter. As condições experimentais foram realizadas sob fluxo de gás nitrogênio de 40 ml/min, intervalo de temperatura de 25-900 °C com razão de aquecimento de 10 °C/min. Os teores de hidróxido de cálcio (CH), e carbonato de cálcio (CC) foram estimados a partir das perdas de massa medidas nas curvas TG entre a temperatura inicial e final dos picos correspondentes [74], segundo as equações 3.14 e 3.15



Considerando-se que as massas moleculares de Ca(OH) $_2$, CO $_2$, CaCO $_3$ e H $_2$ O são 74 g/mol, 44 g/mol, 100 g/mol e 18 g/mol respectivamente. As quantidades de CH e

CC forem estimadas usando a porcentagem de perda de massa da TG, durante a desidroxilação do Ca(OH)_2 (L_1), e descarbonatação do CaCO_3 (L_2), nas equações 3.16 e 3.17 [74]:

$$\%CH = L_1 * \frac{\text{Ca(OH)}_2}{\text{H}_2\text{O}} = L_1 * \frac{74}{18} = 4,11 * L_1 \quad (3.16)$$

$$\%CC = L_1 * \frac{\text{CaCO}_3}{\text{CO}_2} = L_2 * \frac{100}{44} = 2,27 * L_2 \quad (3.17)$$

O grau de carbonatação de CH e de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), foram calculados a partir dos percentuais de hidróxido de cálcio e carbonato de cálcio dos compósitos carbonatados e não carbonatados determinados pelas curvas TG [37]. A quantidade de CH inicial ($\text{CH}_{\text{INITIAL}}$) que foi carbonatada foi calculada a partir da equação 3.18 [37], e se utilizou o %CH do compósito não carbonatado em substituição do %CH do compósito carbonatado.

$$\%CH_{\text{INITIAL}} = \%CH * \frac{\%CC * 74}{100} = \%CH * (0,74 * \%CC) \quad (3.18)$$

A quantidade de CC foi estimada a partir da quantidade de CH que sofreu carbonatação segundo equação (3.19):

$$\%CC = \%CH * \frac{100}{74} = 1,35 * \%CH \quad (3.19)$$

Considerando-se o valor calculado de %CC a partir do %CH, então é possível estimar o %CC a partir do %C-S-H. Segundo Borges *et al.* [74] o %C-S-H é igual à quantidade total de carbonatos presentes após a carbonatação acelerada menos os carbonatos formados a partir do hidróxido de cálcio (CH). Entretanto, este método não é completamente preciso, mas é útil para uma estimativa quantitativa dos efeitos da carbonatação dos compósitos submetidos a cura com CO_2 em condições aceleradas.

As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 5700, acoplado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X. As amostras foram obtidas da superfície da fratura após o ensaio à flexão em três pontos e fixadas em fita dupla face de carbono e metalizadas com ouro.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS DE PÓ DE COCO

O pó de coco *in natura* usado neste trabalho é definido como um agregado miúdo em função da distribuição do tamanho das partículas, mantendo-se na zona dos agregados finos para argamassas e concretos segundo ASTM C33/C33M (2013) [67]. A distribuição de tamanho de partículas do pó de coco é mostrada na Figura 4.1. Após o processo de moagem do pó de coco, o módulo de finura se reduz de 2,56 para 1,57, mantendo-se as partículas fora das condições de agregado miúdo. O propósito da moagem foi obter uma maior percentagem de partículas $<0,30$ mm. A densidade real que as partículas de pó de coco apresentam é de $1,6832 \pm 0,0008$ g/cm³.

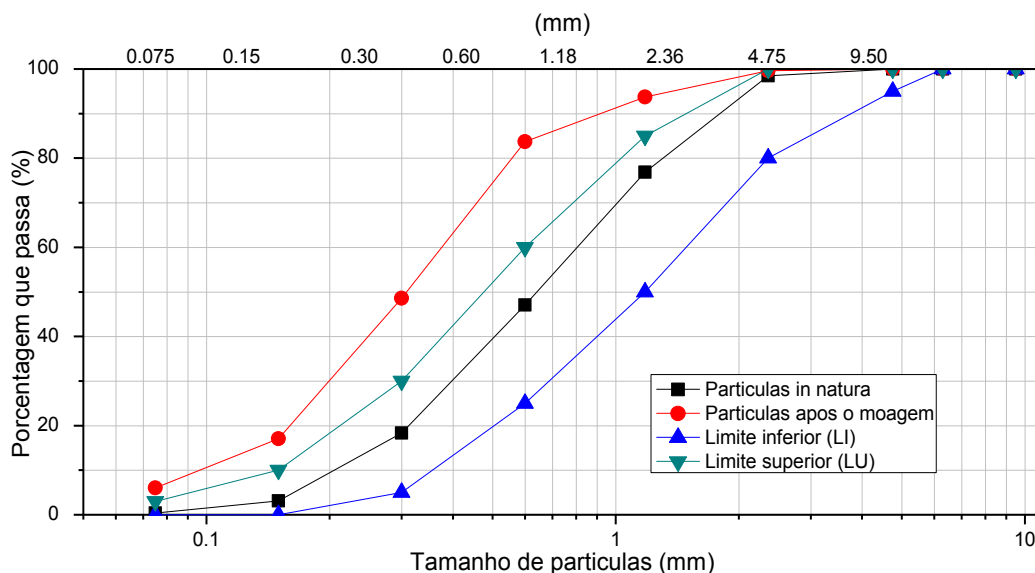


Figura 4.1. Distribuição do tamanho das partículas de pó de coco *in natura* e das partículas após o processo de moagem.

A Figura 4.2a apresenta a morfologia das partículas de pó de coco após moagem com tamanhos inferiores a 0,30 mm. As partículas apresentam superfícies ásperas, rugosas e estruturas esfoliadas, compostas por placas sobrepostas, semelhantes a folhas de papel amassado [2]. Morfologia mais ásperas e com maior rugosidade têm sido relatadas como vantajosas na fabricação de compósitos, melhorando a interação partícula matriz [75]. A Tabela 4.1 representa a composição química elementar dos pontos 1 e 2. Os principais elementos detectados usando EDS foram carbono e oxigênio. Pequenas quantidades de alumínio, silício e cálcio também estavam presentes

nas partículas de pó de coco. Comportamento similar encontrado por Brígida *et al.* [30] em materiais lignocelulósicos podendo depender da procedência dos materiais.

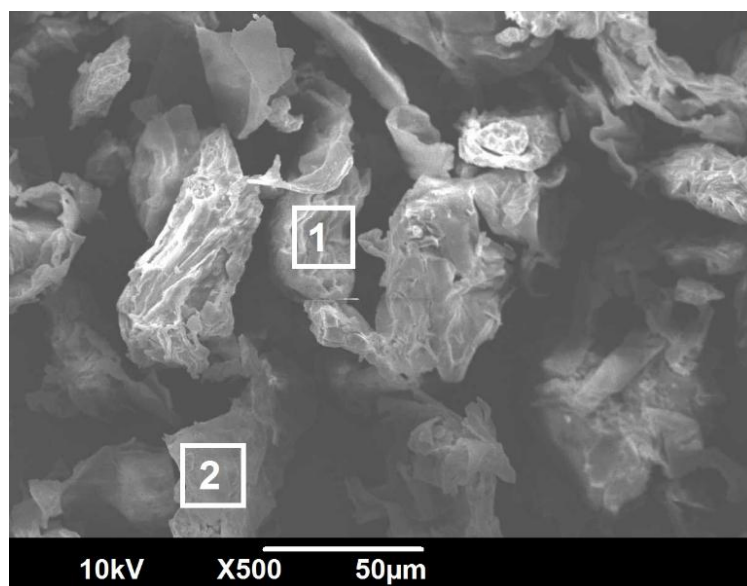


Figura 4.2. Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de coco após o processo de moagem, pontos analisados com EDS são ressaltados.

Tabela 4.1. A composição química elementar das partículas de pó de coco.

Pontos	Detecção dos elementos químicos (% em massa)					
	C	O	Al	Si	Ca	Fe
1	36,33	59,83	0,55	1,6	1,69	0
2	32,54	57,22	6,11	0,78	1,23	1,49

A tabela 4.2 apresenta as composições químicas em termos de fração orgânica e elementar do pó de coco obtidas através da técnica de raios X por dispersão de comprimento de onda (WFRX). Nesta composição, pode-se observar que o pó de coco é composto majoritariamente por matéria orgânica, quase na sua totalidade. A presença de elementos, como Si, Al e Fe sugere que, as partículas de pó de coco podem ser usadas em compósitos de matriz cimento [75]. Pequenas percentagem de outros elementos foram detectados os quais não apresentavam quantidades consideráveis.

Tabela 4.2. Resultado da análise química em termos de fração orgânica das partículas de pó de coco (%) por WFRX.

Componentes	CH ₂	K	Cl	Na	Si	Mg	Al	Ca	S	P	Fe
% em massa	96,7	1,11	1,10	0,48	0,13	0,12	0,12	0,09	0,05	0,03	0,02

O difratograma de raios X das partículas de pó de coco utilizados neste estudo é apresentado na Figura 4.3. O resultado indica a presença predominante de fase amorfa na sua estrutura, atribuída a hemicelulose e lignina. Mas, mostra o pico relacionado com a parte cristalina que corresponde ao plano cristalográfico (0 0 2) de celulose I (em $2\theta = 22,01^\circ$), e outro em torno $2\theta = 17.87^\circ$, que corresponde à fração amorfa, típico de fibras naturais e materiais lignocelulósicos. As fases mais cristalinas ou picos mais intensos estão relacionados ao quartzo (JCPDS ICDD,791910) ou silicatos comumente encontrados em fibras naturais [76].

O índice de cristalinidade (Crl) das partículas de coco, calculado pela Eq. (3.10) foi de 20,3%, é menor do que a encontrada em fibras da casca de coco *in natura* (38,9%) [31].

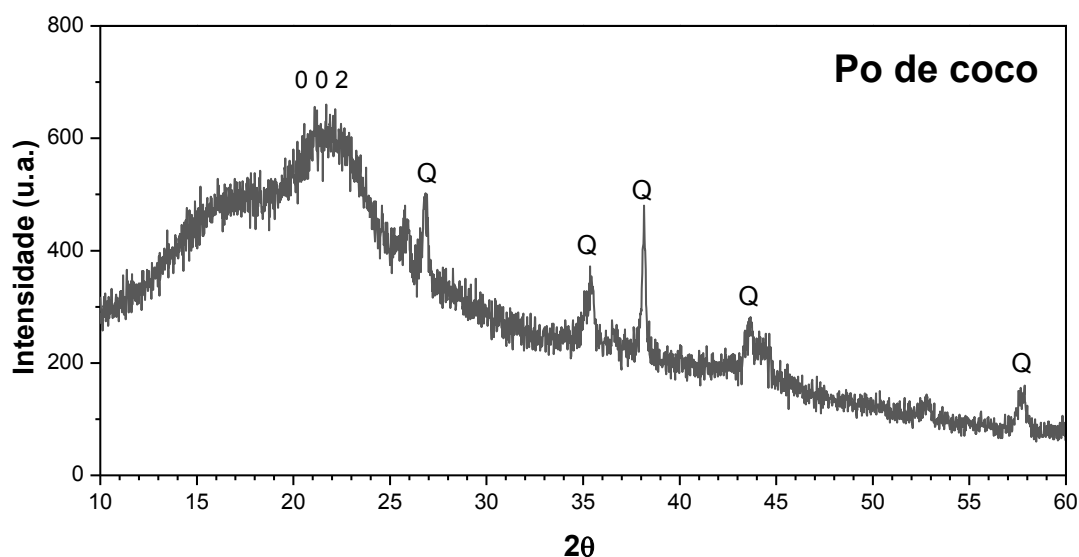


Figura. 4.3. Difratograma de raios X das partículas de pó de coco, onde Q = quartzo (JCPDS ICDD,791910).

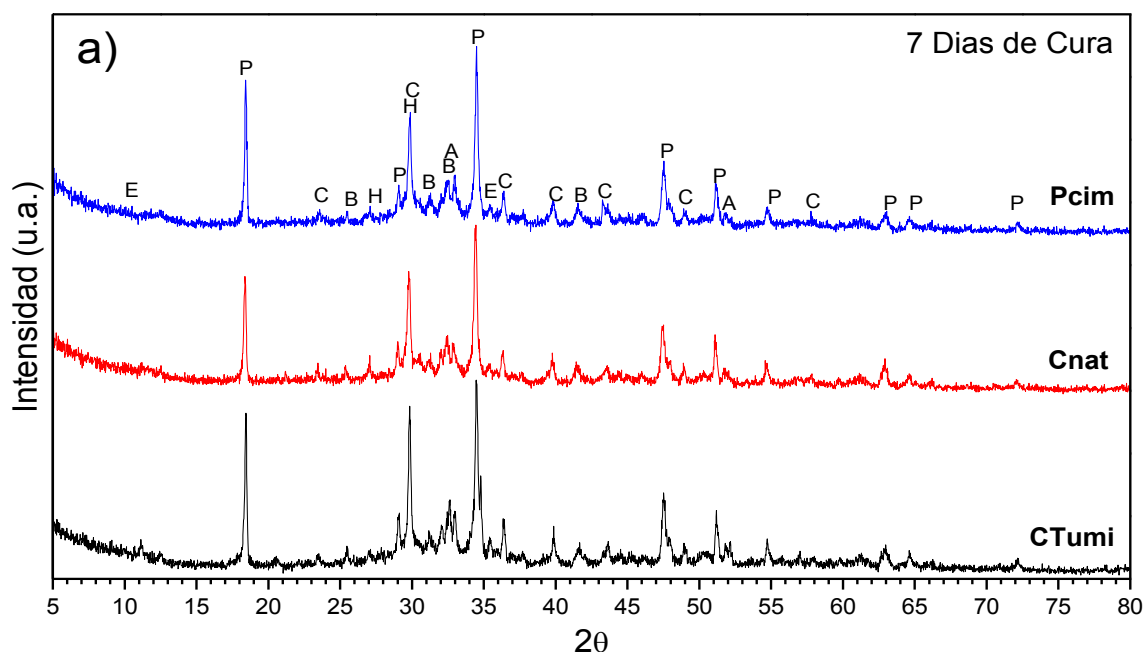
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS DURANTE O TEMPO DE CURA

4.2.1 Difratograma de raios X dos compósitos durante o tempo de cura

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas dos compósitos após 7, 14 e 28 dias de cura. Uma das características que definem a velocidade de hidratação do cimento Portland é a proporção da fase amorfa e o estado cristalino presentes[74]. Os principais componentes do cimento não hidratado ou anidro são: silicato cálcico (C_3S); silicato bicálcico (C_2S); aluminato tricálcico (C_3A); ferro-aluminato tetracálcico (C_4AF) e sulfato de cálcio na forma de gesso ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [77]. O C_3S e C_2S geralmente

constituem entre 75-80 % em peso do cimento Portland, tanto na pasta de cimento como nos compósitos com pó de coco [78]. Os principais produtos de hidratação do cimento Portland comum são os silicatos de cálcio hidratado (C-S-H), o hidróxido de cálcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ e os aluminatos de cálcio hidratados (etringita e monossulfato hidratado). Ainda se nota a presença desses produtos após o processo de hidratação, durante as idades citadas dos compósitos. Nos difratogramas, observa-se picos que correspondem a fase C_3S em $2\theta = 32,3^\circ$, $32,7^\circ$, $41,4^\circ$ e $51,8^\circ$, e picos de C_2S em $2\theta = 25,5^\circ$ e $32,2^\circ$.

Alguns produtos de hidratação não apresentam picos de difração claros ou com alta intensidade devido às suas naturezas semicristalinas, e a sobreposição de picos dos componentes hidratados com os constituintes anidros do cimento [79]. Por exemplo, os picos em $2\theta = 9,1^\circ$ e $35,0^\circ$, atribuídos aos planos (1 0 0) e (2 1 6) da etringita, não aparecem nos compósitos após 7 dias de cura, e têm baixas intensidades no compósito CTumi após 28 dias. O pico mais representativo do C-S-H em $2\theta = 29,5^\circ$ é sobreposto com o pico da calcita. Na Figura 3.4 se nota a semelhança na intensidade dos picos dos produtos de hidratação mais cristalinos como a calcita e a portlandita, principalmente aos 28 dias de cura entre os compósitos e pasta de cimento, o que significa que o pó de coco não provocou uma completa inibição dos produtos de hidratação.



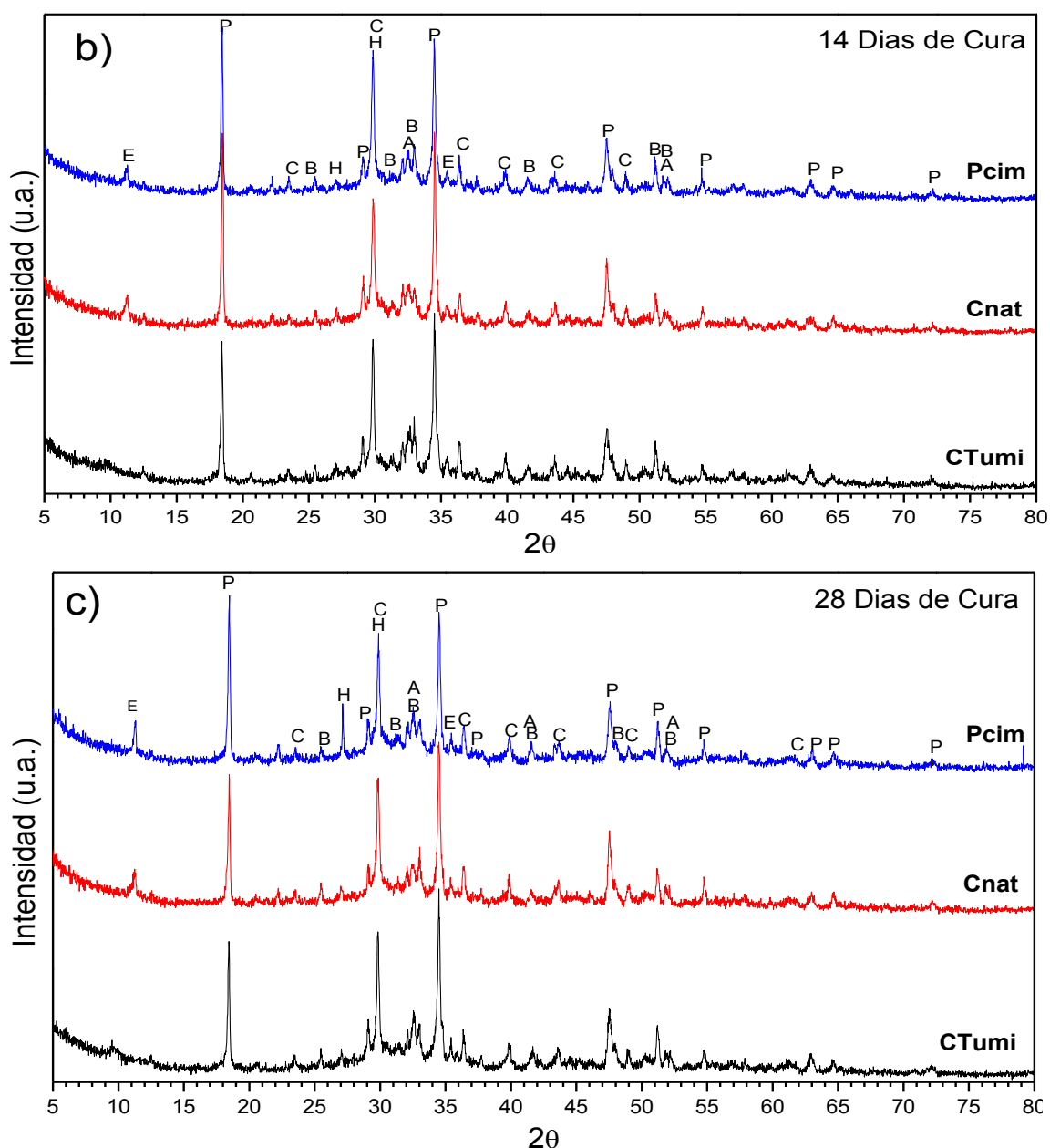
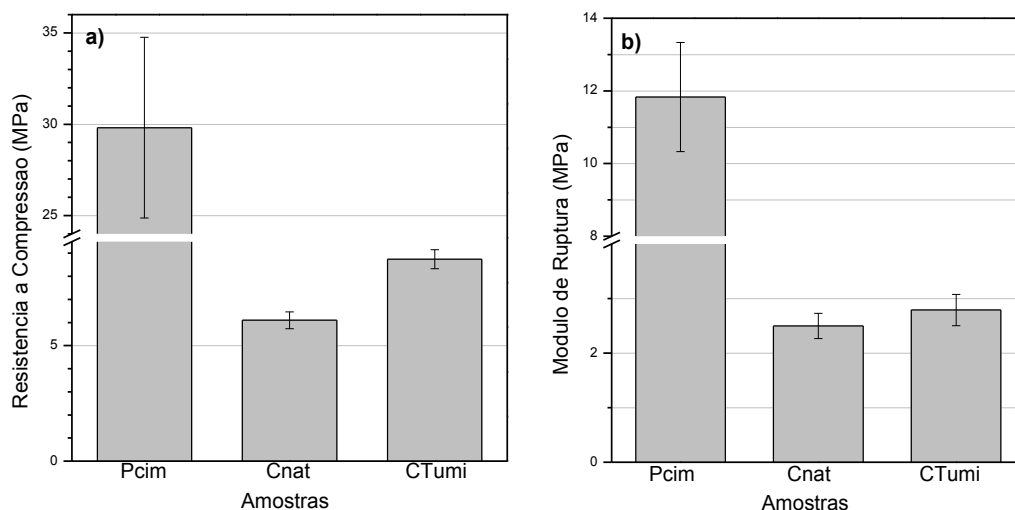


Figura 4.4. Difrátogramas de raios X; a) 7 dias, b) 14 dias e c) 28 dias de cura, onde: A- Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C- Calcita ($CaCO_3$); E-ettringita; P-Portlandita ($Ca(OH)_2$); H-Silicato Cálcico Hidratado (C-S-H). Onde **Cnat**, **CTumi**, **Pcim** são compósitos com partículas *in natura*, compósito com tratamento de Na_2CO_3 e pasta de cimento.

4.2.2 Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos durante a cura

A Figura 4.5 apresenta o desempenho dos compósitos cimento-pó de coco em função dos resultados de resistência à compressão simples (CS), módulo de ruptura (MOR) e módulo de elasticidade (MOE) após 28 dias de cura. Inicialmente, se observa melhores resultados nos compósitos tratados com uma solução alcalina de Na_2CO_3 em comparação com os compósitos com partículas *in natura*. Com respeito a suas

características químicas em água, o Na_2CO_3 forma ácido carbônico (H_2CO_3) e íons de OH^- , que se comporta como uma solução tampão formada por H_2CO_3 e bicarbonato de sódio (NaHCO_3), que mantem o pH alcalino do meio em torno de 12 [78]. O tratamento alcalino é mais efetivo para remoção dos componentes amorfos, tais como hemicelulose, lignina e pectina presentes nas partículas de coco e também aumenta o índice de cristalinidade das fibras vegetais [80]. O teor de material celulósico e não celulósico que constituem partículas vegetais determinam suas estruturas e propriedades [30]. Quando são integradas na matriz cimento são responsáveis pelo retardo da reação de hidratação do cimento nos compósitos [20]. No entanto, os resultados das propriedades mecânicas destes compósitos são inferiores comparados com a pasta de cimento P_{cim}. Este resultado é esperado porque o cimento Portland é um material cerâmico com elevada resistência à compressão e não pode ser diretamente comparável aos compósitos com partículas vegetais em relação a suas propriedades mecânicas [2, 7], No entanto, os compósitos com adesão de fibras vegetais podem ter outras finalidades ou aplicações.



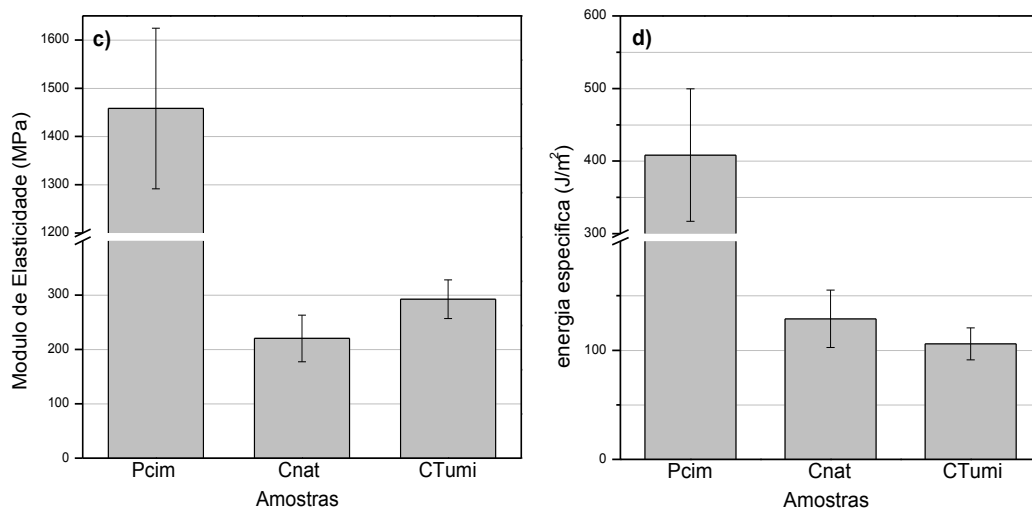


Figura 4.5. Propriedades mecânicas dos compósitos e da pasta de cimento: a) resistência à compressão, b) módulo de ruptura, c) módulo de elasticidade, d) energia específica.

Foi observado um aumento na deformação para tensão máxima (ductilidade) dos compósitos com partículas de pó de coco em comparação com a ruptura frágil da pasta de cimento, conforme a Figura 4.6, a deflexão específica foi de 0,053 mm/mm para Cnat e 0,012 mm/mm para Pcim, respetivamente. A maior deflexão específica nos compósitos Cnat explica os maiores valores de energia específica (SE) em comparação cos os compósitos CTumi, já que um aumento da SE é proporcional ao valor da energia absorvida, a qual é obtida pela integral da área abaixo da curva força contra deflexão específica [70].

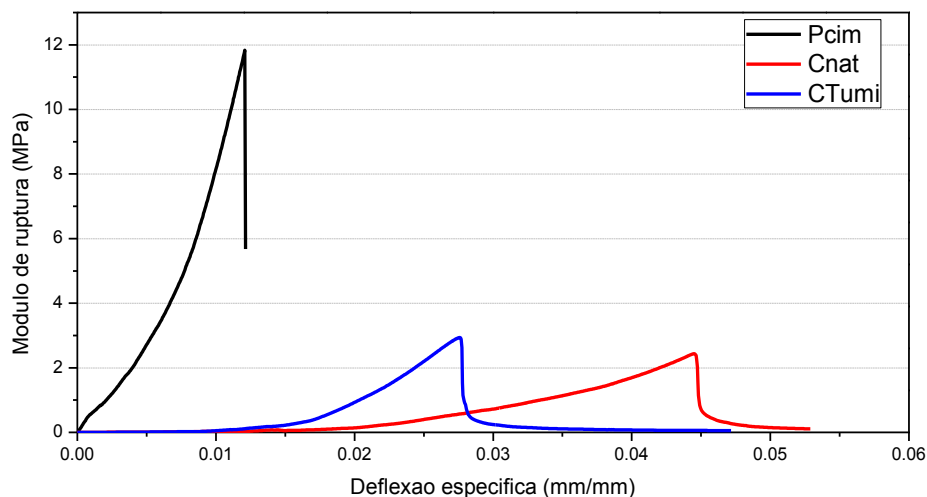


Figura 4.6. Curva típica de esforço à flexão vs. deflexão específica aos 28 dias dos compósitos e da pasta de cimento.

O aumento da ductilidade e deformação para compósitos com partículas de pó de coco está relacionada a textura das partículas que se apresentam macias e flexíveis, e podem se distender e absorver energia ao ser aplicada uma carga sobre elas [2].

O desempenho dos compósitos cimentos foi avaliada nos resultados dos ensaios mecânicos com 7, 14 e 28 dias de cura, como se apresenta na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Resultados da resistência à compressão (CS), Módulo de ruptura (MOR), Modulo de elasticidade (MOE) e Energia especifica (SE) para 7,14 y 28 dias de cura saturada, onde; **Cnat**, **CTumi** e **Pcim** são compósitos com partículas *in natura*, compósito com tratamento de Na_2CO_3 e pasta de cimento.

Amostra	Dias	CS [MPa]	MOR [MPa]	MOE [MPa]	SE [J/m ²]
Pcim	7	13,05 ± 4,95	9,77 ± 0,43	1111,64 ± 136,23	287,68 ± 50,35
	14	17,83 ± 5,30	10,56 ± 2,50	1253,03 ± 56,00	389,30 ± 62,58
	28	29,81 ± 4,95	11,83 ± 1,50	1458,22 ± 166,49	408,26 ± 91,27
Cnat	7	4,69 ± 0,21	2,50 ± 0,10	165,83 ± 65,47	214,04 ± 53,59
	14	5,47 ± 0,28	2,54 ± 0,22	193,92 ± 14,46	151,33 ± 20,55
	28	6,10 ± 0,36	2,50 ± 0,23	220,27 ± 42,94	128,81 ± 26,27
CTumi	7	4,71 ± 1,22	2,51 ± 0,35	158,02 ± 59,06	167,19 ± 32,37
	14	6,70 ± 0,77	2,59 ± 0,32	196,10 ± 40,70	143,46 ± 42,91
	28	8,74 ± 0,41	2,79 ± 0,29	292,44 ± 35,38	105,94 ± 14,70

A baixa densidade real das partículas de pó de coco de $1,6832 \pm 0,0008 \text{ g/cm}^3$ indica uma alta porosidade e um elevado volume de vazios nos compósitos [37]. Então a adição de partículas de pó de coco reduz a densidade aparente, e aumenta a porosidade aparente dos compósitos, diminuindo assim suas propriedades mecânicas [25]. A Tabela 4.4 apresenta as propriedades físicas dos compósitos e da pasta de cimento após 28 dias de cura.

Tabela 4.4. Propriedades físicas dos compósitos após 28 dias de cura

Amostras	DA [g/cm ³] Densidade Aparente	AA [%] Absorção de água	PA [%] Porosidade aparente
Pcim	1,93 ± 0,02	15,02 ± 0,87	28,99 ± 1,49
Cnat	1,02 ± 0,02	48,46 ± 2,20	49,64 ± 1,34
CTumi	1,10 ± 0,02	38,94 ± 1,30	42,81 ± 0,61

Aos 28 dias, a densidade aparente dos compósitos a base de cimento com partículas de pó de coco tratados (CTumi) e os compósitos com pó de coco *in natura* (Cnat) não apresentam uma diferença significativa, no entanto os valores de absorção de água e porosidade aparente apresentam pequenas diferenças.

4.2.3 Medidas de ultrassom para diferente idades de cura

O acompanhamento da etapa de endurecimento dos compósitos foi avaliado por meio das medidas de ultrassom durante os 28 dias de cura.

No gráfico da Figura 4.7 a velocidade de onda ultrassônica aumenta consideravelmente durante os primeiros 7 dias de cura dos compósitos, comportamento similar à pasta de cimento, mas de menor intensidade devido à quantidade presente de matéria vegetal [45]. Após os 7 dias os valores se estabilizam. A velocidade de onda ultrassônica aumenta gradualmente com o avanço do tempo, este aumento é um indicativo de um processo de endurecimento homogêneo nos compósitos [81]. O aumento na velocidade de onda ultrassônica é causado por uma diminuição da porosidade [82] e uma melhor interação entre as partículas vegetais e a pasta de cimento [45].

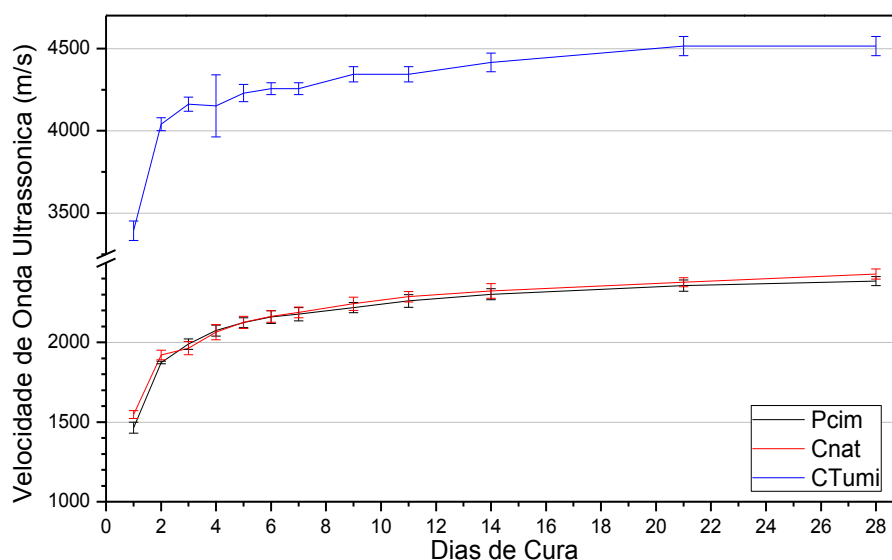


Figura 4.7. Velocidade de onda ultrassônica para diferentes idades de cura dos compósitos; **Cnat** *in natura*, **CTumi** tratado com Na_2CO_3 e **Pcim** pasta de cimento.

A Figura 4.8 mostra a relação entre a velocidade de onda ultrassônica e a resistência à compressão dos compósitos. O teste de ultrassom tem sido utilizado principalmente para avaliar a resistência à compressão de concretos e argamassas [83], e

pouco tem sido implementado em compósitos cimentos, mas os resultados apresentam uma boa correlação linear entre estes dois fatores para os diferentes compósitos. As regressões lineares aplicadas aos dados geraram valores do coeficiente de determinação R^2 de 0,77548 e 0,96843 para Cnat e CTumi, respectivamente.

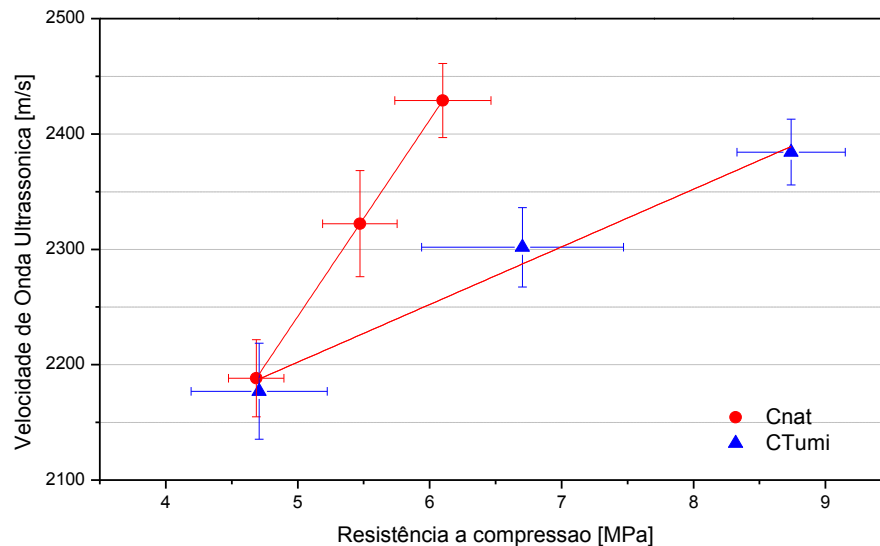


Figura 4.8. Correlação entre velocidade de onda ultrassônica e resistência à compressão dos compósitos cimento-pó de coco.

4.2.4 Medidas superficiais de resistividade elétrica na cura dos compósitos.

A Figura 4.9 mostra a evolução da resistividade elétrica em função do tempo. Durante os primeiros dias se nota um considerável aumento da resistividade, ao maiores valores os apresentam as pastas de cimento, o que significa um maior consumo de água e a formação de produtos da hidratação como $\text{Ca}(\text{OH})_2$, C-H-S e etringita [55]. Ao final do processo de cura a resistividade elétrica aumenta, já que o volume de poros e teor de água diminuem [55]. Entretanto, para compósitos, os valores de resistividade são inferiores, possivelmente a presença de partículas vegetais produz um retardo nos processos de hidratação do cimento. Além de maior porosidade e adsorção de água geradas pela presença das partículas de pó de coco, a resistividade elétrica está ligada com as propriedades físicas dos compósitos de matriz cimento [54].

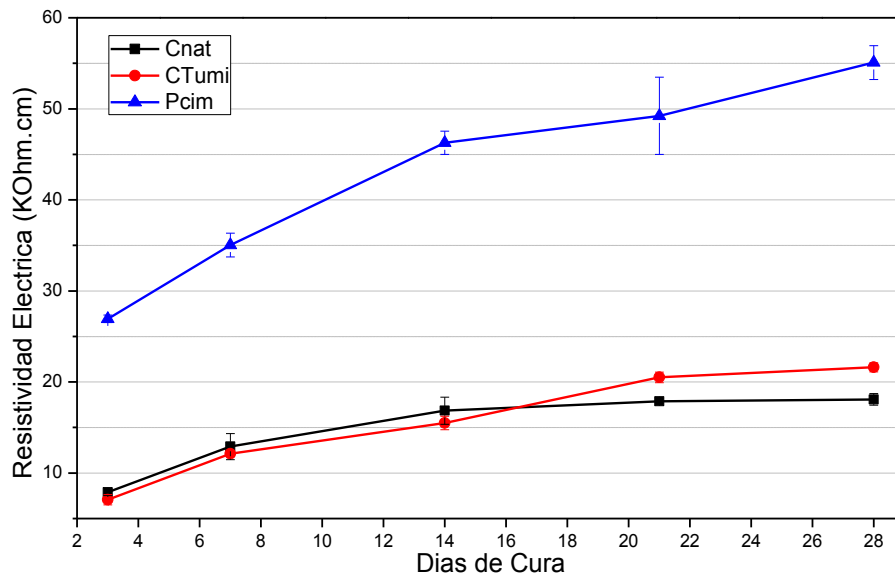


Figura 4.9. Resistividade elétrica em função do tempo de cura.

O aumento da resistividade elétrica e a velocidade de onda ultrassônica em função do tempo é o resultado da cinética de hidratação do cimento, aumento também demonstrado na resistência dos compósitos em comparação ao tempo de cura [54]. Na Figura 4.10 nota-se o aumento destes dois fatores através do tempo de cura dos compósitos. Verifica-se que ambos fatores estão correlacionados sendo esses resultados similares aos obtidos por Sbartaï *et al.* [84] quando correlacionaram estes fatores.

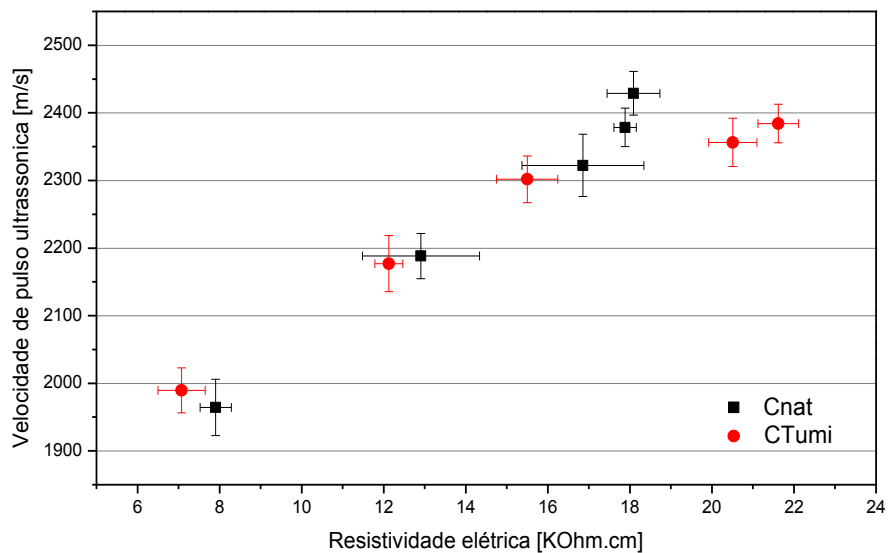


Figura 4.10. Correlação entre velocidade de onda ultrassônica e resistividade elétrica dos compósitos durante o tempo de cura.

4.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS)

A Figura 4.11 mostra as micrografias dos compósitos cimento-pó de coco e pasta de cimento no compósito Cnat com 28 dias de cura (Figura 4.11c) pode-se observar a formação possivelmente de etringita (forma de agulha) e possivelmente C-S-H semicristalino por se encontrar em forma fibrosa ou mais amorfa (tipo esponja) [85].

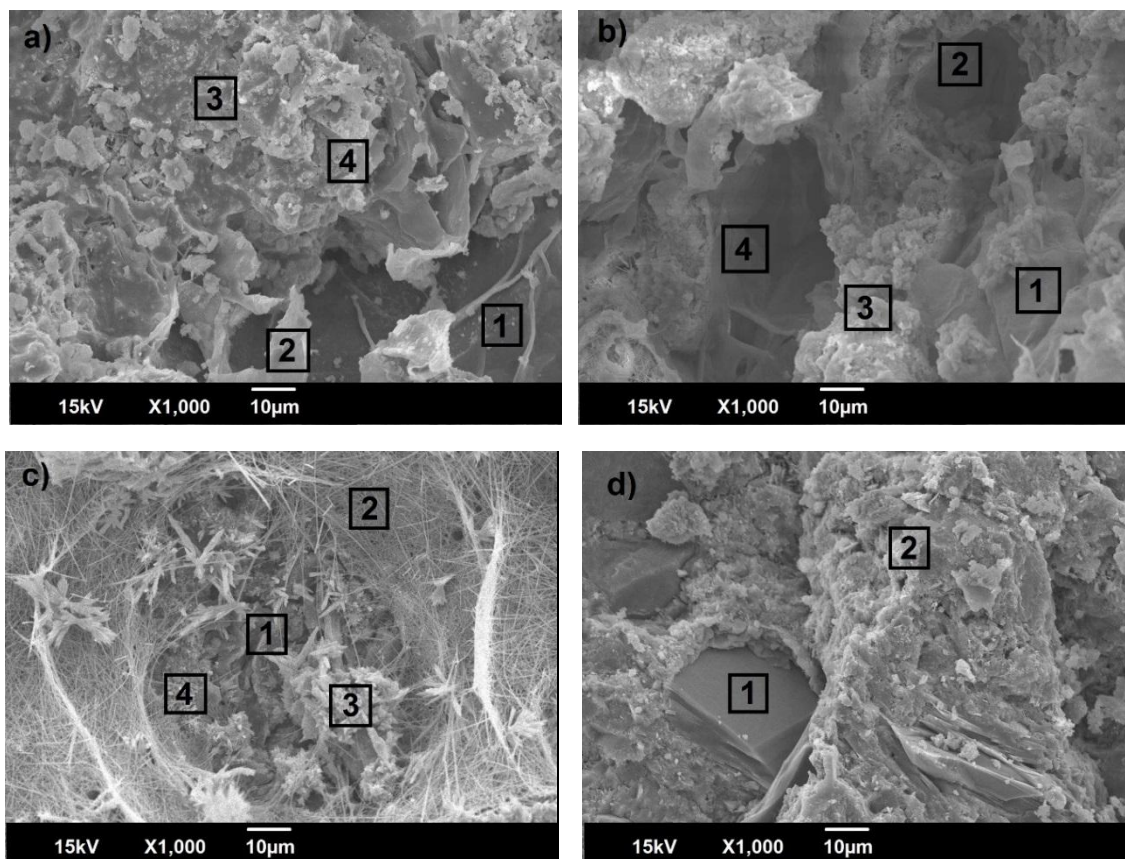


Figura 4.11. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de 1000x, **a)** compósitos cimentos com partículas de pó de coco CTumi com 7 dias de cura, **b)** Cnat com 7 dias de cura, **c)** Cnat com 28 dias de cura e **d)** Pasta de cimento Pcim 7 dias de cura. Os pontos analisados com EDS são ressaltados.

A tabela 4.5 mostra uma estimativa dos elementos químicos dos pontos analisados com EDS. A pasta de cimento apresenta menor porcentagem do elemento carbono em comparação aos compósitos cimentos, devido à ausência de partículas de pó de coco na matriz cimentícia. Na análise química por EDS, Os íons de cálcio têm facilidade de se movimentar na solução de hidratação do cimento, provocando uma acumulação de produtos de hidratação como Ca(OH)_2 e C-S-H, na interface partícula

vegetal-cimento [2]. Quando a carbonatação é aplicada durante as primeiras horas de cura estes produtos de hidratação são substituídos por carbonatos. A presença de elementos como Al, Si e Fe também indica a fixação dos produtos de hidratação na superfície das partículas de pó de coco e a elevada porosidade do pó de coco também é um fator importante na fixação dos produtos de hidratação. Os pontos destacados indicam que a porcentagem de Sódio (Na) foi maior nos compósitos onde foi usada uma solução de Na_2CO_3 como água de amassamento.

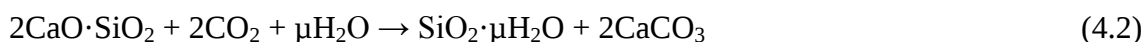
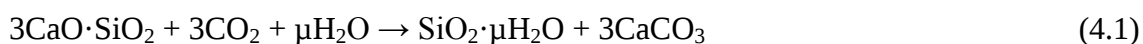
Tabela 4.5. Composição química elementar estimada para compósitos e pasta de cimento (MEV/EDS).

Figura	Compósitos	Pontos	Detecção dos elementos químicos (% em massa)						
			C	Na	Al	Si	S	Ca	Fe
Figura 4.11a	CTumi 7 Dias de Cura	1	32,83	3,14	0,00	17,30	6,11	36,51	4,11
		2	26,84	6,79	3,28	7,42	4,70	50,98	0,00
		3	0,84	3,65	0,00	2,84	0,00	92,66	0,00
		4	11,87	7,26	0,26	9,23	0,00	34,65	36,74
Figura 4.11b	Cnat 7 Dias de Cura	1	24,08	4,90	0,00	7,93	14,58	48,52	0,00
		2	21,15	0,00	0,00	14,62	19,50	23,16	21,58
		3	3,10	1,12	2,42	15,12	7,77	70,47	0,00
		4	19,49	2,14	7,70	5,71	8,19	56,77	0,00
Figura 4.11c	Cnat 28 Dias de Cura	1	33,62	0,00	6,61	0,00	8,73	51,04	0,00
		2	0,00	0,00	0,00	3,48	0,00	76,25	20,27
		3	10,05	1,21	1,24	0,52	0,00	86,98	0,00
		4	2,74	0,00	0,00	1,89	2,38	92,87	28,99
Figura 4.11d	Pcim 7 Dias de Cura	1	3,05	2,81	0,00	0,00	0,00	87,10	7,05
		2	1,30	0,00	4,50	16,80	8,08	66,42	2,90

4.3 EFEITO DA CARBONATAÇÃO DURANTE AS PRIMEIRAS IDADES DE CURA DOS COMPÓSITOS CIMENTO-PÓ DE COCO

4.3.1 Caracterização dos compósitos carbonatados e não carbonatados

Em uma pasta completamente hidratada o cimento Portland corresponde a aproximadamente 70% de silicato de cálcio hidratado (C-S-H), 20% de Ca(OH)_2 e 10% de aluminosulfatos de cálcio ($\text{Ca}_4\text{Al}_6\text{O}_{16}\text{S}$ ou $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$) [12]. C-S-H é um produto muito poroso com uma enorme superfície específica e pode absorver e liberar água durante a molhagem e a secagem, o que conduz à expansão e à retração do compósito endurecido [12]. Mas, os principais produtos depois da cura com CO_2 são CaCO_3 e sílica gel [39], conforme as seguintes equações:



Após a consolidação das reações entre o CO_2 e clínquer do cimento, o percentual em massa de CaCO_3 pode ser até 75%, baseado no teor de CaO no cimento [34]. CaCO_3 é um produto cristalino e apresenta uma excelente estabilidade dimensional. Embora a sílica gel também possa absorver e liberar água durante os processos de molhagem e secagem, o percentual de sílica gel é bem menor do que o CaCO_3 [12].

A Figura 4.12 mostra as curvas TG e DTG dos compósitos carbonatados e não carbonatados para as diferentes condições de cura. De acordo com a literatura [1, 37, 38] a perda de massa entre os picos endotérmicos de 400-500 °C corresponde a desidroxilação do Ca(OH)_2 (CH) e o pico entre 600-750 °C corresponde a descarbonatação do CaCO_3 (CC). A perda de massa entorno a 100-200 °C está associada a remoção da água dos poros e a decomposição da etringita [38]. A decomposição térmica da celulose das partículas de coco ocorre no intervalo de temperatura entre 295 e 370 °C.

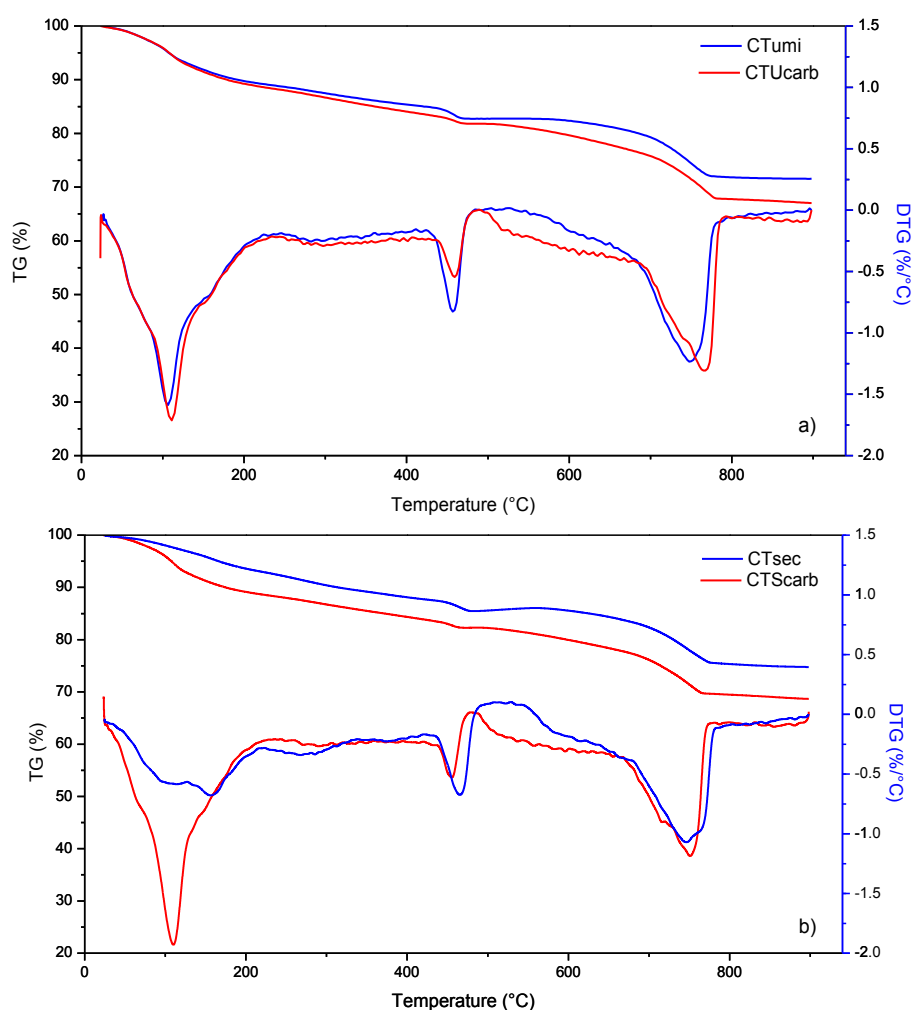


Figura 4.12. Curvas de TG/DTG para compósitos não carbonatados e carbonatados após 28 dias de cura, (a) cura úmida e (b) cura seca. Onde; **CTsec** e **CTumi** são compósitos não carbonatados; **CTScarb** e **CTUcarb** são compósitos carbonatados.

Os dados de perda de massa das curvas de TG são apresentados na tabela 4.6 para compósitos carbonatados e não carbonatados submetidos as condições de cura seca e saturada. Os compósitos não carbonatados apresentaram perdas de massa de aproximadamente 10% no pico máximo em torno de 750 °C, porém os compósitos que foram submetidos à injeção de CO₂ durante as primeiras horas de cura e depois colocados em cura saturada apresentaram uma perda de massa em torno de 14%, o que significa um maior teor de CC na matriz cimento [37].

Tabela 4.6. Dados analisados de TG para compósitos não carbonatados e carbonatados após 28 dias de cura.

Compósitos	Condição de cura	Perda de massa (%)
Cura seca		
CTsec	CH	1,63
	CC	9,9
CTScarb	CH	0,84
	CC	12,63
Cura úmida		
CTumi	CH	1,86
	CC	10,66
CTUcarb	CH	0,96
	CC	13,92

A tabela 4.7 apresenta uma estimativa do grau de carbonatação a partir do C-S-H, em processos conhecidos como carbonatação secundária, onde o C-S-H é descalcificado tornando-se CC e S-H (silicatos hidratados), quando o teor de CH é reduzido ou inacessível [37]. A elevada porosidade dos compósitos cimento pó de coco promove uma difusão constante do CO₂, e o teor de CH se reduz com mais facilidade, permitindo a descalcificação parcial do C-S-H [38]. O processo de carbonatação durante a primeiras idades de cura leva a uma redução da alcalinidade da matriz, o que ajuda a reduzir a degradação da celulose presente nas partículas de pó e coco [1].

Tabela 4.7. Estimativa do grau de carbonatação de C-S-H a partir dos dados de TG, para os compósitos não-carbonatados e carbonatados aos 28 dias de cura.

Condição de Cura	Compósitos não carbonatados			Compósitos carbonatados				
	CH de TG (%)	CC de TG (%)	Calculo final CH (%)	CH de TG (%)	CC de TG (%)	Quantidade carbonatada de CH (%)	CC esperado da carbonatação CH (%)	Carbonatos formados do C-S-H (%)
Cura seca	6,7	22,5	23,35	3,45	28,7	19,9	26,89	1,82
Cura saturada	7,65	24,23	25,57	3,95	31,64	21,63	29,23	2,41

Os difratogramas de raios X dos compósitos carbonatados e não carbonatados (Figura 4.13) apresentam modificações mineralógicas importantes nas fases formadas durante o processo de hidratação da matriz cimento, principalmente na portlandita

(Ca(OH)_2) e na calcita (CaCO_3). A carbonatação durante as primeiras idades de cura resultou na diminuição dos picos mais característicos da portlandita ($2\theta=18,10^\circ$ e $2\theta=34,12^\circ$) e um aumento no pico principal da calcita ($2\theta=29,48^\circ$). Os resultados de DRX confirmam que houve uma absorção de CO_2 nos compósitos carbonatados, como foi demonstrado nos dados de TG.

Algumas outras fases cristalinas de produtos da hidratação na matriz cimento não são identificadas nos compósitos carbonatados, possivelmente têm sido decompostas pela cura com CO_2 [38]. No trabalho de Chang *et al.* [68] relaciona-se a transição das intensidades dos picos mais característicos da portlandita e da calcita para se determinar o avanço da profundidade da carbonatação em função do tempo na matriz cimento, eles conseguem relacionar esses dados principalmente para as idades mais avançadas.

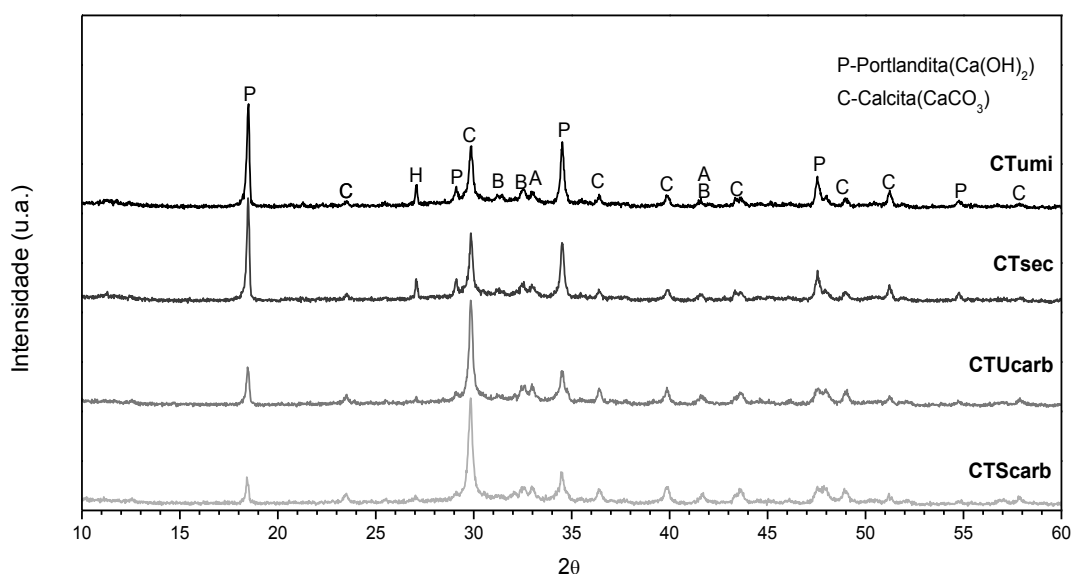


Figura 4.13. Difratogramas de raios X dos compósitos não carbonatados e carbonatados aos 28 dias, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita (Ca(OH)_2).

4.3.2 Capacidade de captura do CO_2

A Figura 4.14 apresenta os resultados do teste de fenolftaleína aos 28 dias de cura para compósitos carbonatados, não carbonatados e pasta de cimento. Esta técnica apresenta uma rápida identificação da área que foi carbonatada, tornando-se a região carbonatada incolor e a região não carbonatada roxa. Porém, uma zona entre a transição desta coloração, com valores de pH compreendida entre 9 e 13,5 não pode ser avaliada adequadamente com esta técnica.

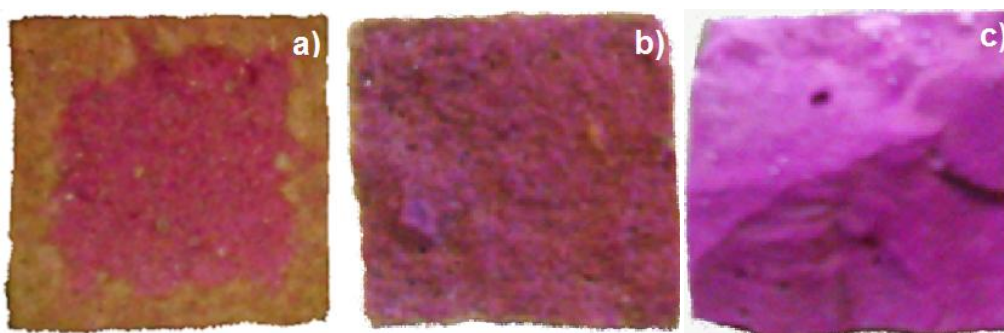


Figura 4.14. Corpos de prova após o teste com fenolftaleína aos 28 dias de cura, a) CTUcarb, b) CTumi, c) Pcim.

4.3.3 Análise e discussão dos valores de pH dos compósitos cimento-pó de coco

O valor de pH da água dos poros de concreto comum ou argamassa normalmente excede 13 [68]. A elevada alcalinidade ocorre devido a formação de hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 durante a hidratação do cimento e é responsável pela degradação das fibras e partículas vegetais [9]. Mas, o Ca(OH)_2 pode desaparecer gradualmente através da combinação com CO_2 para formar CaCO_3 . Esta reação diminui a alcalinidade da água dos poros, reduzindo o valor de pH para valores próximo a 9 [68].

O pH das amostras não carbonatadas foi superior a 12, mas as amostras CTUcarb e CTScarb, que foram submetidos a cura com CO_2 , tiveram valores de pH entre 11,32 e 11,40 respectivamente. Colocando esses valores nas fórmulas propostas por Chang *et al.* [68] (equações 3.1-3.4), temos um grau de carbonatação de 3,6% e 2,0%, respectivamente. Vale destacar que a parte da amostra analisada é a região central, e nota-se nas análises com fenolftaleína que a região mais carbonatada é a que se encontra mais próxima da superfície, isto explica os baixos valores do grau de carbonatação.

4.3.4 Propriedades mecânicas e físicas dos compósitos

A Figura 4.15 mostra a relação da absorção de água (AA) e porosidade aparente (PA) com a densidade dos diferentes compósitos. Os valores das propriedades físicas apresentadas são resultantes das alterações dos componentes produzidos na matriz cimento durante os processos de hidratação e carbonatação e os compósitos *in natura* apresentam resultados físicos indesejáveis, formando materiais menos densos e mais porosos, o que levou a um pior comportamento mecânico [2]. Quando os compósitos são submetidos a um ambiente rico em CO_2 , durante as primeiras horas de cura, se têm uma redução do teor de Ca(OH)_2 e um aumento do percentual de CaCO_3 promovendo o

aumento da densidade dos compósitos e consequentemente melhorando a interação partícula-matriz, devido ao fato de que o CaCO_3 é mais estável e mais denso que o Ca(OH)_2 [1]. O CaCO_3 se precipita nos poros da estrutura da matriz preenchendo os vazios e bloqueando a penetração da água, ocasionando uma redução do tamanho dos poros [38], explicando uma diminuição da AA e PA dos compósitos carbonatados. O aumento da AA e PA para os compósitos curados a seco é creditado aos processos naturais da hidratação e carbonatação produzidos pelos meios, que não foi devidamente concluído. Estas amostras permaneceram isoladas e seladas durante todo o processo de cura.

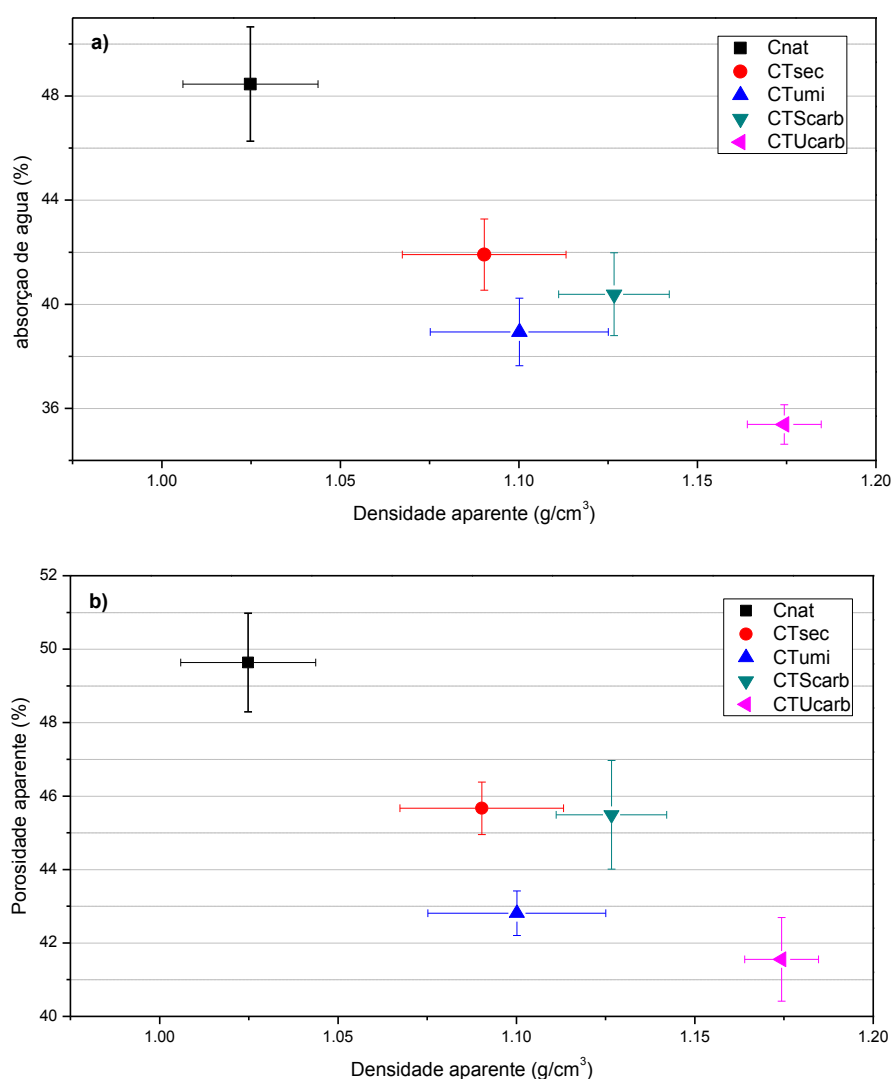


Figura 4.15. Correlação entre a densidade aparente e a) absorção de água b) porosidade aparente dos compósitos. Onde; Cnat são compósitos com partículas *in natura*, CTsec e CTumi são compósitos com tratamento de Na_2CO_3 , não carbonatados e em cura seca e úmida respectivamente. CTScarb e CTUcarb são compósitos com tratamento de Na_2CO_3 , carbonatados e em cura seca e úmida respectivamente.

As propriedades físicas contribuem consideravelmente no comportamento mecânico dos compósitos. As Figuras 4.16 e 4.17 apresentam a relação do CS, MOR, MOE e SE com a densidade aparente (DA) e absorção aparente (AA) dos compósitos submetidos em diferentes condições de cura. Os compósitos carbonatados mostraram uma maior resistência à compressão, aumentando a sua resistência em até 7,4 MPa para os compósitos CTUcarb mais densos e resistentes, em comparação aos compósitos *in natura* Cnat 4,3 MPa. Essa melhoria na CS é devido aos compósitos submetidos num ambiente rico em CO₂, tem uma redução do teor de Ca(OH)₂ e um aumento do percentual de CaCO₃, como foi detalhado nas análises de DRX, resultando em compósitos mais densos e consequentemente com uma melhor resistência à compressão [20].

Para os valores MOR e MOE na Figura 4.17, se obteve melhores resultados para os compósitos submetidos à cura úmida, o que levou a uma diminuição da porosidade, principalmente para os compósitos carbonatados CTUcarb, com valores de 3,5 MPa e 415 MPa para o MOR e MOE, respectivamente. O aumento nas propriedades mecânicas indica que os compósitos carbonatados teve uma melhor interação partícula-matriz, esta interação se vê afetada por parâmetros como a adesão física e química da partícula na matriz, orientação e morfologia das partículas. Nesta zona de transição (partícula-matriz) se tem uma região enriquecendo com calcita [37], devido à redução do teor de Ca(OH)₂ durante o tratamento de carbonatação nas primeiras idades de cura. Os altos valores de energia específica (SE) para os compósitos *in natura* Cnat e sem carbonatação CTsec, 129 J/m² e 157 J/m² respectivamente, relacionado-se ao fato de que estes compósitos mesmo suportando baixas cargas, tiveram maiores deformações entre 0,90 e 1,00 mm. Isto sugere que a capacidade de resistir cargas das partículas de pó de coco foi mantida em uma matriz menos alcalina e se manteve uma boa transição na zona partícula-matriz, permitindo a dissipação de energia na região da fratura. O tratamento de carbonatação contribui para aumentar o índice de cristalinidade das partículas vegetais e diminui a degradação das fibras, o que provoca à fragilização do reforço e uma ruptura frágil do compósito [37].

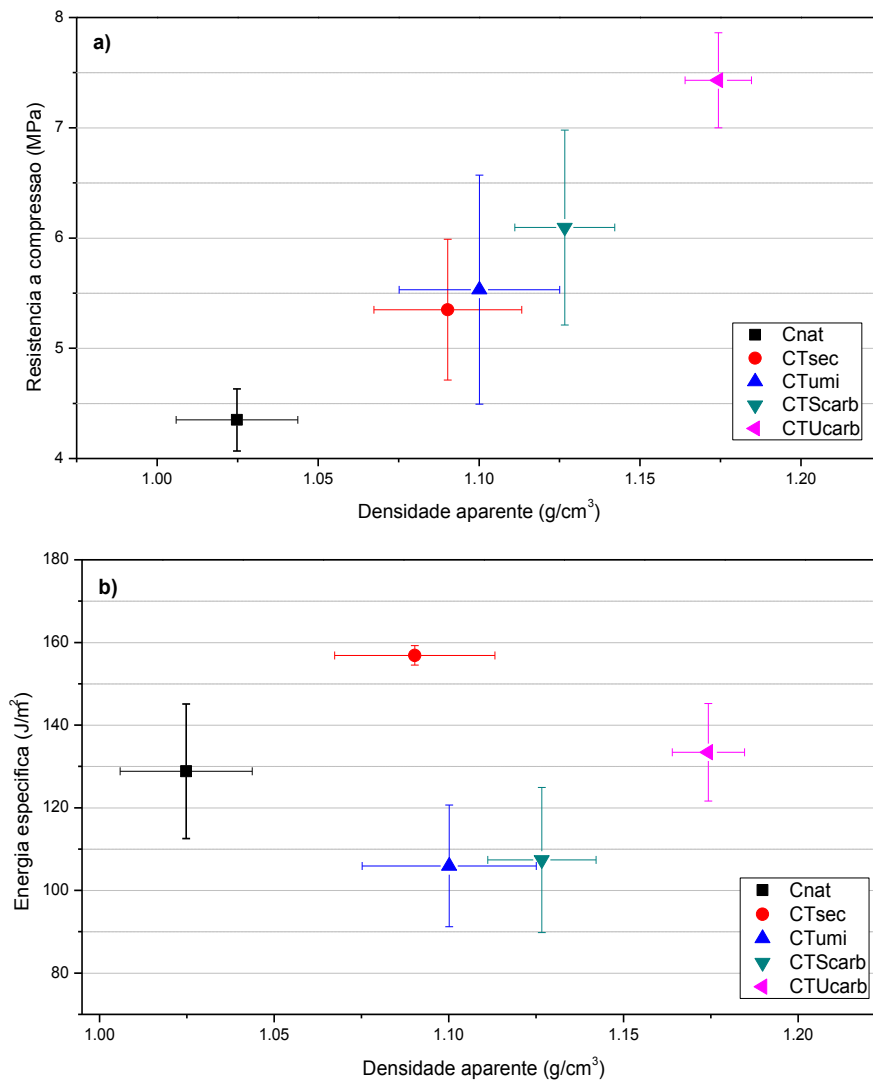
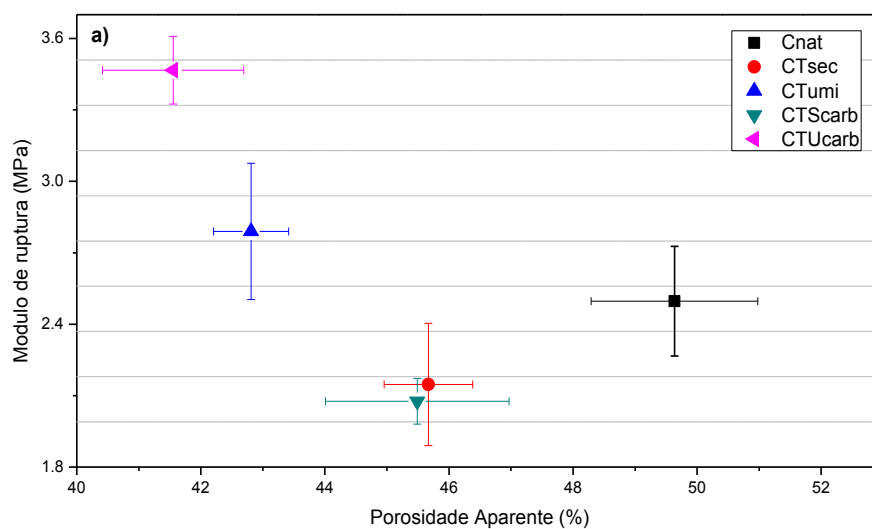


Figura 4.16. Valores de propriedades mecânicas vs. densidade aparente (DA): (a) resistência à compressão (CS) e (b) energia específica (SE).



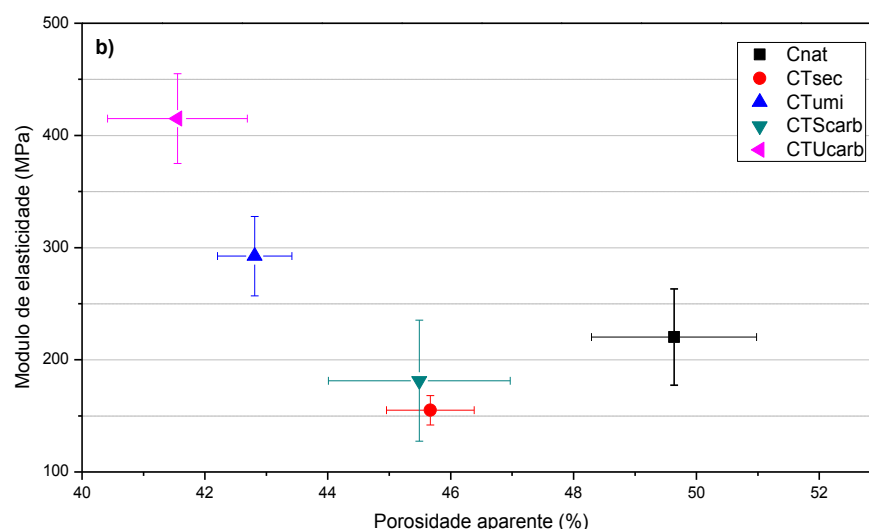


Figura 4.17. Valores de propriedades mecânicas vs. porosidade aparente (PA): (a) módulo de ruptura (MOR) e (b) módulo de elasticidade (MOE).

4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV/EDS)

As micrografias observadas nas Figuras 4.18 e 4.19 foram obtidas por MEV em modo de elétrons secundários, e foram acompanhadas com medições de EDS para análise da superfície da fratura após o ensaio mecânico realizado com 28 dias de cura dos compósitos não carbonatados CTumi e carbonatados CTUcarb.

A análise dessas micrografias permite a observação das fases cristalinas de cimento desenvolvidos após a exposição à carbonatação acelerada, e o seu impacto na interface entre as partículas de pó coco e a matriz de cimento. Na figura 4.18b verifica-se a presença de fases na forma de agulhas (provavelmente etringita) formadas nos poros da matriz e em torno das partículas de pó de coco nos compósitos não carbonatados. Nos compósitos carbonatados estas formações de agulhas não foram observadas na Figura 4.19b, nos compósitos carbonatados a microestrutura observada é compacta e formada por estruturas em camadas, provavelmente relacionada com as fases de CaCO_3 , corroborando os resultados do análises térmica TG/DTG, onde a perda de massa resultou em menor teor de Ca(OH)_2 , C-S-H dos compósitos carbonatados.

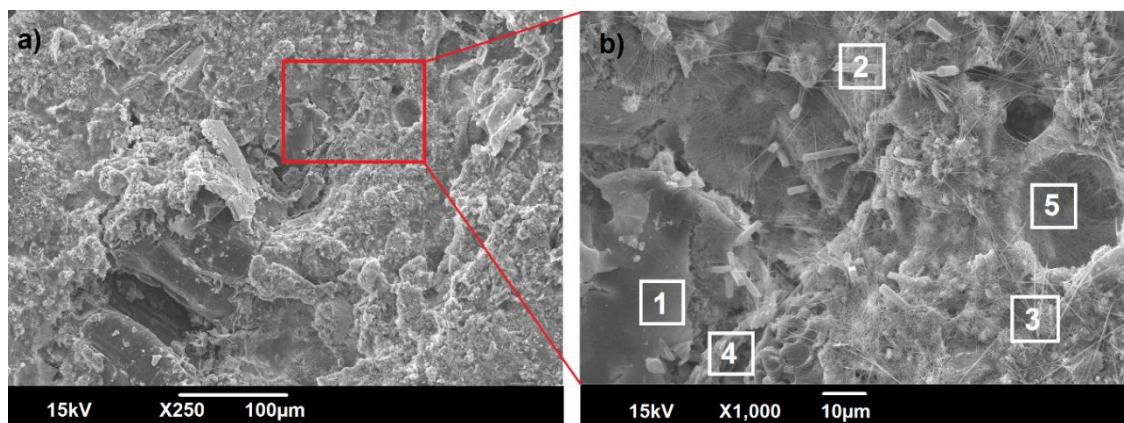


Figura 4.18. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos não carbonatados (CTumi) aos 28 dias, com magnificação em (a) 250x e (b) 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.

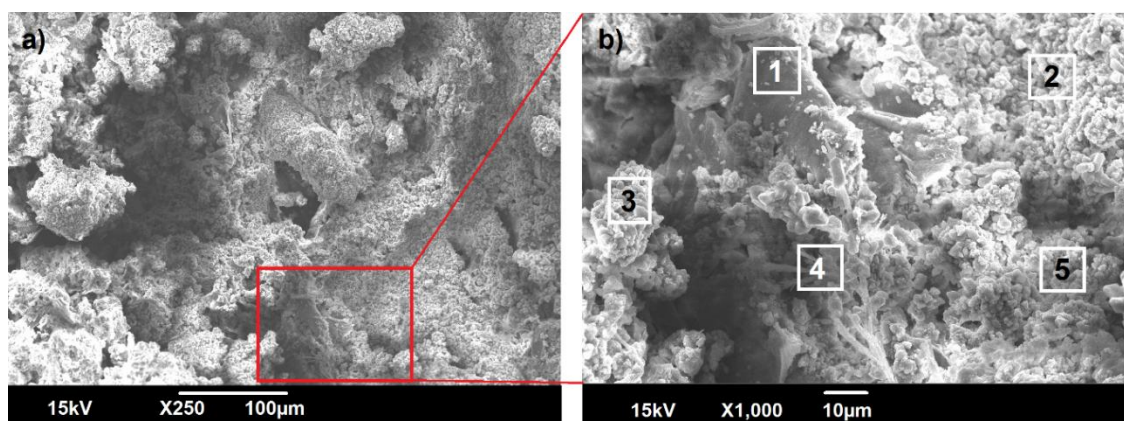


Figura 4.19. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos não carbonatados (CTUcarb) aos 28 dias, com magnificação em (a) 250x e (b) 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.

A tabela 4.8 mostra uma estimativa dos elementos químicos dos pontos analisados com EDS. Os teores de carbono (C) nos pontos 1, 2 e 4 da Figura 4.18b são superiores devido à presença e composição das partículas de pó de coco. Nos compósitos carbonatados o teor de C é reduzido, devido à uma maior cristalização da celulose das partículas de coco. No entanto, o teor de Cálcio (Ca) aumentou consideravelmente. A carbonatação acelerada reduz o teor de água livre, incrementando a difusão de CO_2 em torno da interface partícula vegetal e cimento, consequentemente os íons de cálcio podem ser sequestrados nas regiões próximas a esta interface, isso explica a capacidade das partículas vegetais de fixar cálcio na sua superfície [37].

Tabela 4.8. Composição química elementar estimada para compósitos não carbonatados e carbonatados aos 28 dias (MEV/EDS).

Figura	Compósitos	Pontos	Detecção dos elementos químicos (% em massa)					
			C	Al	Si	S	Ca	Fe
Figura 4.18b	Não Carbonatado (CTumi)	1	37,44	2,49	13,68	0,00	39,23	7,16
		2	21,70	2,95	6,26	5,65	63,43	0,00
		3	8,41	1,03	12,13	0,00	63,54	14,89
		4	44,95	0,00	0,00	5,23	49,82	0,00
		5	5,60	0,00	0,00	0,00	75,61	18,79
Figura 4.19b	Carbonatado (CTUcarb)	1	14,89	0,00	8,89	0,00	76,22	0,00
		2	3,64	0,00	5,46	0,00	81,14	9,76
		3	20,41	0,00	1,78	0,00	77,81	0,00
		4	13,61	2,52	0,00	0,00	83,87	0,00
		5	7,04	0,00	5,78	0,00	87,18	0,00

4.4 AVALIAÇÃO DOS COMPÓSITOS EXPOSTOS AO ENVELHECIMENTO NATURAL E CONTROLADO

4.4.1 Difração de raios X

Os resultados das análises de DRX dos compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi), nas Figuras 4.20, 4.21 e 4.22, apresentam, respectivamente, o progresso dos envelhecimentos na carbonatação acelerada, interno e natural externo. Os picos relacionados com a portlandita ($2\theta = 18,1^\circ, 28,7^\circ, 34,1^\circ, 50,8^\circ, 54,3^\circ$ e $64,2^\circ$) tiveram uma redução na intensidade e os relacionados com a calcita ($2\theta = 23,1^\circ, 29,5^\circ, 36,0^\circ, 39,4^\circ, 43,2^\circ, 48,6^\circ$) passaram por um aumento, o que indica o processo de carbonatação dos compósitos. Também houve o surgimento de novos picos de CaCO_3 ($2\theta = 56,6^\circ, 60,7^\circ$ e $64,6^\circ$) principalmente na carbonatação acelerada. Comportamento semelhante foi observado para as amostras dos compósitos cimento-pó de coco *in natura* e para as amostras de pasta de cimento, cujos difratogramas estão, respectivamente, nas Figuras A.1-A.6 (Anexos).

O envelhecimento das amostras de pasta de cimento possibilitou avaliar as mudanças na matriz cimento sem a influência das partículas de pó de coco. Os picos mais representativos da calcita e da portlandita tiveram menor alterações nos compósitos com pó de coco, indicando que o índice de carbonatação dos compósitos

aumenta, afirmando a conclusão da Ramli *et al.* [6] que a profundidade da carbonatação aumenta relativamente com a adesão de fibras de coco. O fenômeno de carbonatação é potencializado devido à alta porosidade destes compósitos, nos quais o CO₂ penetra na matriz cimento e forma o CaCO₃ (reações 2.1-2.3), que preenche os poros no interior do material. As amostras de pasta de cimento apresentaram a menor carbonatação em todos os três tipos de envelhecimento, Figuras A.2, A.4 e A.6 (Anexos).

A carbonatação que apresentou maiores teores foi na acelerada e menores teores no envelhecimento interno. Aos 56 dias, as amostras no interior da câmara sinalizaram uma carbonatação efetiva dos compósitos cimento-pó de coco. As concentrações de CO₂ dentro do interior do laboratório podem ser menores que as presentes no exterior, isso vai depender das condições ambientais. Um comportamento similar foi verificado por John *et al.* [17] em amostras retiradas de uma parede reforçada com fibras de coco. A parede tinha 12 anos de antiguidade, quando foi analisada a carbonatação do lado exterior da parede apresentou um maior grau de carbonatação.

Ao completar os seis meses de envelhecimento natural externo e interno, e 84 dias de carbonatação acelerada. Os compósitos, CTumi e Cnat, apresentaram picos de difração de raios X relativos a etringita, em $2\theta = 9,1^\circ$ e $27,3^\circ$, bem como picos relativos ao gesso em $2\theta = 11,6^\circ$ e $35,5^\circ$. Conforme Taylor *et al.* [85], esses novos picos são de etringita secundária, e segundo John *et al.* [17] os picos de gesso são formados da carbonatação da etringita, esses autores também afirmaram que toda a etringita foi carbonatada. Esse comportamento não foi detectado na pasta de cimento.

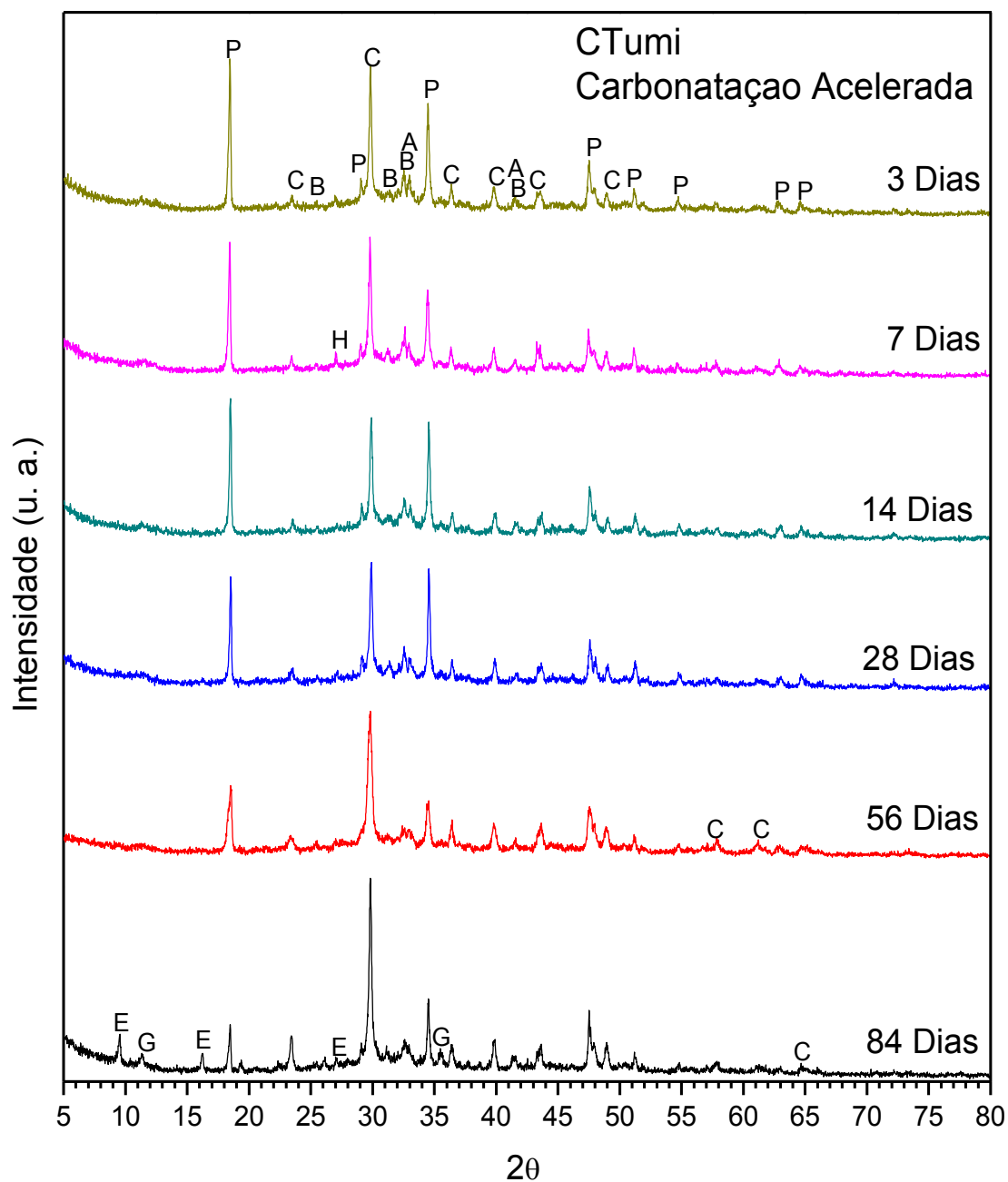


Figura 4.20. Difrátogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a carbonatação acelerado, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita (Ca(OH)_2)

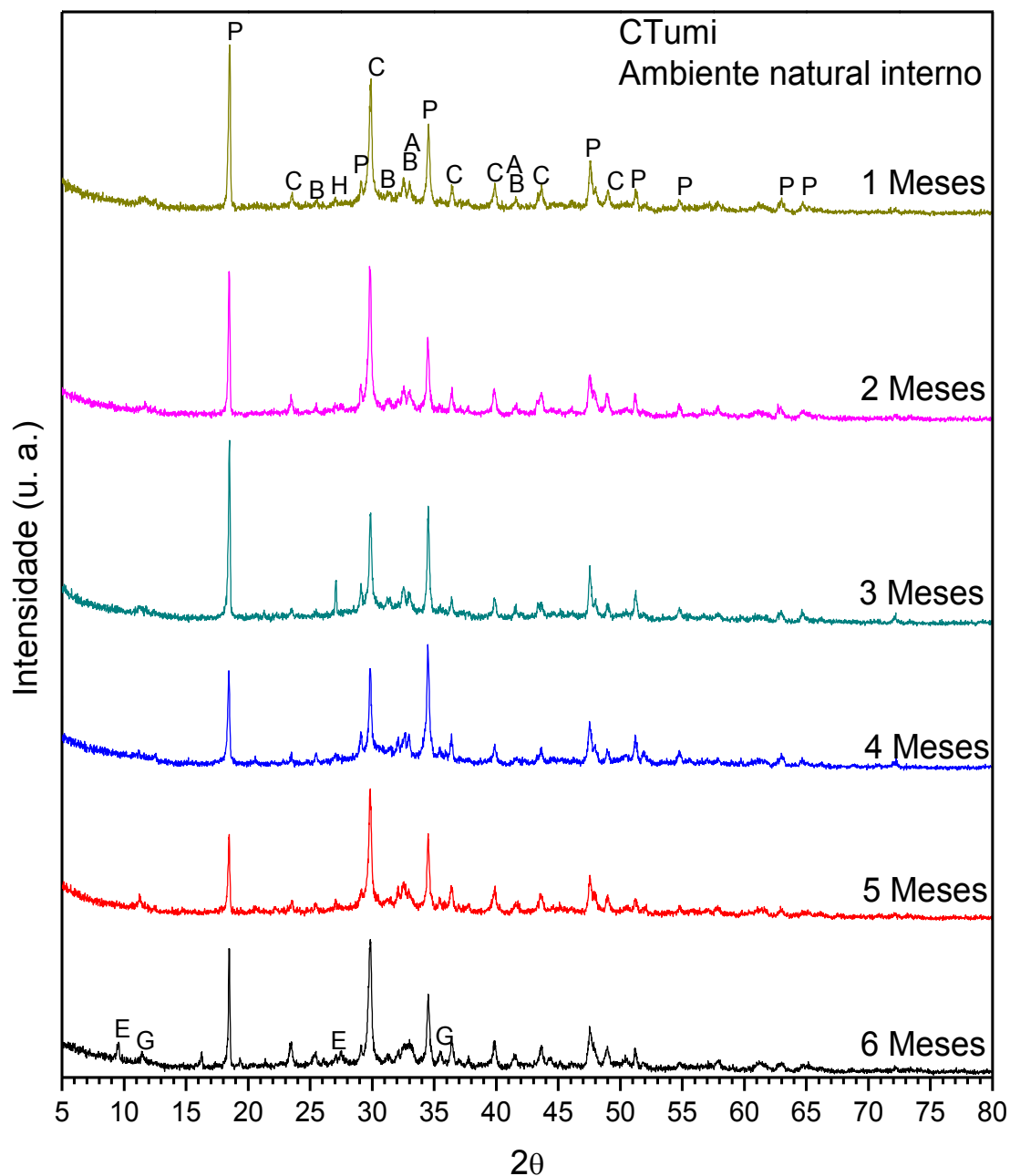


Figura 4.21. Difrátogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a envelhecimento interno, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita (Ca(OH)_2).

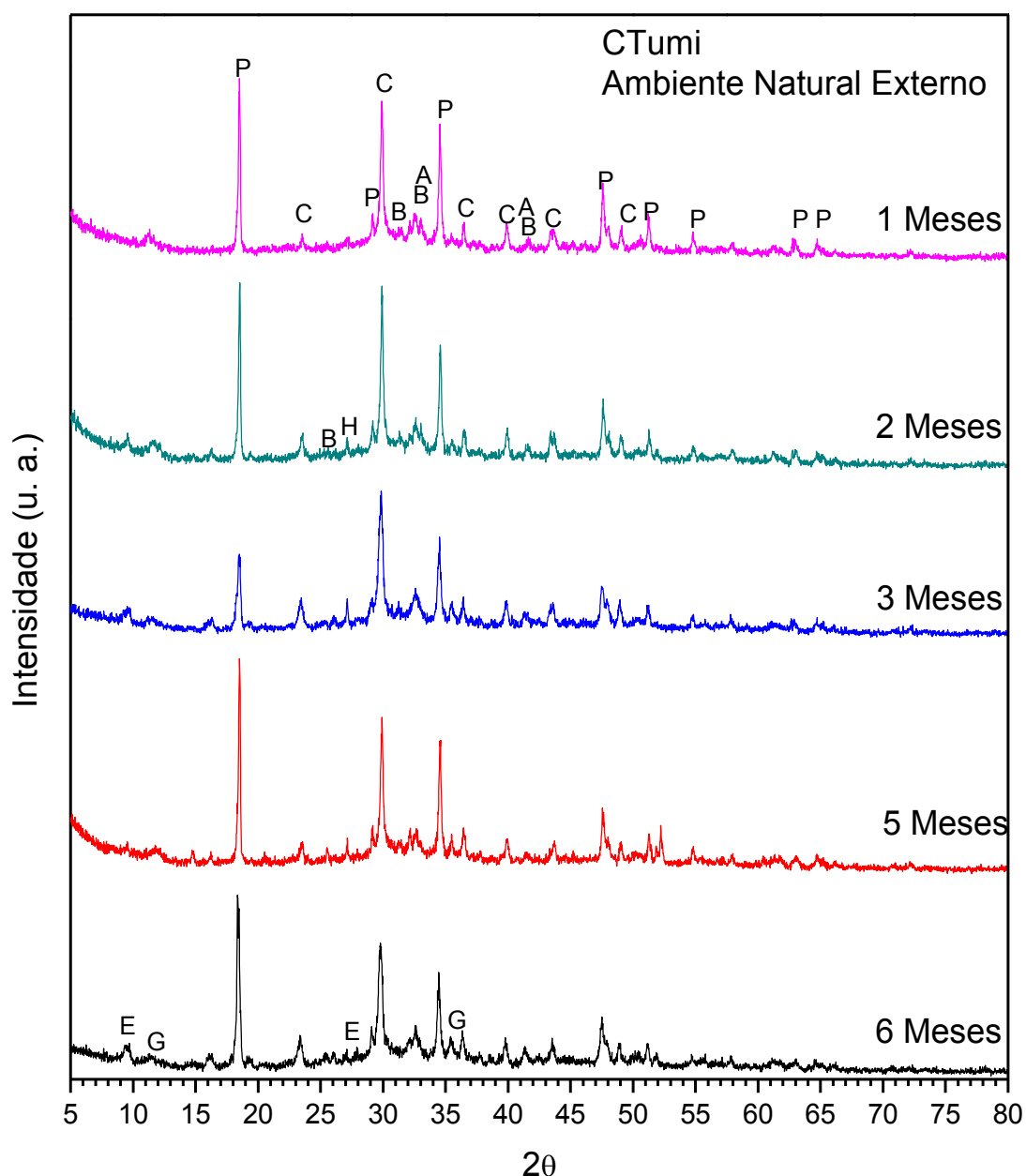
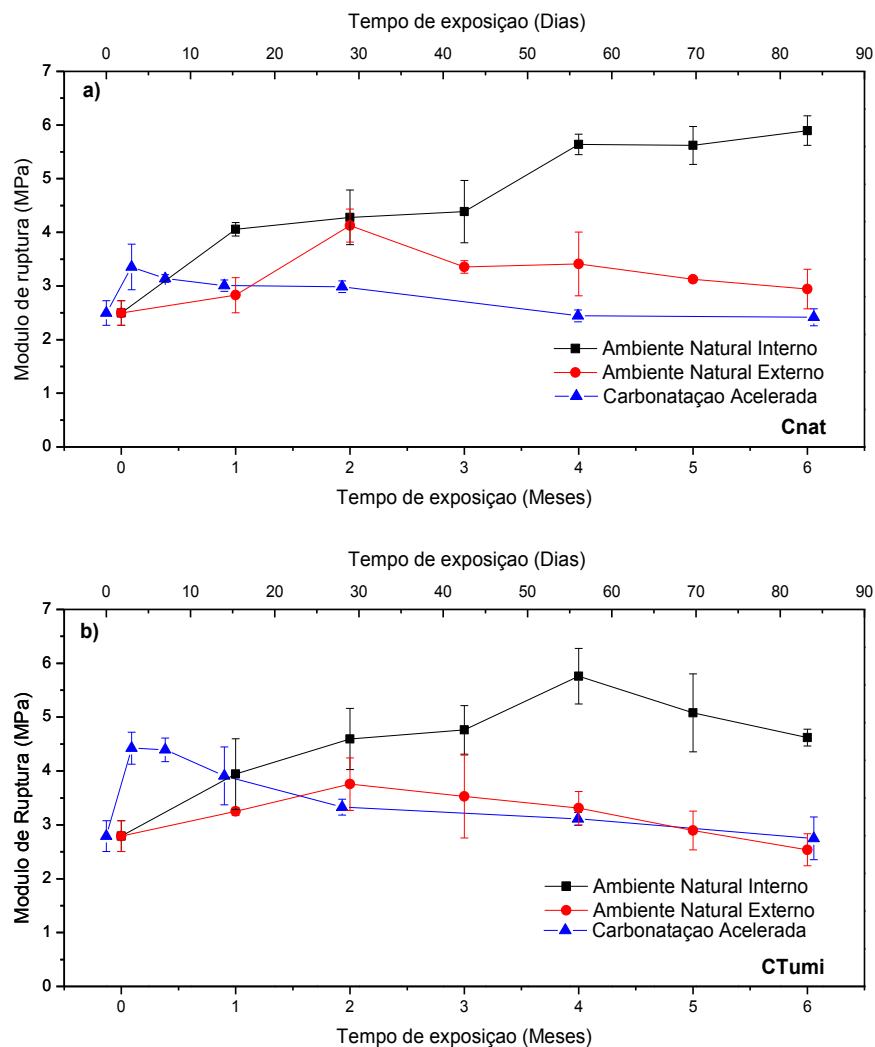


Figura 4.22. Difratomogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco com tratamento de Na_2CO_3 expostas a envelhecimento externo, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita (CaCO_3); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita (Ca(OH)_2)

4.4.2 Propriedades mecânicas e físicas

A evolução do módulo de ruptura (MOR) para os compósitos cimento-pó de coco (CTumi e Cnat) e a pasta de cimento nos envelhecimentos natural externo e interno, e carbonatação acelerada, estão na Figura 4.23 (a evolução do estudo a partir dos 28 dias de cura). Os valores de MOR nos compósitos cimento-pó de coco se mantêm quase constantes no envelhecimento natural externo e na carbonatação

acelerada, somente nas primeiras idades apresentam um aumento, depois os valores de MOR começam a decrescer. Quando os compósitos são expostos aos 6 meses de envelhecimento interno, os valores de MOR apresentam um aumento entre 40-50 % em relação ao valor inicial ou após completar 28 dias de cura saturada. Porém, os compósitos cimento-pó de coco mantêm constante os valores de MOR em comparação com as amostras de pasta de cimento, quando são expostas a condições ambientais de maior degradação do meio ambiente e com uma maior concentração de CO₂. A pasta de cimento reduz o módulo de ruptura em até 56%. Em média 84 dias de carbonatação acelerada apresentam o mesmo efeito que 6 meses de envelhecimento natural externo, quando relacionamos ao MOR.



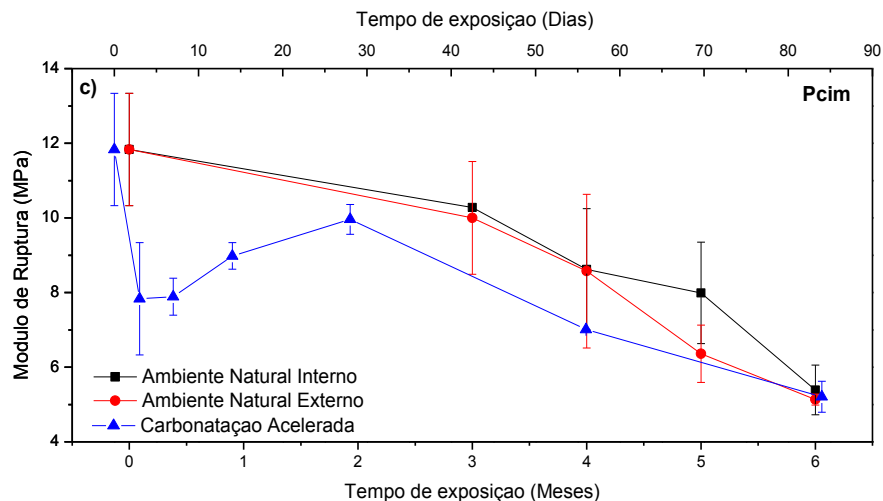


Figura 4.23. Comparação entre os resultados de módulo de ruptura após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.

A evolução das propriedades físicas para os compósitos cimento-pó de coco e da pasta de cimento nos envelhecimentos natural externo e interno, e carbonatação acelerada estão apresentadas nas Figuras 4.24, 4.25 e 4.26. Os compósitos no envelhecimento externo apresentaram uma redução na densidade, mas no envelhecimento interno e na carbonatação acelerada apresentaram aumentos entorno de 7,4% e 16%. A pasta de cimento apresentou um aumento na densidade em todos os ambientes de exposição.

Os valores das propriedades físicas, estão relacionados com a microestrutura e os componentes produzidos na matriz cimento durante o processo de carbonatação. Quando foram colocados os compósitos num ambiente com níveis maiores de CO_2 , se têm uma redução do teor de Ca(OH)_2 e um aumento do teor de CaCO_3 , resultando em compósitos mais densos, menos porosos e com menor capacidade de absorção de água, se comparados com as respectivas amostras aos 28 dias, devido que o CaCO_3 é mais estável e mais denso que o Ca(OH)_2 [1]. Além disso, há uma melhora da interação partícula-matriz. Diferente dos compósitos em um ambiente natural externo, os quais estão expostos a uma maior degradação do meio, o que pode explicar o efeito negativo nas propriedades físicas. A redução da absorção de água e porosidade aparente dos compósitos é creditado ao fato de que o CaCO_3 se precipita nos poros da estrutura da matriz preenchendo os vazios e bloqueando a penetração de água, devido a uma redução do tamanho dos poros [38].

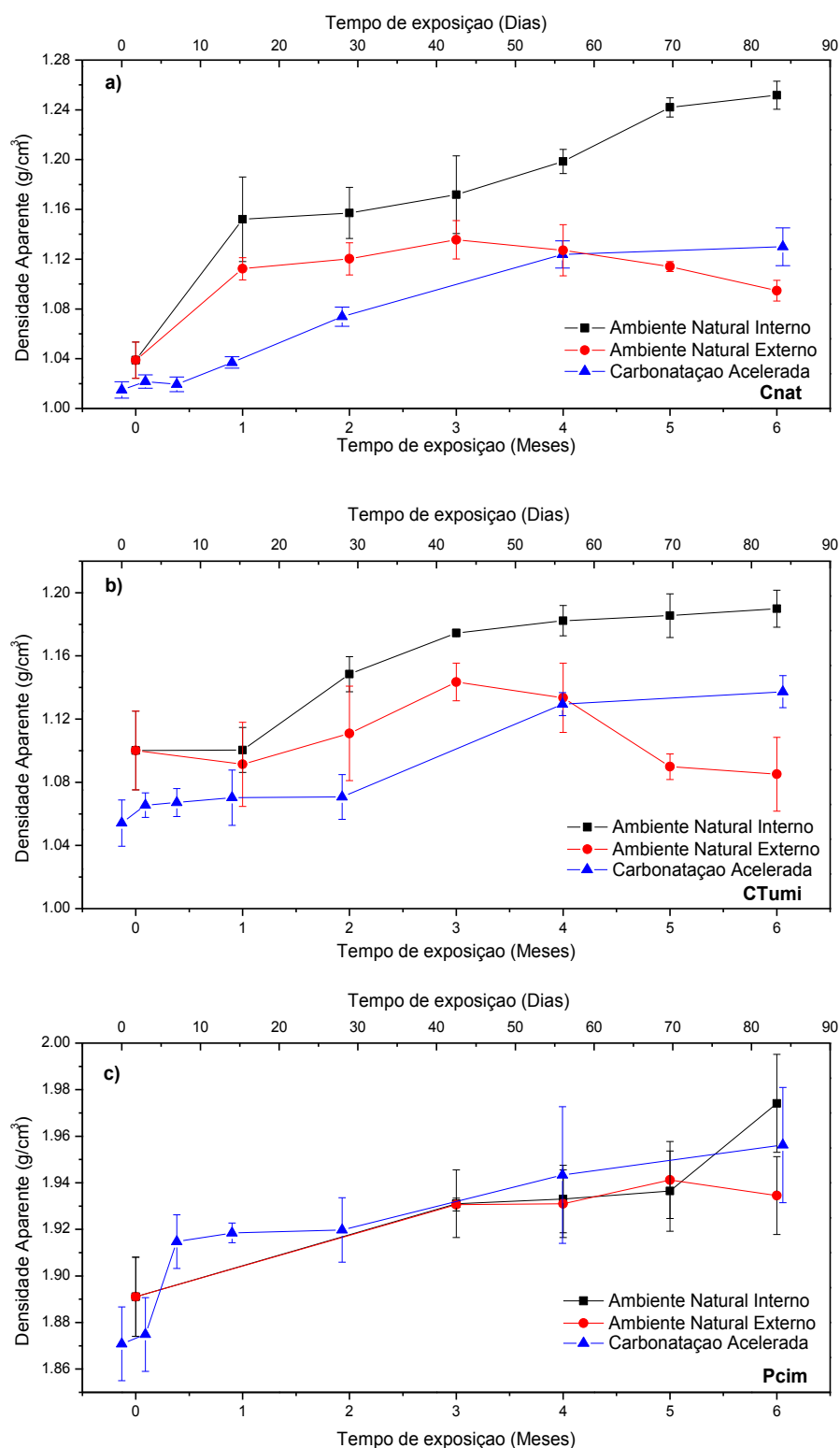


Figura 4.24. Comparação entre os resultados de densidade aparente após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.

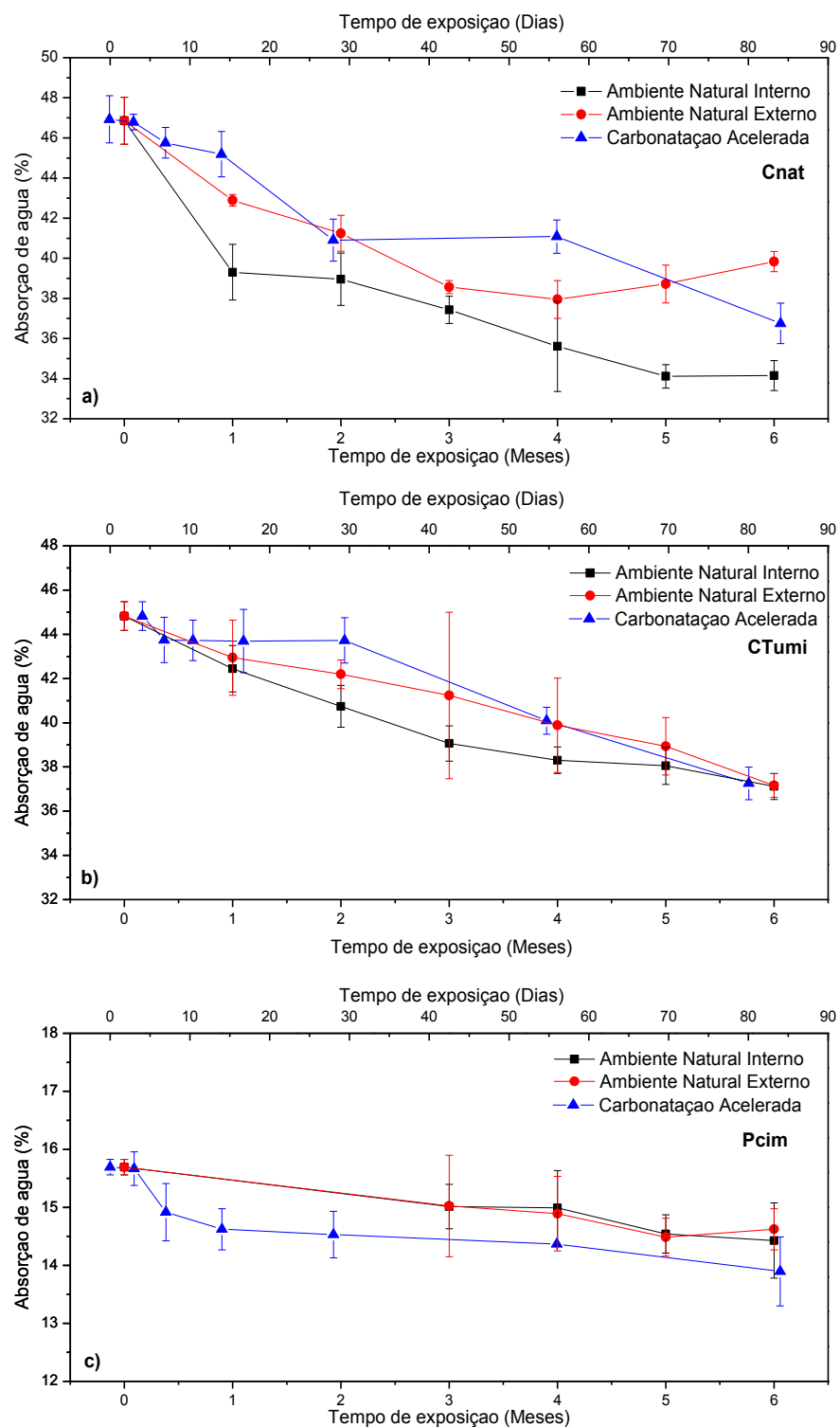


Figura 4.25. Comparação entre os resultados de absorção de água após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.

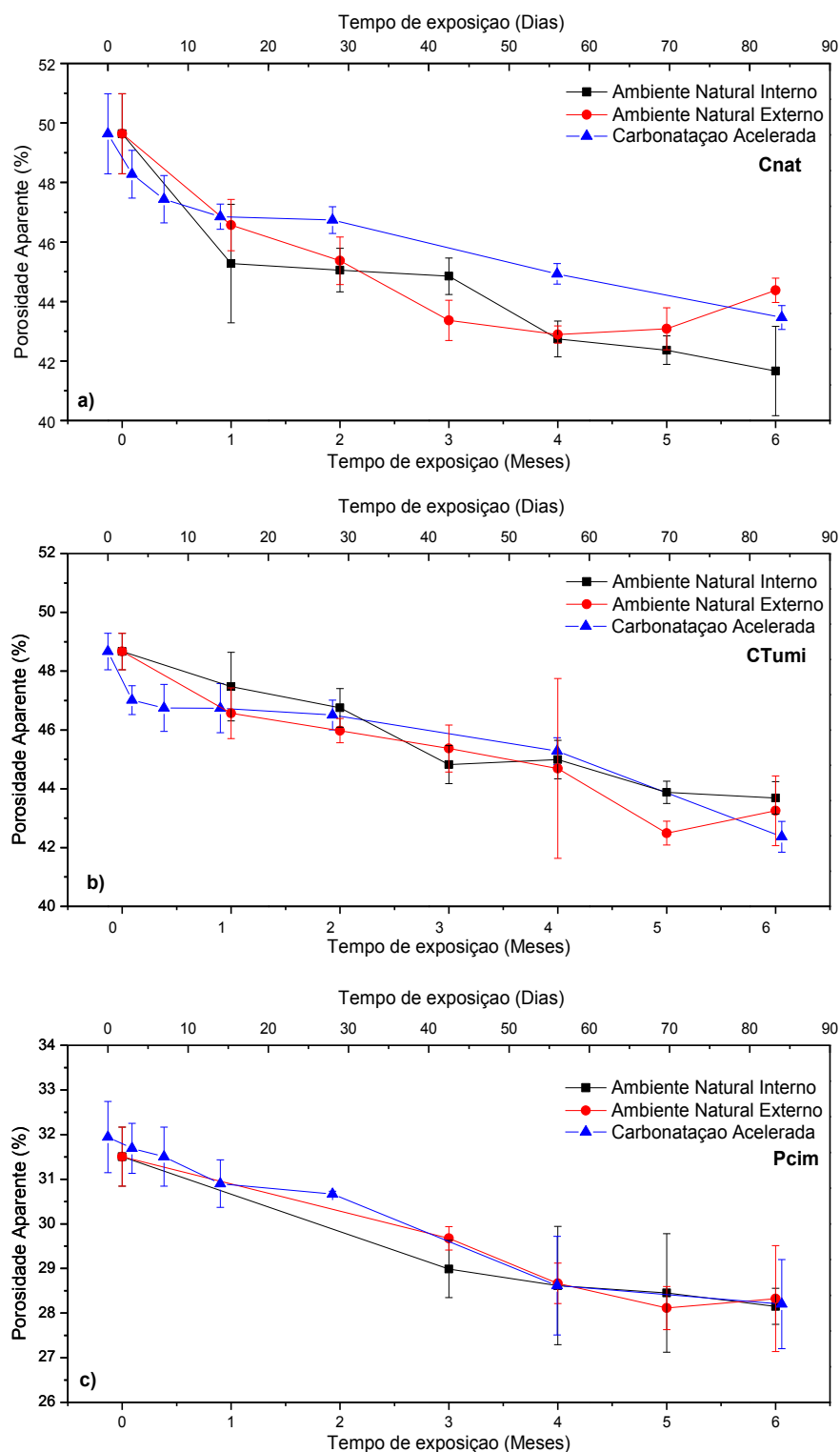


Figura 4.26. Comparação entre os resultados de porosidade aparente após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat, b) CTumi e c) Pcim.

As reações de carbonatação mostram que o CO_2 foi capturado para produzir CaCO_3 como um produto de carbonatação. Além disso, a água liberada pelo hidróxido de cálcio e C-S-H na carbonatação pode contribuir na hidratação do cimento não

hidratado [86]. Por esta razão, foi calculado o ganho de massa dos compósitos submetidos a carbonatação acelerada.

Os resultados da mudança em massa durante a carbonatação são apresentados na Figura 4.27. Observa-se elevação no percentual de massa de uma forma contínua. Os compósitos tiveram um maior ganho de massa em comparação com a pasta de cimento, devido que a pasta de cimento é um material mais denso e com uma menor porosidade. Nos compósitos cimento-pó de coco houve maior absorção de água causada pelo aumento da porosidade dos compósitos.

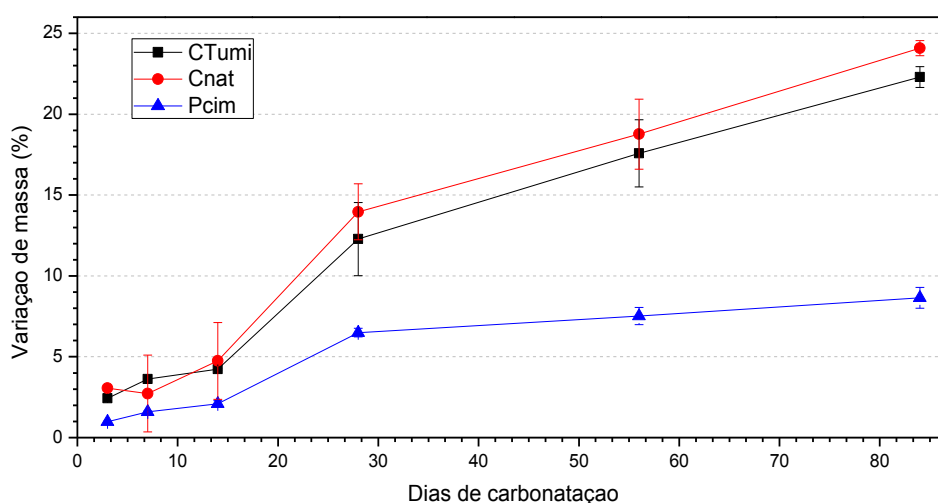


Figura 4.27. Resultados da variação de massa durante a carbonatação acelerada, onde CTumi, Cnat e Pcim são compósitos tratados com uma solução de Na_2CO_3 , *in natura* e pasta de cimento respectivamente.

Nos estudos de Toledo Filho *et al.* [9] e Almeida *et al.* [1] compósitos a base de cimento e reforçados com fibras de sisal e de coco tem um comportamento similar com o presente trabalho. Esses autores explicam que o material envelhecido aumenta as propriedades físicas e que isso é atribuído à eliminação do hidróxido de cálcio, devido a exposição das amostras à carbonatação acelerada.

A Figura 4.28 apresenta a velocidade de onda ultrassônica após o envelhecimento interno e carbonatação acelerada, para os compósitos cimento-pó de coco. No envelhecimento interno, a velocidade de onda ultrassônica tem seu maior aumento no primeiro mês, após esse tempo permanece quase constante, diferente na carbonatação acelerada, esse aumento ocorre na faixa de tempo entre 21 a 56 dias, um aumento que atinge até 60% de seu valor inicial.

Em média, 56 dias de carbonatação acelerada apresenta o mesmo efeito que 4 meses de envelhecimento interno, após esse período, os valores de velocidade de onda ultrassônica se estabilizam em ambas condições.

Como pode-se observar na Figura 4.28, a velocidade de onda ultrassônica incrementa relativamente com o tempo que as amostras são expostas à carbonatação acelerada. Segundo Popovics [60], as medidas de ultrassom estão altamente relacionadas com a densidade do material. Hernandez *et al.* [82] relaciona o aumento das medidas de ultrassom com a diminuição da porosidade e da absorção de água, desenvolveram fórmulas matemáticas para ter uma estimativa dessas propriedades a partir dos valores de ultrassom.

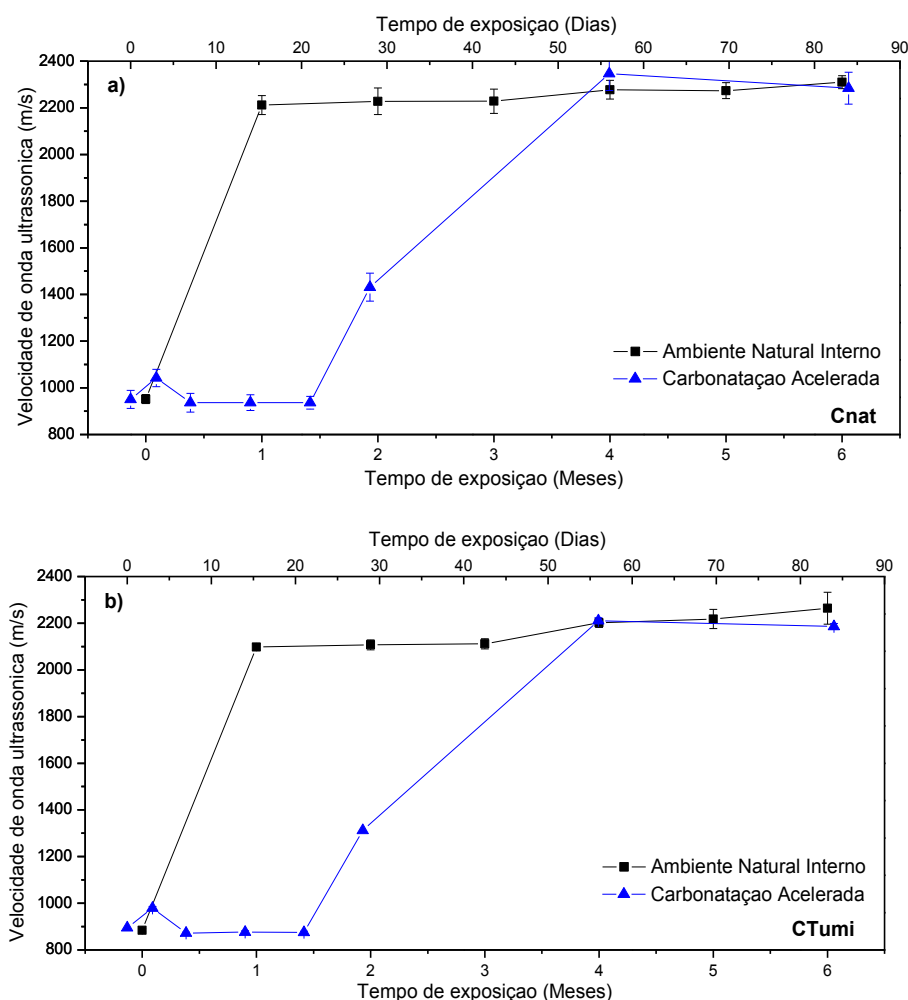


Figura 4.28. Comparação entre os resultados de velocidade de onda ultrassônica após o envelhecimento natural interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.

Uma das maiores vantagens deste teste é a obtenção de resultados imediatos e a facilidade de implementação do aparelho. Como foi mencionado anteriormente, o

ultrassom é utilizado principalmente para calcular a resistência à compressão dos materiais, portanto também está relacionado com as propriedades elásticas dos materiais à base de cimento. É possível calcular o módulo de elasticidade (MOE). O MOE foi calculado com ajuda do software Punditlink, onde os resultados são mostrados na Figura 4.29. Dessa forma, o incremento dos valores de MOE está associado ao aumento das medidas de ultrassom. O mesmo comportamento foi observado por Pham [86] ao colocar corpos de prova de argamassa por 32 dias dentro de uma câmara com uma concentração de 20% de CO_2 , onde os valores de MOE e velocidade de onda ultrassônica aumentaram relativamente com o tempo de exposição.

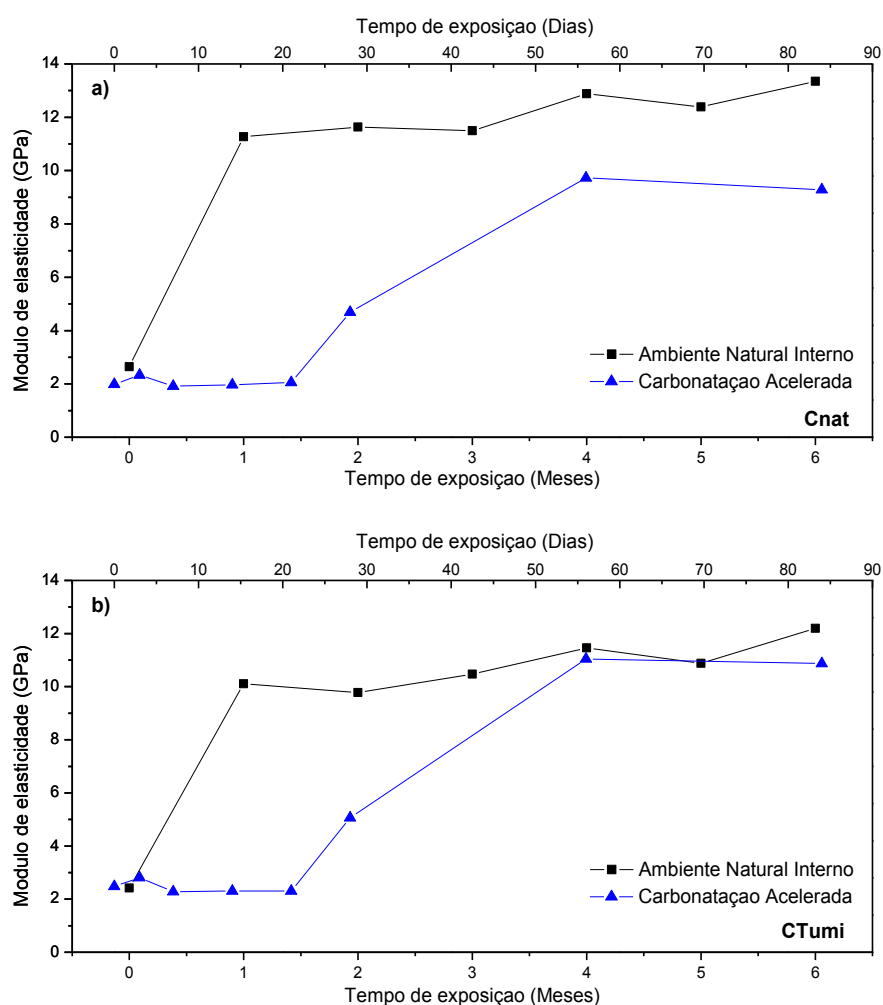
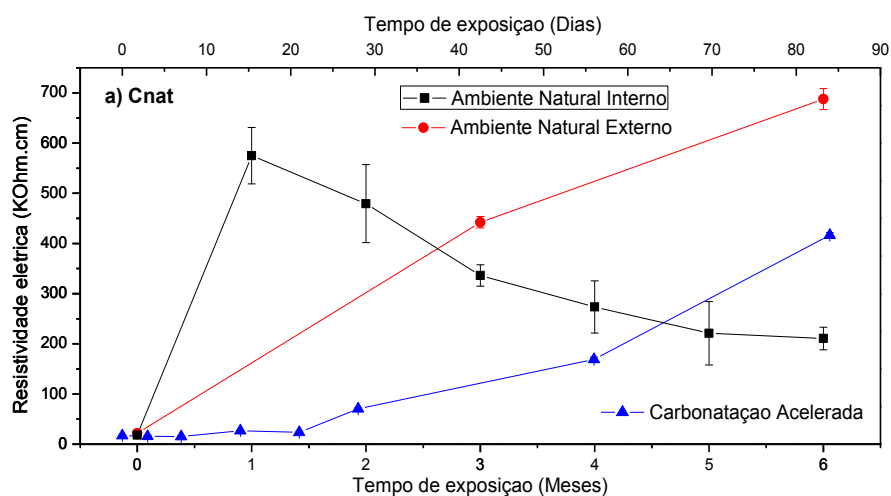


Figura 4.29. Comparação entre os resultados de módulo de elasticidade após o envelhecimento natural interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.

4.4.3 Medidas superficiais de resistividade elétrica

As medições superficiais de resistividade elétrica são apresentadas na Figura 4.30, após o envelhecimento natural interno e externo, e carbonatação acelerada, para os

compósitos cimento-pó de coco. No envelhecimento natural interno, o valor da resistividade aumenta nos primeiros meses, e com o transcurso do tempo esses valores decrescem, diferente com o envelhecimento natural externo e a carbonatação acelerada, onde os valores de resistividade aumentam em 96% de seu valor inicial da exposição aos diferentes ambientes. Mas, na pasta de cimento os valores de resistividade foram elevados para o envelhecimento natural interno em comparação com natural externo como é mostrado na Figura A.7 (Anexos). Segundo Rajamma *et al.* [55] o aumento da resistividade elétrica está relacionado com a diminuição do volume de poros e o conteúdo de água dos materiais à base de cimento, onde esse comportamento reflete nas propriedades físicas que apresentam os compósitos cimento-pó de coco. Os corpos de prova quando foram colocados no ambiente de laboratório (interno), onde a percentagem de umidade é mais elevada, apresentaram dificuldade na secagem natural das amostras e consequentemente aumentou a condutividade das mesmas, o que leva a baixos valores de resistividade elétrica. Por isso, os percentuais calculados por termogravimetria referentes à taxa de Ca(OH)_2 é mais elevado para os compósitos no ambiente interno. A carbonatação provoca um endurecimento da superfície dos materiais à base de cimento, o que leva num aumento significativo da resistividade elétrica superficial [48, 51], isso explica o aumento da resistividade elétrica nos ambientes onde as amostras estão mais expostas ao efeito da carbonatação. A carbonatação afeta principalmente a superfície dos materiais à base de cimento, a resistividade pode ser uma medida de monitoramento útil para avaliar o desempenho de compósitos de matriz cimento.



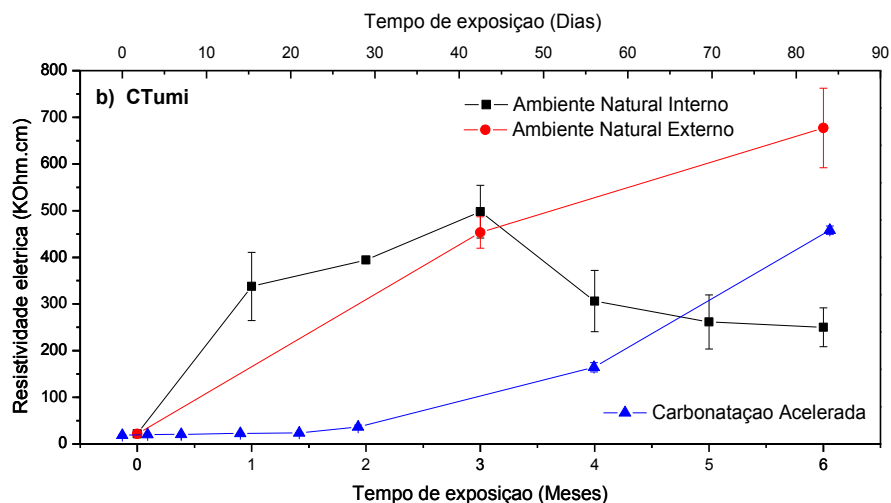


Figura 4.30. Resultados de resistividade elétrica após o envelhecimento natural externo e interno em meses e carbonatação acelerada em dias, para as amostras a) Cnat e b) CTumi.

Assim, como no período de cura, o aumento da resistividade elétrica está relacionado com o aumento da velocidade de onda ultrassônica, a Figuras A.8 mostra o aumento dessas medidas dos corpos de prova expostos a carbonatação acelerada. Segundo Carvalho [83], o aumento da resistividade elétrica e a velocidade de onda ultrassônica em função do tempo indicam o resultado da cinética de hidratação do cimento.

4.4.4 Análise termogravimétrica (TG/DTG)

A Figura 4.31, mostra as curvas TG e DTG para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi), após 6 meses de envelhecimento natural externo e interno e 84 dias de carbonatação acelerada.

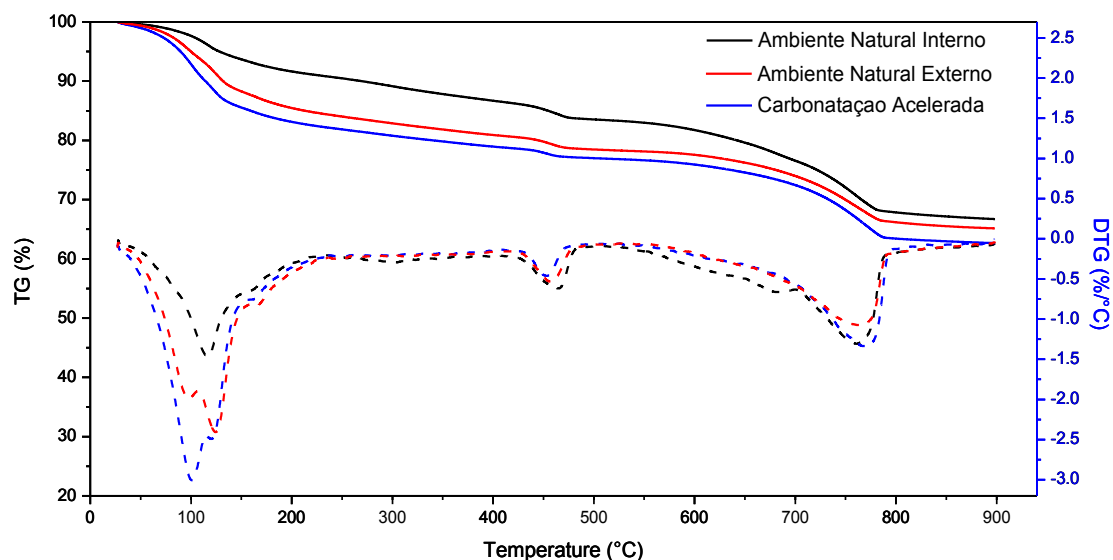


Figura 4.31. Análise termogravimétrica (TG/DTG), após 6 meses de envelhecimento

natural externo, interno e 84 dias de carbonatação acelerada, para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi).

Ao aplicar a mesma abordagem da secção 4.3.1 e lembrando que a perda de massa entre os picos 400-500 °C é atribuída à desidroxilação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (CH) e o pico entre 600-750 °C corresponde a descarbonatação do CaCO_3 (CC), se têm os dados de perda de massa das curvas de TG na tabela 4.9 para as diferentes condições de envelhecimento interno e externo e carbonatação acelerada. Os percentuais de CH e CC foram estimados usando as equações 3.13 e 3.14 partindo-se dos percentuais de perda de massa da TG, e também são apresentados na tabela 4.9. A perda de massa a 100 °C está associada a remoção da água dos poros, segundo os dados de DTG as amostras expostas dentro da câmara de carbonatação tiveram um maior pico em aproximadamente 100 °C como consequência da uma maior saturação de seus poros quando foram colocadas no interior da câmara.

A relação CC/CH foi maior para os compósitos expostos a carbonatação acelerada sendo de 3,3. Para o envelhecimento natural externo e interno foi de 2,4 e 2,3 respectivamente. O que significa um maior grau de carbonatação para os compósitos submetidos a carbonatação acelerada.

Tabela 4.9. Dados da análise termogravimétrico TG após 6 meses de envelhecimento natural externo e interno e 84 dias de carbonatação acelerada, para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi).

Condição de envelhecimento	Perda de massa (%)		CH de TG (%)	CC de TG (%)
	L ₁	L ₂		
Interno	3,16	13,38	12,99	30,37
Natural externo	2,45	10, 74	10,07	24,38
Carbonatação acelerada	1,95	11,54	8,01	26,2

L₁-CH-Ca(OH)₂, L₂-CC-CaCO₃

4.4.5 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As micrografias observadas nas Figuras 4.32 e 4.33 foram obtidas por MEV em modo de elétrons secundários acompanhadas com medições de EDS. As micrografias obtidas da superfície da fratura após os ensaios mecânicos realizados com 6 meses de envelhecimento natural interno e aos 84 dias de carbonatação acelerada, dos compósitos cimento-pó de coco (CTumi). A superfície da fratura nas micrografias não apresentaram diferenças em ambas condições, em comparação com os compósitos aos 28 dias de cura que parecem ser compósitos mais densos e menos porosos, atribuído aos processos da carbonatação que eleva o teor de calcita e diminui o teor de portlandita [37].

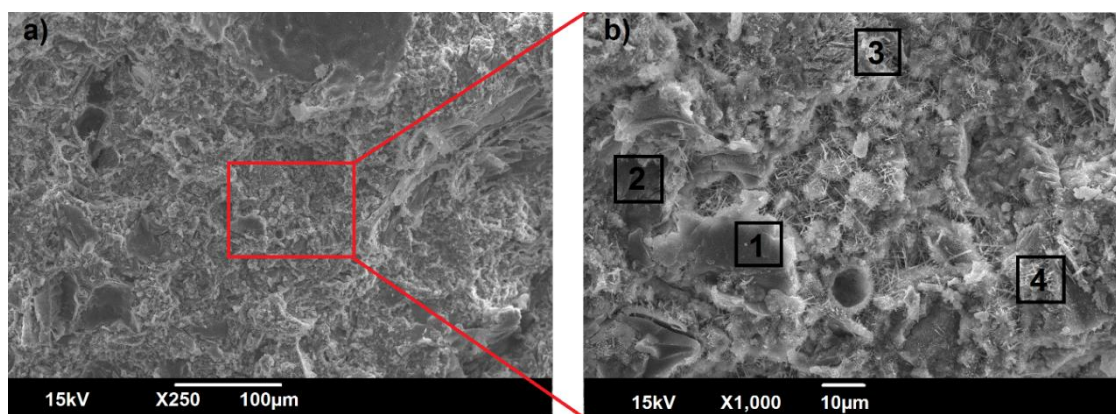


Figura 4.32. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos cimento-pó de coco (CTumi) aos 6 meses de envelhecimento natural interno, com magnificação em 250x e 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.

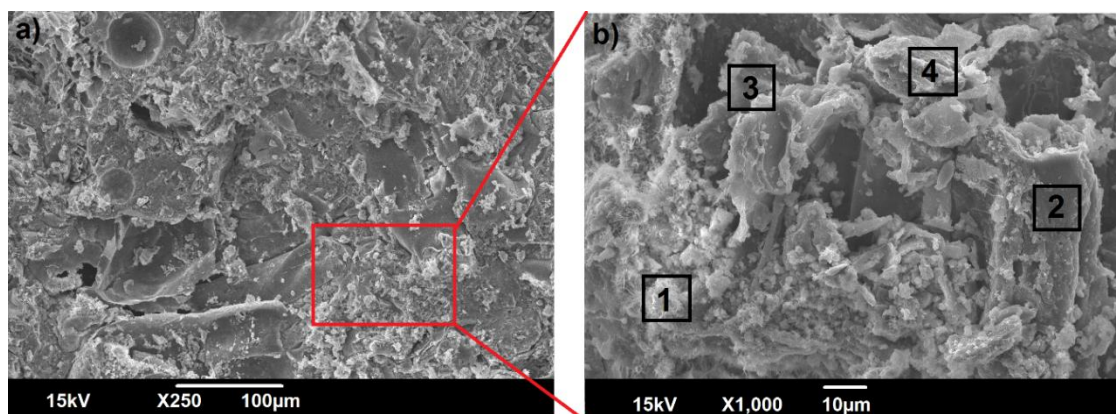


Figura 4.33. Imagens MEV da superfície da fratura de compósitos cimento-pó de coco (CTumi) aos 84 dias de carbonatação acelerada, com magnificação em 250x e 1000x. Os pontos analisados com EDS são ressaltados. O quadro vermelho representa a área analisada com EDS.

Tabela 4.10. Composição química elementar estimada para os compósitos cimento-pó de coco tratadas com uma solução de Na_2CO_3 (CTumi) após 6 meses de envelhecimento natural externo, interno e 84 dias de carbonatação acelerada (MEV/EDS).

Figura	Tipo de envelhecimento	Pontos	Detecção dos elementos químicos (% em massa)						
			C	Na	Al	Si	K	Ca	Fe
Figura 4.32	Interno	1	32,96	0,00	4,92	12,63	0,25	48,57	0,68
		2	4,39	0,00	1,11	14,26	2,15	68,60	9,48
		3	10,02	0,00	4,73	19,64	2,10	63,51	0,00
		4	10,60	1,61	2,36	28,48	0,79	50,52	5,65
Figura 4.33	Carbonatação acelerada	1	15,15	0,00	5,47	6,29	0,70	64,54	7,84
		2	80,26	0,68	2,27	2,49	0,00	14,30	0,00
		3	27,97	2,82	0,79	1,78	0,00	66,63	0,00
		4	55,59	0,00	3,35	1,39	0,00	38,90	0,77

A tabela 4.10 mostra uma estimativa dos elementos químicos dos pontos analisados com EDS nas micrografias anteriores. A amostra do ambiente interno apresenta um maior percentual de silício e potássio em comparação com a carbonatação acelerada, devido que a carbonatação reduz a formação de silicatos, além de transformar a etringita em gesso. Os percentuais de carbono são menores no envelhecimento interno em comparação com as amostras submetidas à carbonatação acelerada, isso pode ser atribuído a uma maior cristalização da celulose presente no pó de coco.

5. CONCLUSÕES

A presença de pó coco em materiais à base de cimento em comparação com a pasta de cimento retardam os processos de hidratação do cimento conforme os resultados de resistividade elétrica, e as medidas de ultrassom. Ambas apresentaram um comportamento similar ao apresentado nas curvas de cinética de hidratação do cimento, este retardo na hidratação leva a uma diminuição da densidade, o que contribui na redução de suas propriedades mecânicas.

O tratamento de carbonatação acelerada durante as primeiras idades de cura dos compósitos cimento-pó de coco se apresenta como uma boa iniciativa da utilização do CO_2 e uma interessante maneira de diminuir prematuramente a alcalinidade da matriz cimento, pela redução do teor de Ca(OH)_2 . Este tratamento aumenta a densidade, porosidade e desempenho mecânico dos compósitos com adição de pó de coco.

O teste com fenolftaleína e as análises do valor de pH dos poros da solução, podem ser usados para estimar o grau de carbonatação dos compósitos de matriz cimento, mas não apresentam dados complexos.

A interação entre a diminuição do teor de Ca(OH)_2 e o aumento de teor de CaCO_3 foi discutido com os resultados de análise térmica e difração de raios X. Nas curvas de DTG há uma região de perda de massa no pico em torno à 700°C que está relacionado com o processo de descarbonatação e apresenta os maiores valores de perda de massa para os compósitos carbonatados e submetidos em condição de cura saturada úmida. Estes compósitos apresentaram o maior teor de carbonatos formados a partir do hidróxido de cálcio e do C-S-H.

As análises da superfície da fratura através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostraram para os compósitos carbonatados morfologias em camadas sobre sua superfície, provavelmente CaCO_3 , o que também pode se confirmar com o aumento de teor do elemento cálcio nas análises com EDS. O CaCO_3 se precipita nos poros, preenchendo os vazios, impedindo a infiltração de água além de promover a densificação da matriz cimento.

O estudo da carbonatação acelerada simulou um ambiente em condições saturada de CO_2 em laboratório durante 84 dias, sendo de suma importância para poder

extrapolar os resultados experimentais para casos reais. Na maioria dos resultados verifica-se similaridade com os resultados de envelhecimento externo e interno ao terminar o tempo de exposição em cada ambiente que correspondeu a 6 meses. Assim, foi possível acelerar os processos de carbonatação nos compósitos cimento-pó de coco através da carbonatação acelerada.

6. REFERÊNCIAS

- [1] A. E. F. S. Almeida, G. H. D. Tonoli, S. F. Santos, and H. S. Jr, "Improved durability of vegetable fiber reinforced cement composite subject to accelerated carbonation at early age," *Cement & Concrete Composites*, vol. 42, pp. 49-58, 2013.
- [2] G. A. M. Brasileiro, J. A. R. Vieira, and L. S. Barreto, "Use of coir pith particles in composites with Portland cement," *Journal of Environmental Management*, vol. 131, pp. 228-238, 2013.
- [3] FAO. (2015). *Food and Agriculture Organization of the United Nations-Database agricultural – Production – Crops primary – Coconut*. Available: <http://faostat.fao.org>
- [4] Z. Belouadah, A. Ati, and M. Rokbi, "Characterization of new natural cellulosic fiber from *Lygeum spartum* L," *Carbohydrate Polymers*, vol. 134, pp. 429-437, 2015.
- [5] S. R. Karade, "Cement-bonded composites from lignocellulosic wastes," *Construction and Building Materials*, vol. 24, pp. 1323–1330, 2010.
- [6] M. Ramli, W. H. Kwan, and N. F. Abas, "Strength and durability of coconut-fiber-reinforced concrete in aggressive environments," *Construction and Building Materials*, vol. 38, pp. 554-566, 2013.
- [7] A. O. Olorunnisola, "Effects of husk particle size and calcium chloride on strength and sorption properties of coconut husk–cement composites," *Industrial Crops and Products*, vol. 29, pp. 495-501, 2009.
- [8] N. J. Rodríguez, M. Yáñez-Limón, F. A. Gutiérrez-Miceli, O. Gomez-Guzman, T. P. Matadamas-Ortiz, L. Lagunez-Rivera, *et al.*, "Assessment of coconut fibre insulation characteristics and its use to modulate temperatures in concrete slabs with the aid of a finite element methodology," *Energy and Buildings*, vol. 43, pp. 1264-1272, 6// 2011.
- [9] R. D. Tolêdo Filho, K. Ghavami, G. L. England, and K. Scrivener, "Development of vegetable fibre-mortar composites of improved durability," *Cement & Concrete Composites*, vol. 25, pp. 185–196, 2003.

- [10] M. Boltryk and E. Pawluczuk, "Properties of a lightweight cement composite with an ecological organic filler," *Construction and Building Materials*, vol. 51, pp. 97-105, 1/31/ 2014.
- [11] M. B. Ali, R. Saidur, and M. S. Hossain, "A review on emission analysis in cement industries," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, pp. 2252-2261, 6// 2011.
- [12] C. Shi, D. Wang, F. He, and M. Liu, "Weathering properties of CO₂-cured concrete blocks," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 65, pp. 11-17, 2012.
- [13] O. Faruk, A. K. Bledzki, H.-P. Fink, and M. Sain, "Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010," *Progress in Polymer Science*, vol. 37, pp. 1552-1596, 11// 2012.
- [14] J. Torkaman, A. Ashori, and A. Sadr Momtazi, "Using wood fiber waste, rice husk ash, and limestone powder waste as cement replacement materials for lightweight concrete blocks," *Construction and Building Materials*, vol. 50, pp. 432-436, 1/15/ 2014.
- [15] S. Holmberg, K. Persson, and H. Petersson, "Nonlinear mechanical behaviour and analysis of wood and fibre materials," *Computers & Structures*, vol. 72, pp. 459-480, 8// 1999.
- [16] J. Rout, S. S. Tripathy, S. K. Nayak, M. Misra, and A. K. Mohanty, "Scanning electron microscopy study of chemically modified coir fibers," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 79, pp. 1169-1177, 2001.
- [17] V. M. John, M. A. Cincotto, C. Sjöström, V. Agopyan, and C. T. A. Oliveira, "Durability of slag mortar reinforced with coconut fibre," *Cement & Concrete Composites*, vol. 27, pp. 565-574, 2005.
- [18] Z. Liao, Z. Huang, H. Hu, Y. Zhang, and Y. Tan, "Microscopic structure and properties changes of cassava stillage residue pretreated by mechanical activation," *Bioresource Technology*, vol. 102, pp. 7953-7958, 2011.
- [19] S. Pingali, H. O'Neill, Y. Nishiyama, L. He, Y. Melnichenko, V. Urban, *et al.*, "Morphological changes in the cellulose and lignin components of biomass occur at different stages during steam pretreatment," *Cellulose*, vol. 21, pp. 873-878, 2014.

- [20] D. Sedan, C. Pagnoux, A. Smith, and T. Chotard, "Mechanical properties of hemp fibre reinforced cement: Influence of the fibre/matrix interaction," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 28, pp. 183-192, 2008.
- [21] H. Carasek, "Materiais de construção civil e princípios de ciência e engenharia de materiais," *São Paulo, IBRACON*, vol. 2, p. 1721, 2007.
- [22] E. Silva, M. Marques, and C. Fornari Junior, "Application of coconut fiber in cementitious matrix," *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental*, vol. 8, pp. 1555-1561, 2012.
- [23] E. Y. A. Okino, M. R. d. Souza, M. A. E. Santana, M. V. d. S. Alves, M. E. d. Sousa, and D. E. Teixeira, "Cement-bonded wood particleboard with a mixture of eucalypt and rubberwood," *Cement & Concrete Composites*, vol. 26, pp. 729-734, 2004.
- [24] E. Aamr-Day, T. Langlet, A. Benazzouk, and M. Quéneudec, "Feasibility study of lightweight cement composite containing flax by-product particles: Physico-mechanical properties," *Cement & Concrete Composites*, vol. 30, pp. 957–963, 2008.
- [25] C. Asasutjarit, J. Hirunlabh, J. Khedari, S. Charoenvai, B. Zeghmami, and U. C. Shin, "Development of coconut coir-based lightweight cement board," *Construction and Building Materials*, vol. 21, pp. 277-288, 2007.
- [26] Alida Abdullah, Shamsul Baharin Jamaludin, Mazlee Mohd Noor, and K. Hussin, "Composite Cement Reinforced Coconut Fiber: Physical and Mechanical Properties and Fracture Behavior," *Australian Journal of Basic and Applied Sciences*, vol. 5, pp. 1228-1240, 2011.
- [27] C. R. Martins and L. A. Jesus Junior. (2011). *Evolution of Coconut Production in Brazil and International Trade e Panorama 2010*. In: *Aracaju: Coastal Plains Embrapa*. Available: <http://www.cpatc.embrapa.br/publicacoes_2011/doc_164.pdf>
- [28] R. E. S. Fontenele, "Cultura do Coco no Brasil: Caracterização do Mercado Atual e Perspectivas Futuras," presented at the XLIII CONGRESSO DA SOBER, Instituições, Eficiência, Gestão e Contratos no Sistema Agroindustrial, Ribeirão Preto, Brasil, 2005.
- [29] J. E. G. Vam Dam, M. J. A. Van Den Oever, E. R. P. Keusers, J. Van Der Putten, C. Anayron, F. Josol, *et al.*, "Process for production oh high density/high perfomance binderless boards from whole coconut husk Part: 2: Coconut husk

- morphology, composition and properties " *Industrial Crops and Products*, vol. 24, pp. 96-104, 2006.
- [30] A. I. S. Brígida, V. M. A. Calado, L. R. B. Gonçalves, and M. A. Z. Coelho, "Effect of chemical treatments on properties of green coconut fiber," *Carbohydrate Polymers*, vol. 79, pp. 832-838, 2010.
 - [31] M. F. Rosa, E. S. Medeiros, J. A. Malmonge, K. S. Gregorski, D. F. Wood, L. H. C. Mattoso, *et al.*, "Cellulose nanowhiskers from coconut husk fibers: Effect of preparation conditions on their thermal and morphological behavior," *Carbohydrate Polymers*, vol. 81, pp. 83-92, 2010.
 - [32] J. M. L. Reis, "Fracture and flexural characterization of natural fiber-reinforced polymer concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 20, pp. 673-678, 11// 2006.
 - [33] K. Gunasekaran, P. S. Kumar, and M. Lakshmipathy, "Mechanical and bond properties of coconut shell concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 25, pp. 92-98, 1// 2011.
 - [34] M. Frías and S. Goñi, "Accelerated carbonation effect on behaviour of ternary Portland cements," *Composites Part B: Engineering*, vol. 48, pp. 122-128, 2013.
 - [35] J. P. Broomfield, "Corrosion rate measurements in reinforced concrete structures by a linear polarization device," *ACI Special Publication*, vol. 151, pp. 163-182, 1994.
 - [36] M. Sanjuan, C. Andrade, and M. Cheyrezy, "Concrete carbonation tests in natural and accelerated conditions," *Advances in Cement Research*, vol. 15, pp. 171-180, 2003.
 - [37] S. F. Santos, R. Schmidt, A. E. F. S. Almeida, G. H. D. Tonoli, and H. S. Jr, "Supercritical carbonation treatment on extruded fibre–cement reinforced with vegetable fibres," *Cement & Concrete Composites*, vol. 56, pp. 84–94, 2015.
 - [38] V. D. Pizzol, L. M. Mendes, L. Frezzatti, H. Savastano Jr, and G. H. D. Tonoli, "Effect of accelerated carbonation on the microstructure and physical properties of hybrid fiber-cement composites," *Minerals Engineering*, vol. 59, pp. 101-106, 2014.
 - [39] C. J. Goodbrake, J. F. Young, and R. L. Berger, "Reaction of Hydraulic Calcium Silicates with Carbon Dioxide and Water," *Journal of the American Ceramic Society* vol. 62, pp. 488-491, 1979.

- [40] J. Jerga, "Physico-mechanical properties of carbonated concrete," *Construction and Building Materials*, vol. 18, pp. 645-652, 11// 2004.
- [41] H. Qi, P. A. Cooper, and H. Wan, "Effect of carbon dioxide injection on production of wood cement composites from waste medium density fiberboard (MDF)," *Waste Management*, vol. 26, pp. 509–515, 2006.
- [42] G. Tonoli, H. Savastano, E. Fuente, C. Negro, A. Blanco, and F. R. Lahr, "Eucalyptus pulp fibres as alternative reinforcement to engineered cement-based composites," *Industrial crops and products*, vol. 31, pp. 225-232, 2010.
- [43] M. H. Simatupang and S. A. Handayani, "Fermentation of saw dust from freshly cut rubber wood to improve its cement compatibility," *European Journal of Wood and Wood Products*, vol. 59, pp. 27-28, 2001.
- [44] A. Morandau, M. Thiery, and P. Dangla, "Investigation of the carbonation mechanism of CH and CSH in terms of kinetics, microstructure changes and moisture properties," *Cement and Concrete Research*, vol. 56, pp. 153-170, 2014.
- [45] K.-Y. Jhang, "Nonlinear ultrasonic techniques for nondestructive assessment of micro damage in material: a review," *International journal of precision engineering and manufacturing*, vol. 10, pp. 123-135, 2009.
- [46] J. W. Lencioni and M. G. d. Lima, "Principais fatores intervenientes nas medidas de resistividade elétrica superficial do concreto – Estado-da-Arte," in *VI Congresso Internacional sobre Patologia e Reabilitação de Estruturas, CINPAR*, Córdoba, Argentina, 2010.
- [47] D. A. Whiting and M. A. Nagi, "Electrical resistivity of concrete-a literature review," *Portland Cement Association RCA R&D Serial*, vol. 82, pp. 501-524, 2003.
- [48] K. Hornbostel, C. K. Larsen, and M. R. Geiker, "Relationship between concrete resistivity and corrosion rate—a literature review," *Cement & Concrete Composites*, vol. 39, pp. 60-72, 2013.
- [49] O. Sengul and O. E. Gjorv, "Electrical resistivity measurements for quality control during concrete construction," *Materials Journal*, vol. 105, pp. 541-547, 2008.
- [50] M. Salehi, P. Ghods, and O. B. Isgor, "Numerical investigation of the role of embedded reinforcement mesh on electrical resistivity measurements of concrete using the Wenner probe technique," *Materials and Structures*, pp. 1-16, 2014.

- [51] Y. Kawasaki, T. Wakuda, T. Kobarai, and M. Ohtsu, "Corrosion mechanisms in reinforced concrete by acoustic emission," *Construction and Building Materials*, vol. 48, pp. 1240-1247, 2013.
- [52] R. B. Polder, "Test methods for on site measurement of resistivity of concrete — a RILEM TC-154 technical recommendation," *Construction and Building Materials*, vol. 15, pp. 125-131, 3// 2001.
- [53] C. Andrade and R. d'Andrea, "The use of electrical resistivity as a NDT for the specification of concrete durability," in *Proceedings of the 6th International Conference on Concrete under Severe Conditions-Environment and Loading, CONSEC'10, 7-9 June, Merida, Yucatan*, 2010.
- [54] X. Wei and Z. Li, "Early hydration process of Portland cement paste by electrical measurement," *Journal of materials in civil engineering*, vol. 18, pp. 99-105, 2006.
- [55] R. Rajamma, L. Senff, M. Ribeiro, J. Labrincha, R. Ball, G. Allen, *et al.*, "Biomass fly ash effect on fresh and hardened state properties of cement based materials," *Composites Part B: Engineering*, vol. 77, pp. 1-9, 2015.
- [56] T. Yılmaz, B. Ercikdi, K. Karaman, and G. Külekçi, "Assessment of strength properties of cemented paste backfill by ultrasonic pulse velocity test," *Ultrasonics*, vol. 54, pp. 1386-1394, 2014.
- [57] Y. Zhang, W. Zhang, W. She, L. Ma, and W. Zhu, "Ultrasound monitoring of setting and hardening process of ultra-high performance cementitious materials," *NDT & E International*, vol. 47, pp. 177-184, 4// 2012.
- [58] J. Berriman, P. Purnell, D. Hutchins, and A. Neild, "Humidity and aggregate content correction factors for air-coupled ultrasonic evaluation of concrete," *Ultrasonics*, vol. 43, pp. 211-217, 2005.
- [59] D. Breyse, "Nondestructive evaluation of concrete strength: an historical review and a new perspective by combining NDT methods," *Construction and Building Materials*, vol. 33, pp. 139-163, 2012.
- [60] S. Popovics, "Analysis of the concrete strength versus ultrasonic pulse velocity relationship," *Materials Evaluation*, vol. 59, pp. 123-130, 2001.
- [61] M. Hernandez, J. Anaya, L. Ullate, M. Cegarra, and T. Sanchez, "Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound," *Cement and concrete research*, vol. 36, pp. 617-624, 2006.

- [62] F. Benmeddour, G. Villain, O. Abraham, and M. Choinska, "Development of an ultrasonic experimental device to characterise concrete for structural repair," *Construction and Building Materials*, vol. 37, pp. 934-942, 2012.
- [63] A. L. Beraldo and F. d. F. Vieira, "Ensaio não destrutivo (END) aplicado à argamassa com adição de fibra de sisal," in *Congresso Panamericano de ensaios não destrutivos-PANNDT*, Rio de Janeiro, Brasil, 2003, pp. 1-8.
- [64] V. M. Malhotra and N. J. Carino, *Handbook on Nondestructive Testing of Concrete* Second Edition
ed. ASTM International Standards Worldwide, New York, 2004.
- [65] A. N. 11578/1997, "Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland composto - Especificação," Rio de Janeiro, Brasil.
- [66] Votorantim. (2015). *Produtos-Cimento-Especificações-CP II-Z-32*. Available: <http://www.votorantimcimentos.com.br>
- [67] A. C33/C33M, "American Society for Testing and Materials: Standard Specification for Concrete Aggregates," 2013.
- [68] C.-F. Chang and J.-W. Chen, "The experimental investigation of concrete carbonation depth," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 1760– 1767, 2006.
- [69] A. N. 7215/1997, "Associação Brasileira de Normas Técnicas. Cimento Portland - Determinação da resistência à compressão," Rio de Janeiro, Brasil.
- [70] G. H. D. Tonoli, U. P. R. Filho, H. S. Jr., J. Bras, M. N. Belgacem, and F. A. R. Lahr, "Cellulose modified fibres in cement based composites," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 40, pp. 2046–2053, 2009.
- [71] A. N. 9778/2009, "Associação Brasileira de Normas Técnicas. Argamassa e concreto endurecidos - Determinação da absorção de água, índice de vazios e massa específica," Rio de Janeiro, Brasil.
- [72] P. Ghosh and Q. Tran, "Influence of parameters on surface resistivity of concrete," *Cement & Concrete Composites*, vol. 62, pp. 134–145, 2015.
- [73] L. Segal, J. J. Creely, A. E. M. Jr, and C. M. Conrad, "An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer," *Textile Research Journal*, vol. 29, pp. 786-794, 1959.
- [74] P. H. R. Borges, J. O. Costa, N. B. Milestone, C. J. Lynsdale, and R. E. Streatfield, "Carbonation of CH and C–S–H in composite cement pastes

- containing high amounts of BFS," *Cement and Concrete Research*, vol. 40, pp. 284-292, 2010.
- [75] R. Narendar and K. P. Dasan, "Chemical treatments of coir pith: Morphology, chemical composition, thermal and water retention behavior," *Composites Part B-Engineering*, vol. 56, pp. 770-779, 2014.
- [76] J. S. Macedo, L. Otubo, O. P. Ferreira, I. d. F. t. Gimenez, I. O. Mazali, and L. S. Barreto, "Biomorphic activated porous carbons with complex microstructures from lignocellulosic residues," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 107, pp. 276-285, 2008.
- [77] O. Coussy and P. J. Monteiro, "Poroelastic model for concrete exposed to freezing temperatures," *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 40-48, 2008.
- [78] G. A. M. Brasileiro, "Produção, caracterização e avaliação da durabilidade de compósitos cimentos com partículas de pó de coco," Doutorado Departamento de Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão , Brasil., 2013.
- [79] G. Kakali, S. Tsivilis, E. Aggeli, and M. Bati, "Hydration products of C3A, C3S and Portland cement in the presence of CaCO_3 ," *Cement and Concrete Research*, vol. 30, pp. 1073-1077, 2000.
- [80] M. Le Troedec, D. Sedan, C. Peyratout, J. P. Bonnet, A. Smith, R. Guinebreiere, *et al.*, "Influence of various chemical treatments on the composition and structure of hemp fibres," *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, vol. 39, pp. 514-522, 2008.
- [81] L. M. del Río, A. Jiménez, M. Jiménez, M. M. Rufo, J. M. Paniagua, and F. López, "Characterization of Cement Mortars with Ultrasonic Testing," in *Recent Advances in Multidisciplinary Applied Physics*, A. Méndez-Vilas, Ed., ed Oxford: Elsevier Science Ltd, 2005, pp. 445-449.
- [82] M. G. Hernández, J. J. Anaya, L. G. Ullate, M. Cegarra, and T. Sanchez, "Application of a micromechanical model of three phases to estimating the porosity of mortar by ultrasound," *Cement and Concrete Research*, vol. 36, pp. 617-624, 2006.
- [83] C. H. Carvalho, "Estudos de caso nas aplicações de ensaios não destrutivos na avaliação da resistência mecânica a compressão e detecção de corrosão no concreto armado da construção civil," Tese de doutorado, Departamento de

Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, Sergipe, Brasil, 2014.

- [84] Z.-M. Sbartaï, D. Breysse, M. Larget, and J.-P. Balayssac, "Combining NDT techniques for improved evaluation of concrete properties," *Cement & Concrete Composites*, vol. 34, pp. 725-733, 2012.
- [85] H. F. W. Taylor, C. Famy, and K. L. Scrivener, "Delayed ettringite formation," *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 683-693, 2001.
- [86] S. T. Pham, "Modifications on Microporosity and Physical Properties of Cement Mortar Caused by Carbonation: Comparison of Experimental Methods," *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2013, 2013.

7. ANEXOS

ANEXO I – Resultados da análise de DRX do envelhecimento natural externo e interno e da carbonatação acelerada dos compósitos cimento-pó de coco *in natura* e da pasta de cimento.

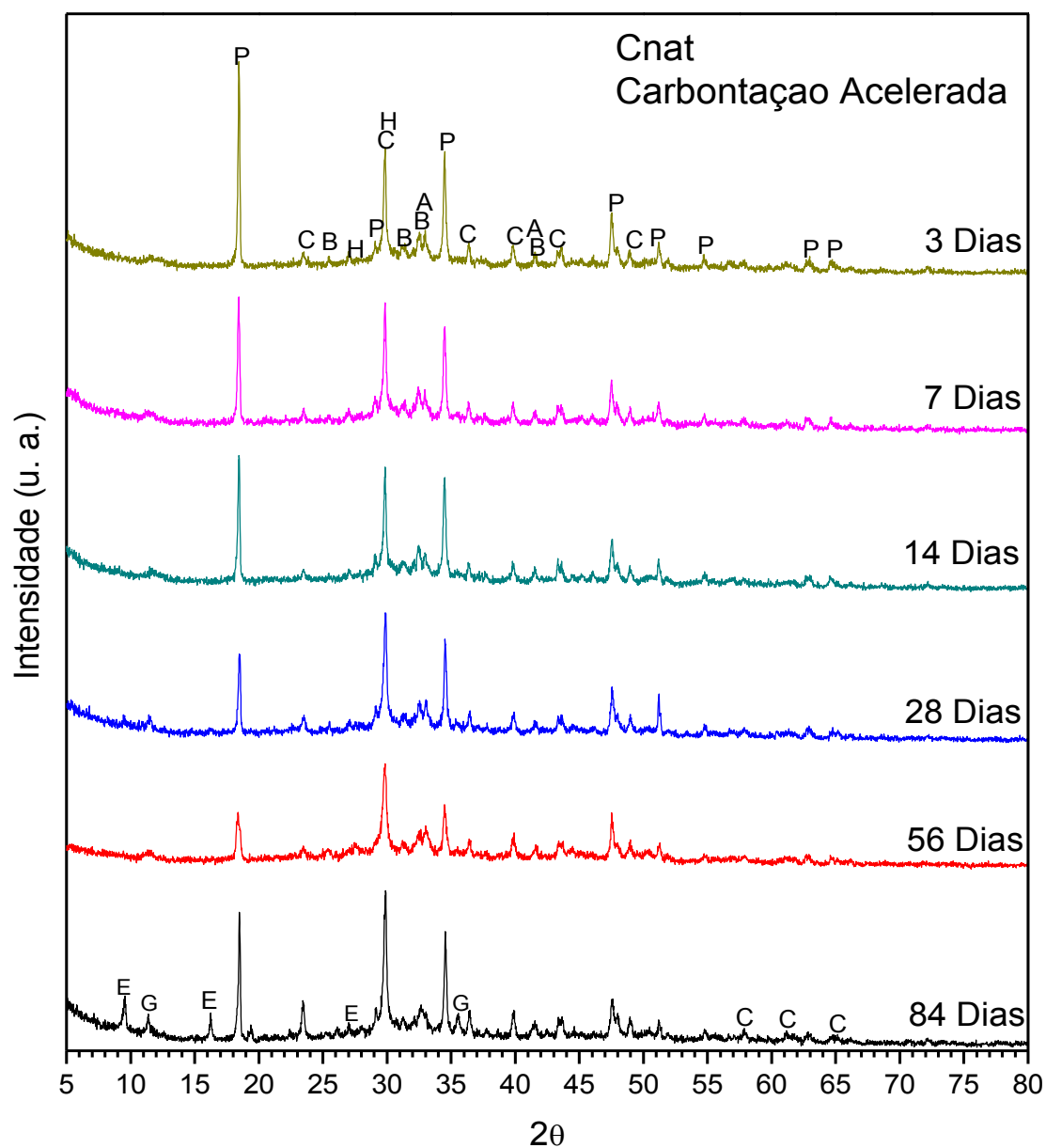


Figura A.1. Difratomogramas de raios X das amostras cimento-pó de coco *in natura* expostas ao carbonatação acelerado, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado ($C-S-H$); P-Portlandita ($Ca(OH)_2$)

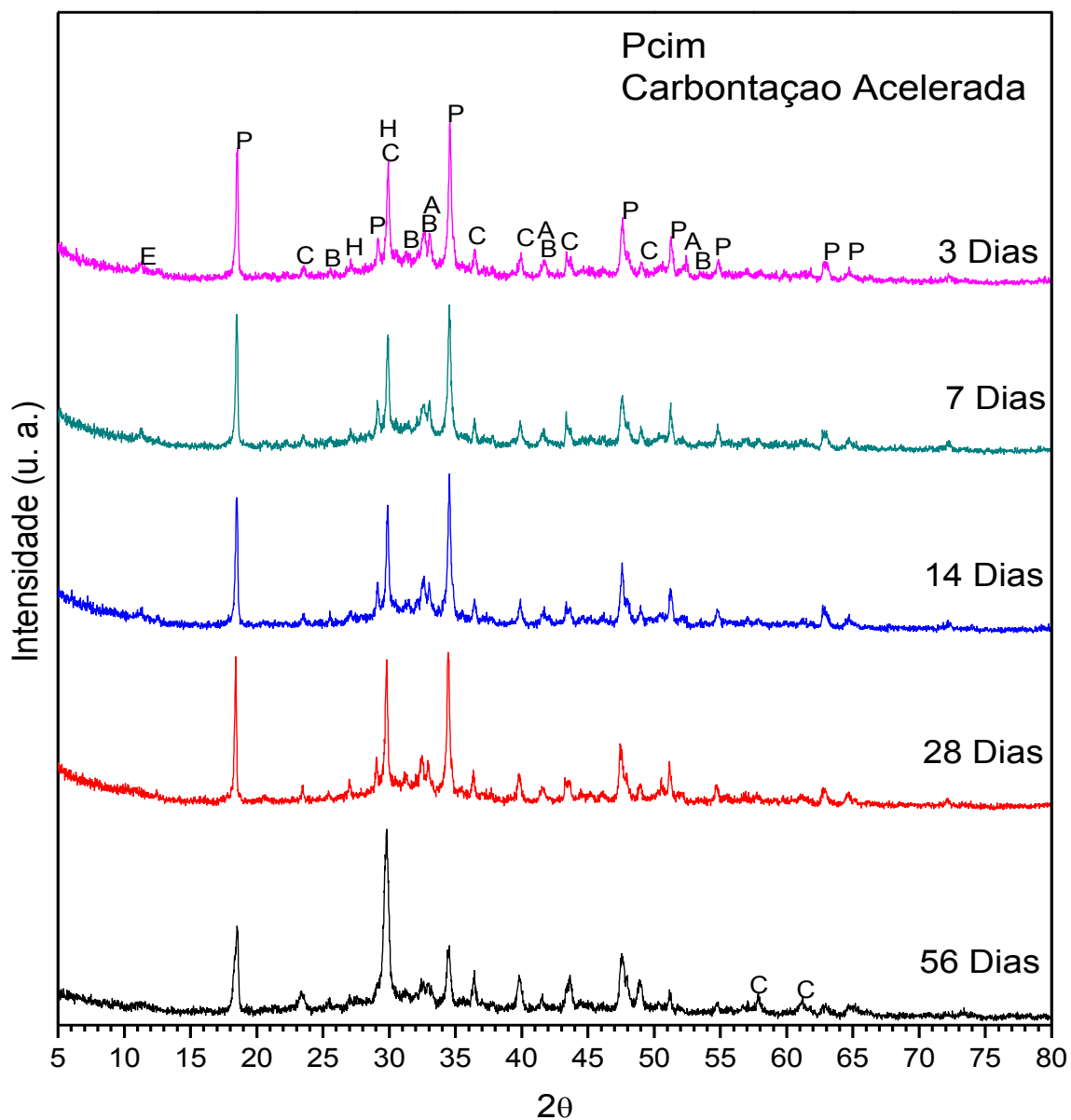


Figura A.2. Difrátogramas de raios X das amostras de pasta de cimento expostas ao carbonatação acelerado, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($Ca(OH)_2$).

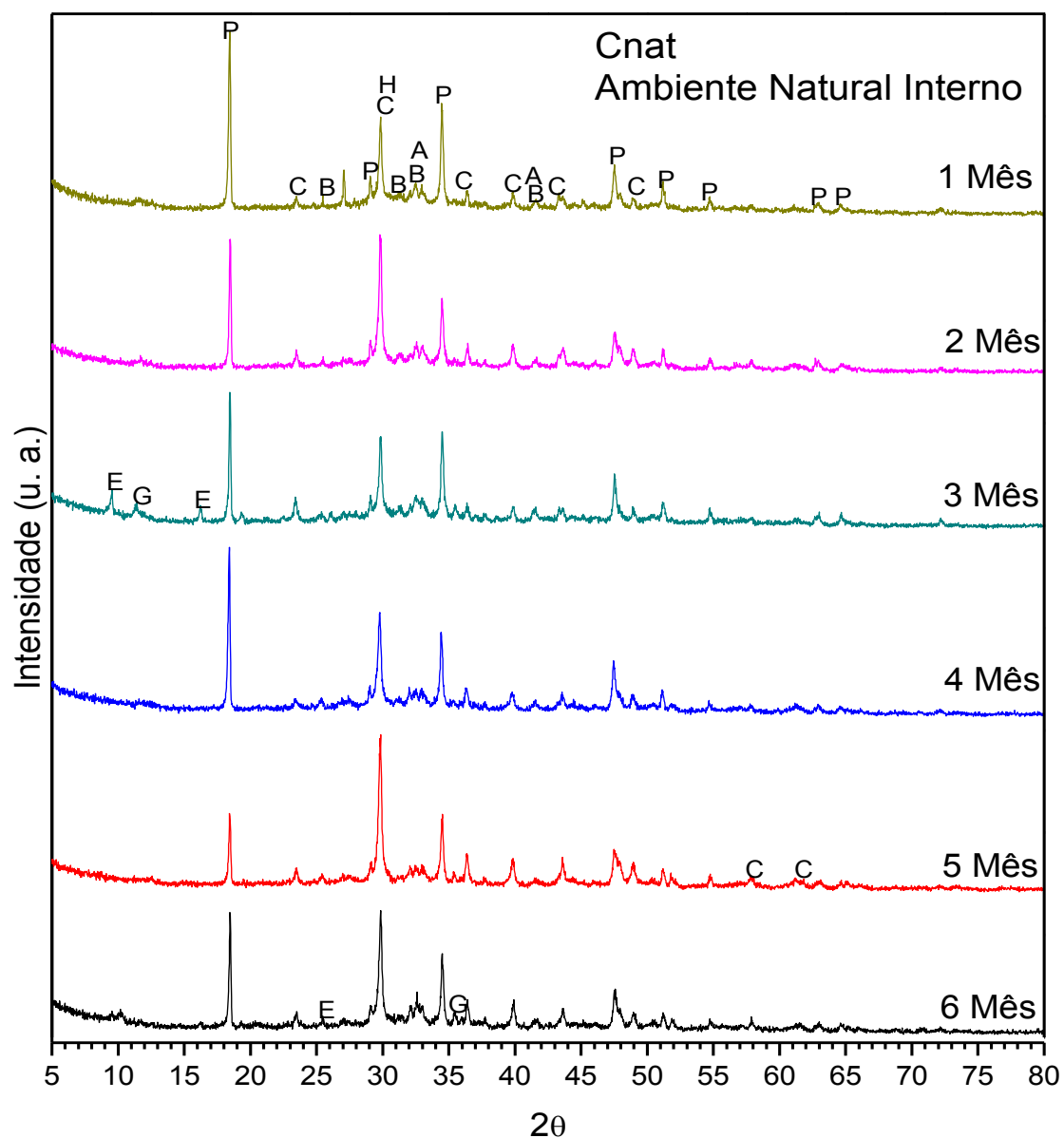


Figura A.3. Difrátogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco *in natura* expostas ao envelhecimento interno, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C- Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P- Portlandita ($Ca(OH)_2$).

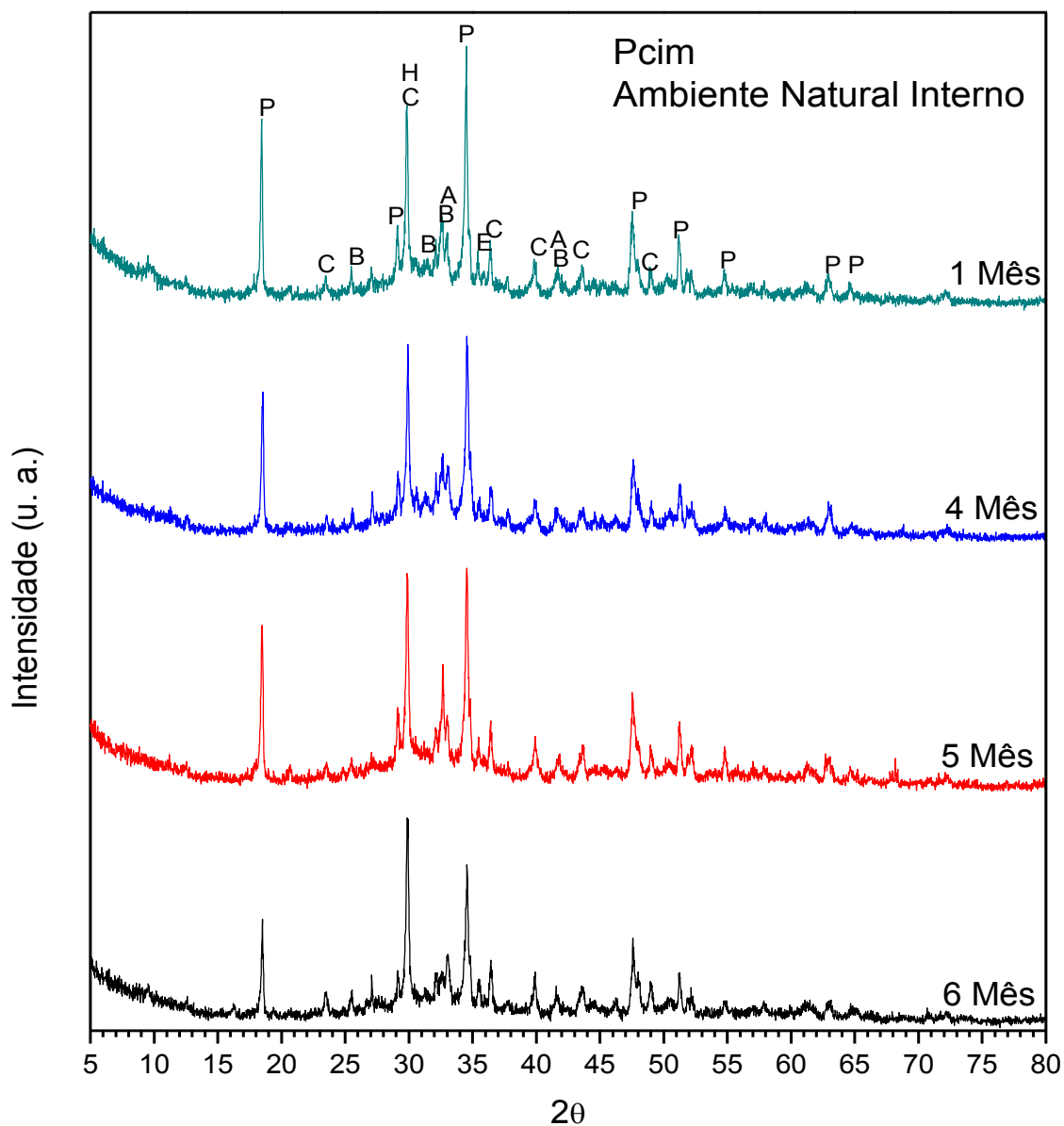


Figura A.4. Difrátogramas de raios X das amostras da pasta de cimento expostas ao envelhecimento interno, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($Ca(OH)_2$).

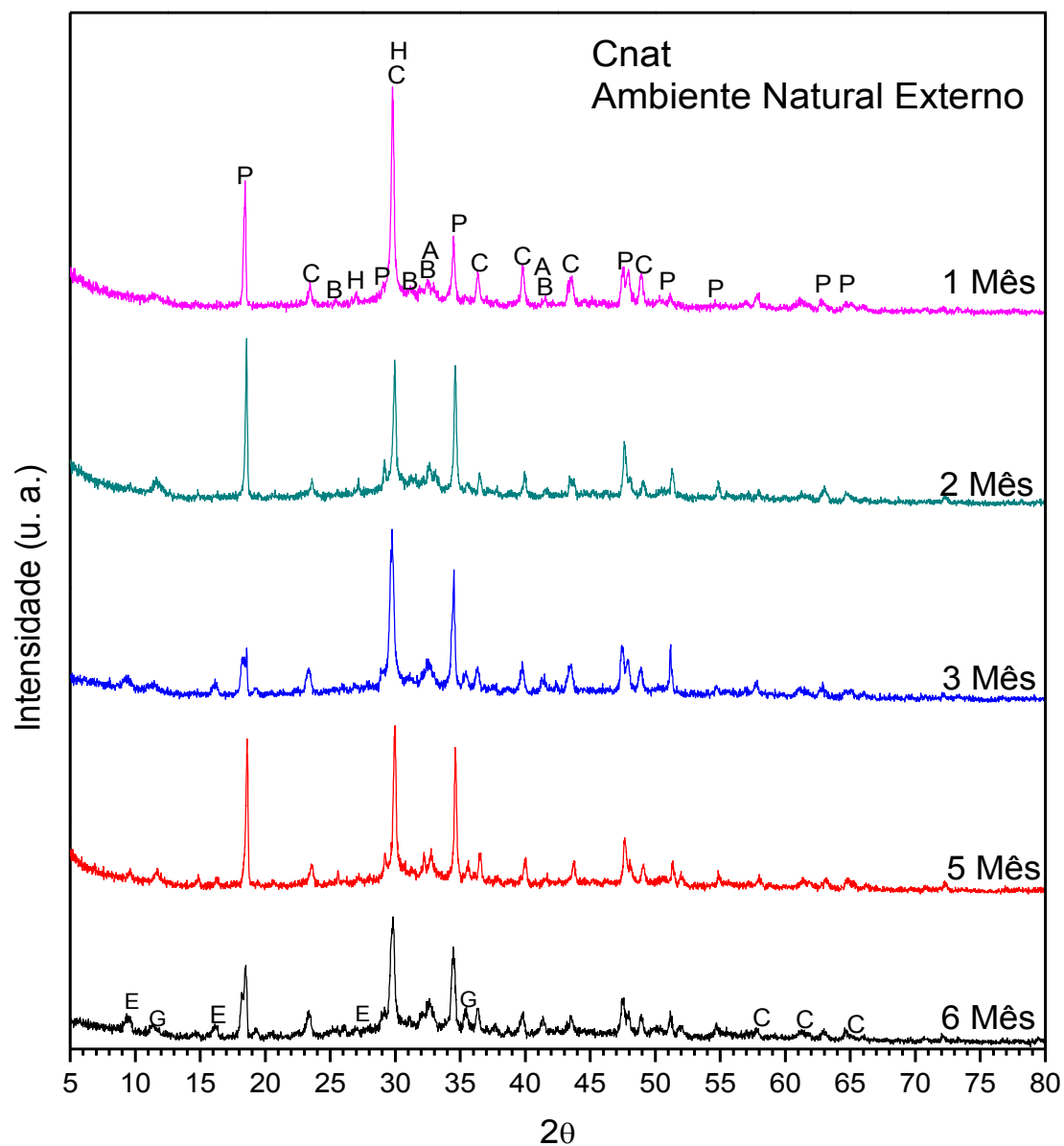


Figura A.5. Difrátogramas de raios X das amostras do compósito cimento-pó de coco *in natura* expostas ao envelhecimento natural externo, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado (C-S-H); P-Portlandita ($Ca(OH)_2$).

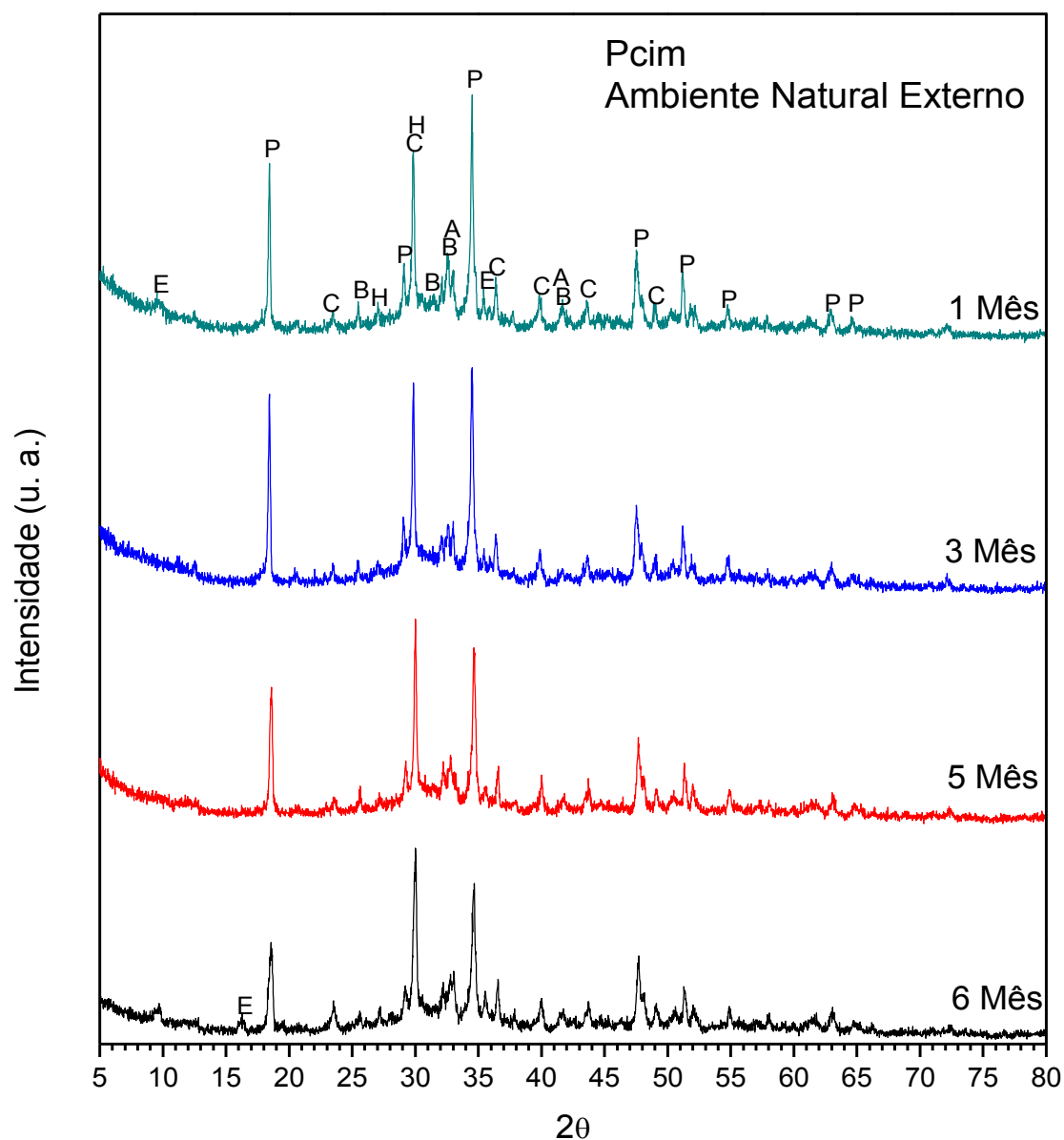


Figura A.6. Difrátogramas de raios X das amostras da pasta de cimento expostas ao envelhecimento natural externo, onde: A-Alita (C_3S); B-Belita (C_2S); C-Calcita ($CaCO_3$); E-Etringita; G-Gesso; H-Silicato de Cálcio Hidratado ($C-S-H$); P-Portlandita ($Ca(OH)_2$).

ANEXO II. Valores de resistividade elétrica para os corpos de prova com pasta de cimento durante a etapa de envelhecimento das amostras.

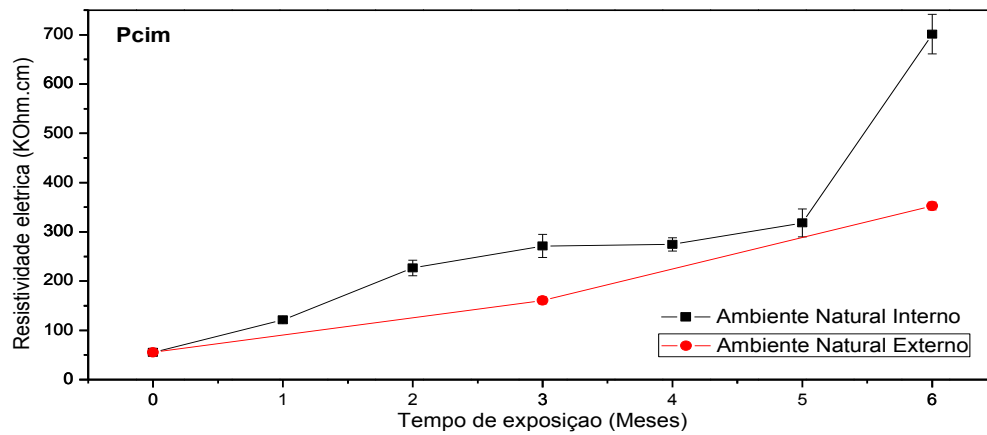
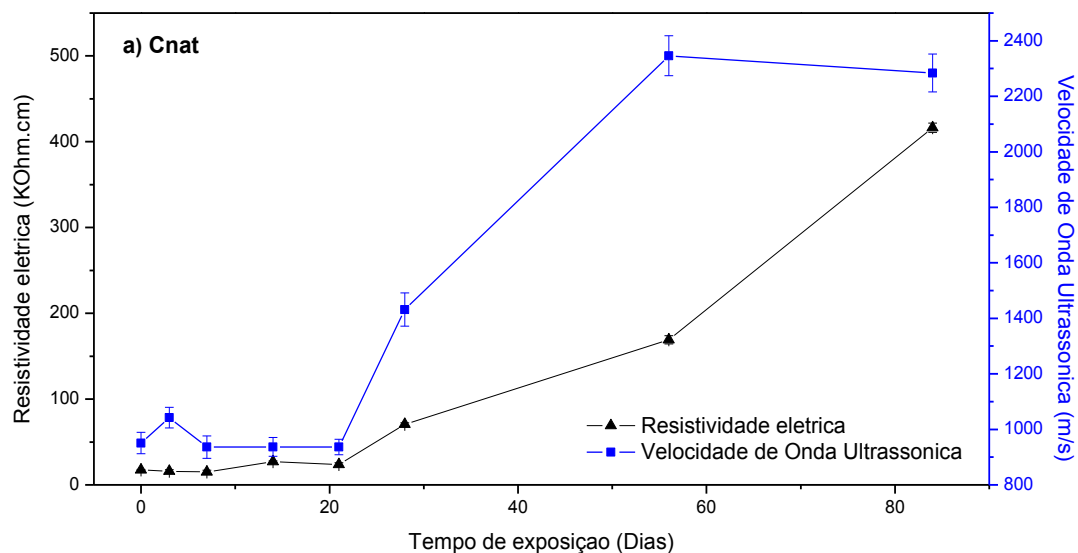


Figura A.7. Comparação entre os resultados de resistividade elétrica após o envelhecimento natural externo e interno em meses para as amostras de pasta de cimento (Pcim).

ANEXO III. Relação das medidas de ultrassom com os resultados de resistividade elétrica para os compósitos cimento-pó de coco, expostos a carbonatação acelerada após 28 dias de cura.



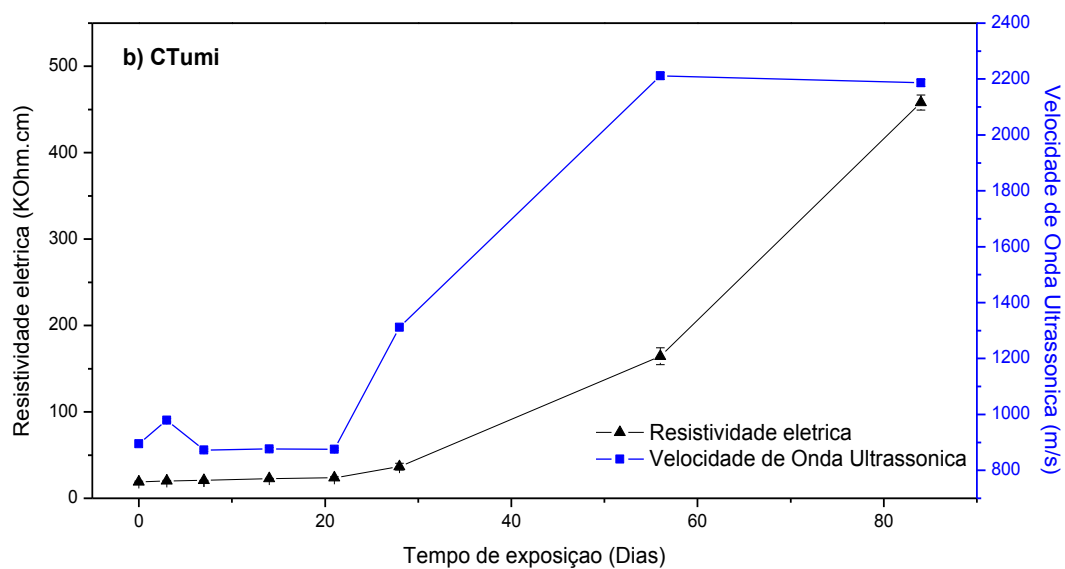


Figura A.8. Correlação entre velocidade de onda ultrassônica e resistividade elétrica dos compósitos cimento-pó de coco, expostos a carbonatação acelerada após 28 dias de cura, a) Cnat compósitos com partículas in natura e b) CTumi compósito com tratamento de Na_2CO_3 e pasta de cimento.